

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par :

ANWAR ELABED

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie - Physique

Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier
Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à
l'acide phosphorique

Soutenue le : 20 juillet 2007

Devant le jury

Président :

Pr. A. Saoiabi

Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat

Examineurs :

Pr. A. El Yahyaoui El Idrissi

Chef du Département de Chimie de la Faculté
des Sciences de Rabat

Pr. M. Hamad

Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat

Pr. A. Laghzizil

Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat

Pr. A. Zeriouh

Chef du Département de la Recherche Scientifique et
technique de l'école Royale Navale - Casablanca

Pr. E. Khamlich

Professeur à l'école Supérieure de technologie de Salé

Pr. H. El Amri

Professeur et Chef du Laboratoire de la Gendarmerie
Royale de Rabat

Pr. L. Belkbir

Ex-Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat

Dédicace

Je dédie ce travail à :

*Mes parents, à qui revient tout le mérite
Pour leurs sacrifices, leur affection et leur amour*

*Mon frère Amine
Pour ses encouragements, son soutien moral et matériel*

*A tous les membres de ma famille
Pour leur bienveillante attention, leurs encouragements, leurs aides
et leur amour*

*A mon ami Said
Pour son hospitalité, ses encouragements et son amitié*

A mon amie Asmae

*A tous mes amis et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour la
réalisation de ce travail*

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire de la Réactivité des Systèmes Solides – Gaz de la Faculté des Sciences de Rabat sous la direction de Messieurs les Professeurs L. Belkbir et M. Hamad en collaboration avec Monsieur le Professeur A. Zeriuoh.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur L. Belkbir pour m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis très reconnaissant pour la confiance qu'il m'a accordée et pour le bienveillant encadrement qu'il m'a apporté. Je le remercie sincèrement pour m'avoir aidé, conseillé, soutenu et encouragé pendant toutes mes années de recherche. Ses qualités humaines et ses compétences scientifiques et techniques ainsi que sa grande expérience universitaire ont été pour moi une source d'inspiration et m'ont été d'une grande aide.

Je voudrais également remercier Monsieur le Professeur M. Hamad, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour avoir accepté de diriger et d'examiner mon travail. Je salue en lui sa minutie et sa diligence. Qu'il trouve ici le témoignage de ma respectueuse gratitude.

Mes sincères sentiments de respect et de reconnaissance s'adressent à Monsieur le Professeur A. Saoiabi pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse. Je le prie de recevoir l'expression de ma grande reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur A. El Yahyaoui El Idrissi, Chef du Département de Chimie de la Faculté des Sciences de Rabat, veuille bien agréer le témoignage de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de bien vouloir participer à mon jury de thèse.

Je tiens absolument à remercier Monsieur le Professeur A. Laghzizil de la Faculté des Sciences de Rabat pour les encouragements qu'il m'a prodigués durant tout mon séjour à la Faculté des Sciences et également pour avoir accepté de faire partie des membres du jury de ma thèse.

Je ne saurais trop exprimer mes profonds sentiments de gratitude et de respect envers Monsieur le professeur A. Zeriuoh, Chef du Département de la Recherche Scientifique et Technique de l'Ecole Royale Navale de Casablanca. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail depuis l'idée jusqu'à la rédaction. Je lui témoigne de son dévouement, sa patience et sa compréhension. Qu'il veuille bien accepter tous mes sentiments de reconnaissance et d'amitié.

Je serais ingrat si je n'exprimais pas ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur E. Khamlich de l'Ecole Supérieure de Technologie de Salé. Je le remercie pour avoir accepté de rapporter ce travail, pour la disponibilité qu'il a manifestée à mon égard, pour le temps qu'il a consacré pour examiner ce mémoire avec soin et finalement pour avoir accepté de faire partie des membres de mon jury de thèse.

Je suis de même très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur H. El Amri, Docteur d'Etat en toxicologie des médicaments et des produits chimiques, Chef du Laboratoire de la Gendarmerie Royale (Rabat). Je lui témoigne le plus profond sentiment de respect et de gratitude pour le temps qu'il a consacré pour rapporter ce travail ; et c'est également pour moi un privilège de le compter parmi les membres de mon jury de thèse.

Les échantillons de bois d'arganier nous ont été fournis avec la bienveillante collaboration de Madame Z. Charrouf, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat. Qu'elle veuille bien accepter tous mes sentiments de gratitude et de respect pour sa disponibilité et également pour son aide précieuse.

L'analyse par spectrométrie UV – Visible a été réalisée grâce à la bienveillante collaboration du Laboratoire de la Chimie Organique Hétérocyclique de la Faculté des Sciences de Rabat dirigé par Monsieur le Professeur E. Essassi. Qu'il veuille bien agréer l'expression de ma profonde gratitude, ainsi que Monsieur R. Bouhfid pour son aide et pour le temps qu'il a consacré pour la réalisation de mes essais.

L'analyse par spectroscopie Infra – Rouge a été réalisée au Laboratoire des Matériaux thermostructuraux de la Faculté des Sciences Ben M'Sik de Casablanca dirigé par Monsieur le Professeur H. Hannache. J'aimerais bien lui exprimer mes sentiments de reconnaissance,

ainsi qu'à Madame N. Al Himidi pour le temps qu'elle a consacré pour la réalisation des mes spectres.

Enfin, je tiens à remercier mes camarades de laboratoire, Monsieur A. Karouite et Monsieur K. Nejjar pour leurs aides et leurs soutiens, sans oublier Monsieur A. Abdelkader, Technicien à la Faculté des Sciences pour ses services et sa disponibilité.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I	
Synthèse bibliographique	
I- POTENTIALITE DE LA FORET	3
II- LA FORET AU MAROC	3
III- CLASSIFICATION ET STRUCTURES DES ARBRES	4
III-1- Classification des arbres.....	5
III-2- Structure extérieure de l'arbre.....	6
III-3- Structure intérieure de l'arbre.....	6
IV- STRUCTURE ET PROPRIETES DU BOIS	7
IV-1- Structure du bois.....	7
IV-2- Propriétés physico-chimiques du bois.....	8
IV-2-1- Propriétés mécaniques du bois.....	8
IV-2-2- Propriétés énergétiques du bois.....	9
V- COMPOSITION CHIMIQUE ET CONSTITUANTS DU BOIS	9
V-1- Composition chimique du bois.....	9
V-2- constituants du bois.....	10
V-2-1- Les substances non saccharidiques du bois.....	11
V-2-1-1- Les extractibles simples.....	11
V-2-1-2- Les tannins.....	12
V-2-1-3- Les lignines.....	13
V-2-2- Les substances saccharidiques.....	17
V-2-2-1- Les pectines.....	17
V-2-2-2- Les hémicelluloses.....	18
V-2-2-3- La cellulose.....	19

V-2-3- Les cendres.....	23
VI- TRANSFORMATION DE LA BIOMASSE.....	23
VI-1- Transformation par voies biochimiques.....	24
VI-1-1- Fermentation méthanique.....	24
VI-1-2- Hydrolyses chimiques et enzymatiques.....	24
VI-2- Transformation par voies thermochimiques.....	25
VI-2-1- Combustion du bois.....	25
VI-2-2- Liquéfaction du bois.....	26
VI-2-2-1- Liquéfaction directe.....	27
VI-2-2-2- Liquéfaction indirecte.....	27
VI-2-3- Gazéification du bois.....	28
VI-2-4- Pyrolyse du bois.....	31
VI-2-4-1- Pyrolyse lente du bois.....	32
VI-2-4-2- Pyrolyse rapide du bois.....	32
VII- LE PHENOMENE D'ADSORPTION.....	34
VII-1- Définition de l'adsorption.....	34
VII-2- Importance de l'adsorption.....	34
VII-3- Modes d'adsorption.....	34
VII-3-1- Adsorption physique.....	35
VII-3-2- Adsorption chimique.....	35
VII-4- Désorption.....	36
VII-5- Modèles d'adsorption.....	36
VIII- CHARBON ACTIF.....	38
VIII-1- Aspect historique.....	38
VIII-2- Application du charbon actif.....	39
VIII-2-1- En milieu aqueux.....	39
VIII-2-2- En milieu gazeux.....	39
VIII-3- Préparation du charbon actif.....	40
VIII-4- Conditions d'activation.....	41
VIII-5- Nature chimique de la surface d'un charbon actif.....	41
VIII-5-1- Peroxydation.....	42

VIII-5-2- Oxydation.....	42
VIII-6- Propriétés et caractéristiques du charbon actif.....	42
CONCLUSION.....	45
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	46

Chapitre II

Matière première et appareillage

I- MATIERE PREMIERE.....	53
I-1- Généralités sur l'arganier.....	53
I-2- Aspect Historique.....	56
I-3- Utilisation de l'arganier.....	58
I-4- Rôle social et économique de l'arganier.....	58
I-5- Rôle écologique de l'arganier.....	59
I-6 Situation juridique.....	59
I-7- Répartition géographique.....	60
I-8- Botanique de l'arganier.....	61
I-9- Matériau étudié.....	62
II- TECHNIQUE D'ANALYSE.....	62
II-1- Thermogravimétrie.....	62
II-1-1- Dispositif expérimental.....	62
II-1-2- La balance.....	64
II-1-3- Le four.....	64
II-1-4- La chambre de réaction.....	64
II-1-5- La nacelle porte échantillon.....	64
II-1-6- Le courant gazeux.....	65
II-1-7- Mesure et contrôle de la température.....	65
II-1-8- Mesure de perte de poids.....	66
II-2- Analyse calorimétrique différentielle.....	66

II-2-1- Principe.....	67
II-2-2- Appareillage.....	67
II-3- Spectrophotométrie UV-visible et infra rouge.....	68
II-3-1- Loi de Beer Lambert.....	69
II-4- Microscopie électronique à balayage.....	69
CONCLUSION.....	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	71

Chapitre III

Réactivité thermique du bois d'arganier

I- EFFETS DES FACTEURS EXPERIMENTAUX.....	73
I-1- Effet du taux d'humidité dans l'échantillon.....	73
I-2- Effet de la masse de l'échantillon.....	75
I-3- Effet de la granulométrie.....	77
I-4- Effet du débit du gaz vecteur.....	77
I-5- Effet de la vitesse de chauffe.....	79
II- PYROLYSE DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE....	83
II-1- Pyrolyse du xylane.....	83
II-2- Pyrolyse de la cellulose.....	84
II-3- Pyrolyse de la lignine.....	85
III- PYROLYSE DU BOIS D'ARGANIER.....	87
IV- PROPORTION DES CONSTITUANTS DU BOIS DANS L'ARGANIER...	91
V- PYROLYSE DU BOIS D'ARGANIER ET DES CONSTITUANTS DU BOIS IMPREGNES AVEC H₃PO₄	93
V-1- Pyrolyse des constituants du bois imprégnés avec H ₃ PO ₄	94
V-1-1- Pyrolyse de la cellulose imprégnée avec H ₃ PO ₄	94
V-1-2- Pyrolyse du xylane imprégné avec H ₃ PO ₄	95

V-1-3- Pyrolyse de la lignine imprégnée avec H_3PO_4	96
V-2- Pyrolyse du bois d'arganier imprégné avec H_3PO_4	97
V-3- Effet de la concentration en H_3PO_4 sur la pyrolyse du bois d'arganier....	99
VI- COMPORTEMENT THERMIQUE DU BOIS D'ARGANIER SOUS	
DIFFERENTES ATMOSPHERES.....	104
VI-1- Comportement thermique du bois d'arganier sous hydrogène.....	105
VI-2- Comportement thermique du bois d'arganier sous oxygène.....	106
VI-3- Comportement thermique du bois d'arganier sous dioxyde de carbone..	106
CONCLUSION.....	107
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	108

Chapitre IV

Cinétique de dégradation thermique du bois d'arganier

I- EXPRESSION CINETIQUE.....	111
II- MODELISATIONS MATHEMATIQUES.....	113
II-1- Méthode de Kissinger.....	114
II-2- Méthode de Friedman.....	114
II-3- Méthode de Flynn-Wall-Ozawa.....	114
II-4- Méthode de Coats-Redfern.....	115
II-5- Méthode de Phadnis-Deshpande.....	116
III- RESULTATS.....	117
III-1 Cinétique de la pyrolyse du bois d'arganier.....	117
III-1-1- Calcul des énergies d'activation.....	117
III-1-2- Détermination du mécanisme cinétique de la pyrolyse du bois d'arganier.....	121
III-2- Cinétique de la combustion du bois d'arganier.....	127

CONCLUSION.....	129
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	130

Chapitre V

Préparation et caractérisation du charbon actif du bois d'arganier

I- PREPARATION DU CHARBON ACTIF DU BOIS D'ARGANIER.....	131
I-1- Préparation du charbon brut du bois d'arganier.....	131
I-2- Effet de H ₃ PO ₄ sur la pyrolyse du charbon brut du bois d'arganier.....	131
I-3- Activation du charbon brut du bois d'arganier par l'acide phosphorique..	133
I-4- Dispositif expérimental et protocole d'activation.....	133
I-5- Effet des conditions d'activation.....	134
I-5-1- Effet de la température d'activation.....	134
I-5-2- Effet de la durée d'activation (temps de séjour).....	135
I-5-3- Effet de la quantité d'acide phosphorique.....	137
II- CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF.....	138
II-1- Analyse par microscopie électronique à balayage.....	138
II-2- Analyse des Rayons-X Dispersif en Energie (EDX).....	140
II-3- Analyse par spectroscopie Infrarouge.....	141
III- CINETIQUE D'ADSORPTION.....	144
III-1- Adsorption du bleu de méthylène.....	144
III-2- Effet du temps de contact.....	145
III-3- Application des modèles cinétiques d'adsorption.....	145
IV- EVALUATION DES PERFORMANCES DU CHARBON ACTIF ELABORE	149
IV-1- Isotherme d'adsorption.....	149
IV-1-1- Isotherme de Langmuir.....	149
IV-1-2- Isotherme de Freundlich.....	151
IV-1-3- Equation d'Elovich.....	151
IV-2- Résultats.....	153

CONCLUSION.....	166
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	167
CONCLUSION GENERALE.....	169
ANNEXES.....	172

Introduction générale

Introduction

Le Maroc dispose d'une grande surface forestière qui lui assure une importante production annuelle de biomasse qui sert à différentes fins (bois d'œuvre, bois de feu, production de charbon de feu, production de pâte à papier etc...)

Le bois est un matériau naturel très complexe ; il renferme en lui une grande quantité d'énergie. Néanmoins, son exploitation dans le monde en général et au Maroc en particulier est encore très mal organisée. Dans ce sens, les recherches sur la valorisation de la biomasse sont multiples et sont en croissance continue, et ce, afin d'optimiser son exploitation ainsi que celle de ses déchets.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude des conversions thermiques de la biomasse pour en tirer des produits plus valorisants comme des combustibles susceptibles de substituer le pétrole en cas de crise.

Par ailleurs, la pollution des eaux commence à prendre des dimensions inquiétantes. Et l'élaboration de nouvelles techniques de purification de l'eau fait l'objet de plusieurs recherches. Parmi les techniques de traitement des eaux les plus importantes, on rencontre l'utilisation des matériaux adsorbants qui font l'objet de nombreuses recherches pour améliorer leurs performances et leurs sélectivités.

Le charbon actif comme matériau adsorbant est largement utilisé dans l'industrie pour l'élimination des matières indésirables, et ce, aussi bien en milieu liquide qu'en milieu gazeux. Ce matériau est sollicité pour différentes fins, en l'occurrence, la décoloration, la désodorisation, l'élimination des métaux lourds, l'élimination des matières organiques etc...

Dans le présent travail, nous nous sommes consacrés à l'étude de la réactivité thermique du bois d'arganier ainsi qu'à la cinétique de sa décomposition thermique, et par la suite, à l'élaboration du charbon actif préparé à partir du charbon du bois d'arganier par activation chimique à l'acide phosphorique.

Notre étude est divisée en cinq chapitres qui sont développés comme suit :

- le premier chapitre est une synthèse bibliographique décrivant la réactivité thermique du bois d'une part et le phénomène d'adsorption sur charbon actif d'autre part.
- Le second chapitre décrit la provenance du matériau de base pour la réalisation de cette étude (l'arbre d'arganier) et ses caractéristiques ainsi qu'une présentation des dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude du comportement thermique du bois d'arganier et des principaux constituants de la matière lignocellulosique en régime dynamique.
- Le quatrième chapitre traite de la cinétique de la dégradation thermique du bois d'arganier sous atmosphère inerte et oxydante.
- Enfin, le cinquième chapitre est consacré à l'optimisation des conditions opératoires pour la préparation du charbon actif du bois d'arganier par la méthode chimique utilisant l'acide phosphorique, ainsi qu'à la caractérisation du charbon actif élaboré et l'évaluation de ses performances à éliminer les matières indésirables en milieu liquide.

A la fin de ce mémoire, nous avons largement explicité une conclusion générale où nous avons récapitulé les principaux résultats de notre travail.

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique

I- POTENTIALITE DE LA FORET [1]

Quotidiennement, le soleil nous envoie une très importante quantité d'énergie sous forme de rayonnement. Plusieurs recherches sont focalisées pour capter, concentrer, stocker, et transporter cette énergie. Grâce à la photosynthèse, la forêt produit une matière première naturelle renouvelable. En effet, le bois représente une source d'énergie inépuisable, à condition que la consommation ne dépasse pas la production.

L'ensemble des forêts fournit à la consommation mondiale deux milliards et demi de m³ de bois par an, pour une surface forestière mondiale de 43 millions de km² ; ce qui donne un rendement moyen de 0,6 m³ de bois par an et par hectare. Et vu que les deux tiers de ces forêts sont totalement inexploités ou jusqu'à nos jours inaccessibles, la production du bois est donc largement supérieure à la consommation.

II- LA FORET AU MAROC

Le Maroc dispose d'une surface forestière très importante (plus de 8,5 millions d'hectares qui représente 0,2% de la superficie forestière mondiale). Les forêts marocaines sont très riches en différentes essences qui sont réparties dans les différentes régions du Maroc comme c'est décrit dans le tableau suivant:

Tableau 1 : Distribution forestière au Maroc [2]

Essences	Superficie (ha)	Les trois premières régions représentatives
Cèdre	133.604	Khénifra, Ifrane, Taza
Chêne vert	1.414.528	Khénifra, Azilal, Taza
Chêne liège	367.701	Chefchaouen, Khémisset, Larache
Thuya	565.720	Essaouira, Oujda, Agadir
Arganier	871.210	Taroudant, Agadir, Tiznit
Pins	82.089	Taza, Azilal, Béni Mellal
Genévriers	243.248	Marrakech, Taza, Taroudant
Alfa	3.318.259	Figuig, Boulmen, Oujda
Autres	1.541.837	Oued Edahab, Tétouan, Larache
Total	8.538.196	

Ces forêts représentent une source de richesse pour le Maroc. En effet, les produits de forêt (bois, liège...) peuvent servir pour diverses applications et différentes industries telles les pâturages, la production du bois de feu [3], du charbon de bois, la menuiserie, la production de pâte à papier [4] etc... (voir tableau 2).

Tableau 2 : Exploitation forestière au Maroc [2]

Production	Unités	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Bois d'œuvre	1000 m ³	192	232	288	65	234	176	219
Bois d'industrie	1000 m ³	459	344	337	65	381	394	408
Bois de feu	1000 stères	863	909	876	533	823	921	776
Liège de reproduction	1000 stères	67	32	106	116	109	98	100
Liège mâle	1000 stères	59	12	53	32	33	25	19
Liège de coupe	1000 stères	21	109	23	4	9	13	8
Ecorce de tanin	Tonne	-	-	3000	1	3547	2273	3459
Caroube	Tonne	465	1242	532	812	1150	1739	1173
Lichen	Tonne	1865	75	80	12	640	120	-
Myrte	Tonne	-	-	30	-	-	-	-
Romarin	Tonne	16	4	18	-	225	4090	12240
Thym	Tonne	1425	-	-	12	-	-	-
Souche de bruyère	Tonne	172	426	-	402	85	80	63
Alfa	Tonne	-	400	-	-	-	-	-
Doum	Tonne	-	-	100	-	-	-	-
Cistes	Tonne	-	-	-	-	50	-	-

III- CLASSIFICATION ET STRUCTURES DES ARBRES

Il est très important de bien connaître les différentes essences du bois, leur répartition géographique ainsi que leurs usages. Pour cela, il est donc nécessaire de connaître la classification et les caractéristiques des arbres afin de bien maîtriser la technologie du travail du bois et de sa transformation.

III-1- CLASSIFICATION DES ARBRES

Les arbres ou les spermatophytes sont des plantes ligneuses qui se subdivisent en deux grandes familles: les endogènes et les exogènes. Les arbres endogènes sont des arbres qui croissent vers l'intérieur dans un tronc creux comme le bambou, le yucca et le palmier. Et c'est pour cela qu'ils n'ont pas de grande valeur commerciale. Les arbres exogènes quant à eux croissent vers l'extérieur en formant des cercles d'accroissement annuels dans le tronc et les branches. Ces cercles servent ainsi à la détermination de l'âge des arbres (figure 1). Lorsque l'arbre est planté dans un milieu climatique favorable où il y a abondance d'eau et de matières nutritives, il est évident que l'arbre pousse très vite et par conséquent donne des cercles d'accroissement très larges. Par contre, ces cercles sont plus étroits dans le cas contraire (sécheresse, carence en matières nutritives...) [5].



Figure 1 : Coupe transversale d'un tronc d'arbre montrant les cercles d'accroissement [5]

Les arbres exogènes produisent un bois d'une valeur commerciale très appréciable et se subdivisent en deux classes: les angiospermes et les gymnospermes. Les angiospermes sont généralement des arbres à bois dur, dits caducs (c'est-à-dire qui perdent leurs feuilles). Aussi, ces arbres produisent souvent des fruits [6]. La famille des gymnospermes comporte généralement des arbres à bois mou appelés aussi arbres résineux ; mais ce n'est pas toujours le cas puisqu'il existe certains gymnospermes à bois plus dur que certains angiospermes. Les feuilles des gymnospermes sont persistantes ; elles sont aciculaires (en forme d'aiguilles) ou squamiformes (en forme d'écailles) [7].

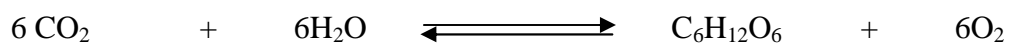
III-2- STRUCTURE EXTERIEURE DE L'ARBRE

L'arbre est constitué principalement de trois parties : les racines, le tronc et la cime connue aussi sous le nom de couronne.

La racine est constituée d'un pivot qui s'enfonce dans le sol. Elle est composée d'innombrables racines superficielles portant des poils radiculaires (radicelles) qui servent à supporter et à ancrer l'arbre dans le sol. Lesdites radicelles sont des cellules vivantes qui puisent l'eau dans la terre, les substances minérales ainsi que l'azote, afin que l'arbre puisse se nourrir et croître [4].

La partie qui a la plus grande valeur commerciale est le tronc. Il supporte la cime et produit le bois le plus utile (le bois de cœur). Le tronc est constitué d'une écorce extérieure qui est la couche protectrice de l'arbre et une écorce intérieure qui transporte aux branches, au bois de cœur et aux racines les matières nutritives tirées des feuilles [8].

Les branches et les feuilles constituent la couronne de l'arbre. C'est dans la couronne et plus précisément dans les feuilles qu'est fabriqué le glucose qui sert de matière première pour toutes les synthèses effectuées à l'intérieur de l'arbre. La synthèse du glucose se fait par la combinaison de l'énergie solaire avec l'eau puisée du sol par les racines et avec le dioxyde de carbone de l'air. Cette réaction chimique se fait grâce au pigment vert des feuilles qu'on appelle la chlorophylle. C'est la photosynthèse qui peut être décrite par la réaction suivante :



La réaction dans le sens inverse correspond à la respiration de la plante.

III-3- STRUCTURE INTERIEURE DE L'ARBRE

A l'aide des enzymes, toutes les cellules vivantes, de la couronne aux racines, produisent de nouvelles cellules. En effet, les enzymes décomposent le sucre qui se mêle aux minéraux et à l'azote et les transforment en amidon, en matière grasse, en huiles et en protéines qui aident à la production de graines, de fruits ou de noix. Une autre partie est convertie en produits qui ont une utilité particulière industrielle tels les résines, la térébenthine

du pin ainsi que le sirop d'érable etc. Une partie du sucre est absorbée directement pour produire l'énergie nécessaire aux bourgeons, au cambium et à l'extrémité des racines.

Le cambium consiste en une mince couche de cellules située entre l'écorce et le bois. C'est là que se produit la croissance en diamètre. Ces cellules forment d'autres cellules qui se divisent en deux parties dont l'une va à l'aubier (xylème) et l'autre à l'écorce intérieure (phloème).

L'aubier contient des cellules nutritives (parenchyme) qui emmagasinent et dirigent les aliments verticalement. Le bois de cœur était d'abord du bois d'aubier qui a vieilli pour devenir inactif.

L'arbre est constitué essentiellement de bois. Ce qui nous amène à étudier ce matériau abondant qui représente une énergie propre et renouvelable.

IV- STRUCTURE ET PROPRIETES DU BOIS [9]

IV-1- STRUCTURE DU BOIS

Le bois est un solide organisé et poreux, il se présente comme étant un assemblage de cellules diverses. L'élément de base dans l'architecture du bois est la fibre dont la longueur varie de un à plusieurs millimètres. On peut schématiser une fibre en coupe en identifiant plusieurs parties comme le montre la figure 2.

- le lumen (L), appelé aussi canal central, a un diamètre qui varie de 15 à 35 μm suivant l'espèce et la saison. Ce canal sert à distribuer la sève. Sa paroi contient des pores qui permettent une circulation latérale.
- La paroi secondaire ($S_1 + S_2 + S_3$), de l'ordre de (1 à 10 μm), est constituée en grande partie de cellulose de bois agrégée en micro fibrilles imbriquées avec de l'hémicellulose et de la lignine.
- La paroi primaire (P), dont l'épaisseur est de 0,1 μm , a une composition voisine de la précédente.
- La lamelle mitoyenne, de 1 à 2 μm , contient beaucoup de lignine. C'est une structure rigide qui constitue un véritable squelette de la fibre et donc du bois.

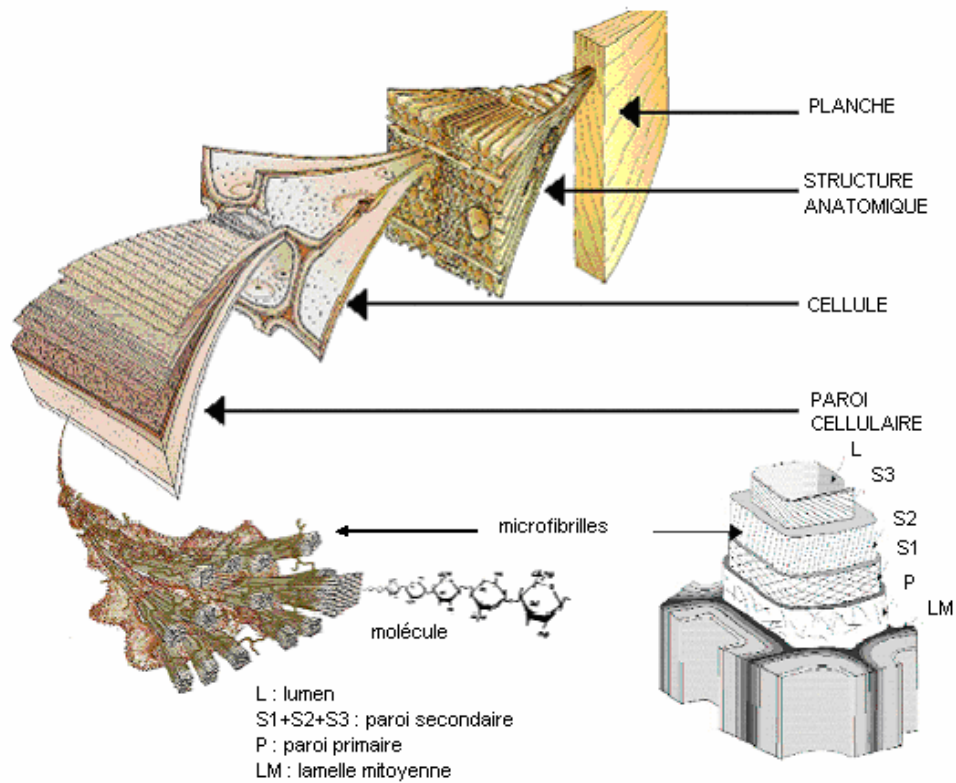


Figure 2 : Structure du bois, observation multi échelle [9]

La structure cellulaire de certains bois leur donne plus de valeur en tant que matériau de construction. Les clous et les vis tiennent mieux dans les bois mous que dans les durs. La peinture ne s'écaille pas comme sur du métal. Isolant naturel, le bois protège contre le froid, la chaleur et le bruit.

IV-2- PROPRIETES PHYSICO - CHIMIQUES DU BOIS

IV-2-1- PROPRIETES MECANIQUES DU BOIS

Le bois est un matériau composite naturel. Sa structure complexe lui donne des propriétés mécaniques très intéressantes. En effet, c'est un matériau très utilisé en construction de bâtiment vu sa grande résistance à la compression. Cette résistance varie selon la direction de ladite compression. Le bois résiste plus selon la direction longitudinale et moins selon la direction radiale et tangentielle.

IV-2-2- PROPRIETES ENERGETIQUES DU BOIS

Le bois est un matériau qui brûle en présence d'oxygène et une source de chaleur. C'est donc un combustible. Il a un pouvoir calorifique inférieur d'environ 4300 kcal/kg pour un bois sec ; ce qui n'est pas négligeable comparé à d'autres combustibles (tableau 3).

Tableau 3 : Pouvoir calorifique inférieur de divers combustibles [10]

Combustible	Pouvoir calorifique (kcal/kg)
Pétrole	10000
Huiles végétales	8000
Charbon	6600
Ethanol	6100
Méthanol	5000
Bois sec	4300 à 4500
Bagasse	3800
Paille	3000
Déchets urbains	1800

Le pouvoir calorifique de la lignine est légèrement supérieur à ceux de la cellulose et des hémicelluloses. Ce qui signifie que les bois riches en lignine tel le sapin ont un pouvoir calorifique légèrement supérieur à celui des bois pauvres en lignine [10].

V- COMPOSITION CHIMIQUE ET CONSTITUANTS DU BOIS

V-1- COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS

Comparé à d'autres combustibles, le bois est relativement pauvre en carbone et très riche en oxygène. Il contient peu de matière minérale (cendres) et presque pas de chlore ni de soufre. La composition centésimale du bois varie d'une espèce à une autre (tableau 4) et dépend du milieu nutritif et climatique où pousse l'arbre [11].

Tableau 4 : Composition centésimale de quelques essences sur base sèche [11]

	NATURE D'ESSENCE				
	Hêtre	Chêne	Bouleau	Tremble	Saule
Carbone %	48,89	50,64	50,61	50,31	51,75
Oxygène %	43,11	41,61	42,04	42,39	41,08
Hydrogène %	6,07	6,23	6,23	6,32	6,19
Azote %	0,93	1,08	1,12	0,98	0,98
Autres %	1	0,44	0,01	0,01	0,01

Nous pouvons donc proposer pour le bois en général, la composition moyenne suivante : 50% en carbone, 6% en hydrogène, 42% en oxygène, et 1% en azote.

Par ailleurs, si nous prenons le carbone pour base, l'analyse centésimale nous permettra d'écrire une formule chimique approchée de type $\text{CH}_{1,5}\text{O}_{0,65}$ et ce, en négligeant l'azote et les cendres, ou encore $\text{C}_6\text{H}_{8,39}\text{O}_{3,54}\text{N}_{0,1}$ pour plus de précision.

V-2- CONSTITUANTS DU BOIS

Le bois, d'une manière générale, peut être divisé en deux grandes familles : les bois durs (hardwood) et les bois tendres (softwood). Cette différence est due essentiellement aux types de cellules dont ils sont formés. Ces différences entraînent une variation de leur composition chimique selon la catégorie du bois étudié. Dans les deux cas, les cellules sont hétérogènes chimiquement parlant et sont élaborées à partir d'une matrice polymérique formée de polysaccharides (principalement de la cellulose et des hémicelluloses) et de lignines. Ces macromolécules ne sont pas distribuées uniformément dans la paroi des cellules du bois et leur concentration relative varie selon la position des cellules dans l'arbre.

Les constituants non structuraux (les extractibles, par exemple), qui représentent une fraction mineure, sont composés majoritairement de substances de bas poids moléculaire et sont présents à l'extérieur des parois cellulaires [12].

La figure 3 indique les différences de composition chimique entre les bois durs et les bois tendres [13].

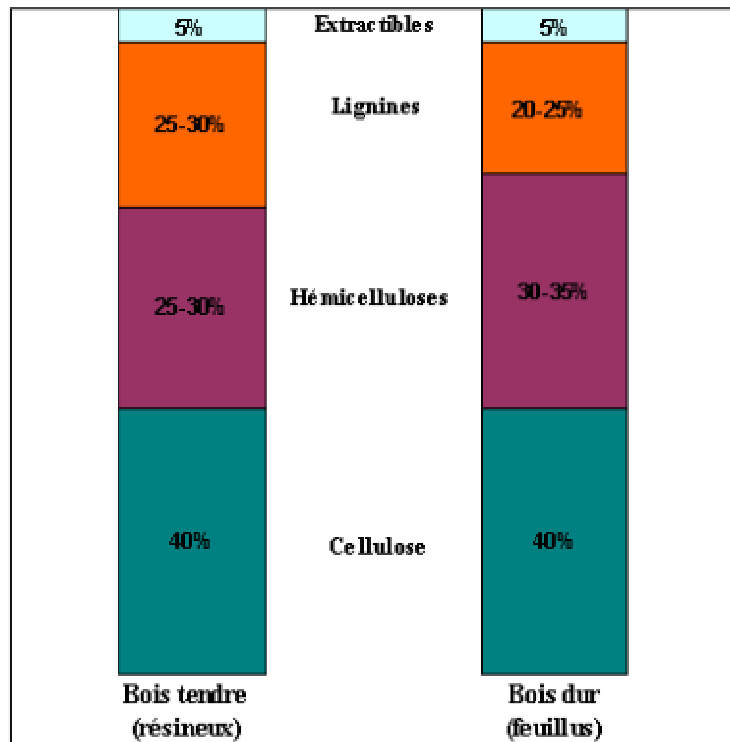


Figure 3 : Comparaison des compositions chimiques des bois durs et tendres [13]

V-2-1- LES SUBSTANCES NON SACCHARIDIQUES DU BOIS

V-2-1-1- LES EXTRACTIBLES SIMPLES

Par définition, les extractibles sont des composés solubles dans des solvants organiques (éther de pétrole, méthanol, acétone, dichlorométhane...) ou dans l'eau. Ce terme d'« extractibles » peut englober les constituants du bois autres que la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Ils comprennent un très large éventail de substances chimiques (plusieurs milliers de composés), la plupart ayant des masses moléculaires faibles. Ces substances peuvent être lipophiles ou hydrophiles et sont considérées comme des composants non structuraux du bois qui représentent environ 2 à 8% de la matière sèche. Le terme « résine » est souvent utilisé pour englober tous les extractibles lipophiles pouvant être extraits à l'aide de solvants organiques non polaires. De manière générale, les composants majeurs des résines des bois résineux sont: des acides gras, leurs esters glycériques et des terpènes (figure 4) [14].

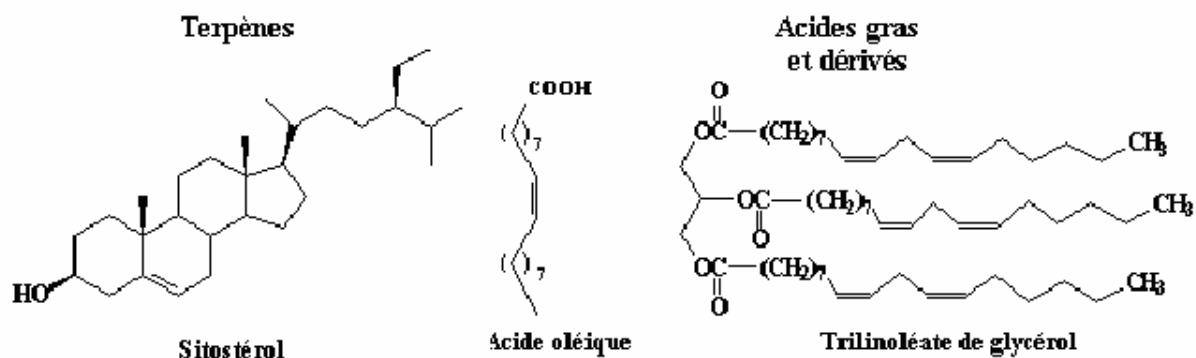


Figure 4 : Exemples d'extractibles majoritaires des bois tendres [14]

V-2-1-2- LES TANNINS

Souvent classés dans les extractibles, les tannins sont des oligomères de poids moléculaire variant entre 1000 et 4000 g/mole selon la source végétale. A l'origine, ces composés colorés étaient utilisés dans l'industrie du tannage du cuir. Ils représentent environ 2 à 5 % de la masse du bois. Ils peuvent être divisés en deux grands groupes : les tannins hydrolysables et les tannins condensés [15].

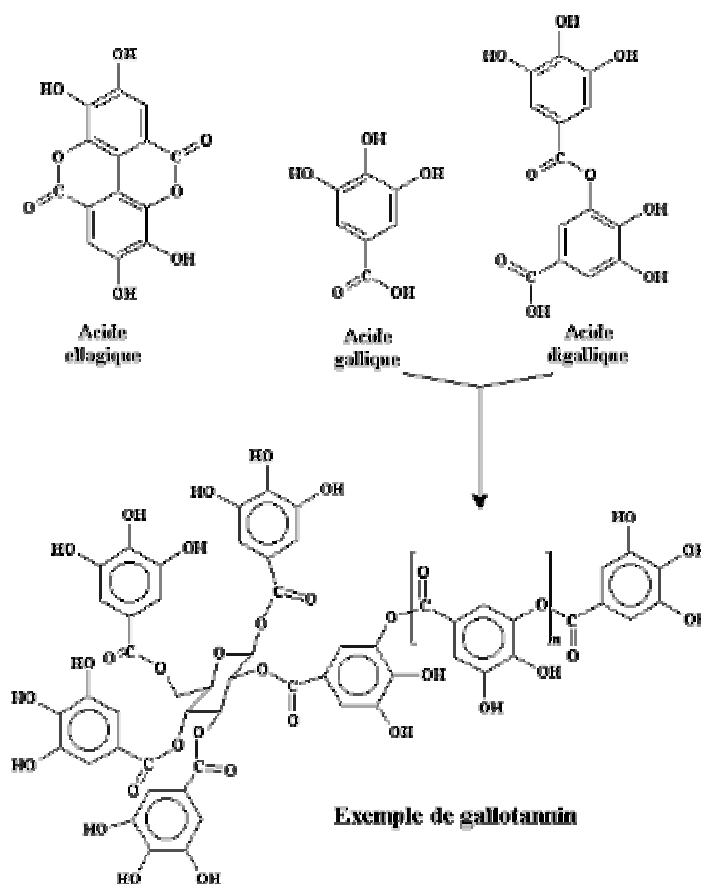


Figure 5 : Unités de base des tannins hydrolysables du Châtaignier [8]

- Les tannins hydrolysables sont un mélange de composés phénoliques simples comme l'acide ellagique et d'esters de glucides, principalement d'acides gallique et digallique (figure 5). Ces esters portent le nom de gallotannins et ont été utilisés comme substrats dans la fabrication des résines phénol - formaldéhyde.
- Les tannins condensés sont constitués d'un monomère appelé flavonoïde pouvant être répété de 2 à 30 fois selon leur origine (figure 6). Ces tannins portent aussi le nom de tannins catéchiques. Ils sont souvent utilisés sur le plan industriel pour la préparation d'adhésifs.

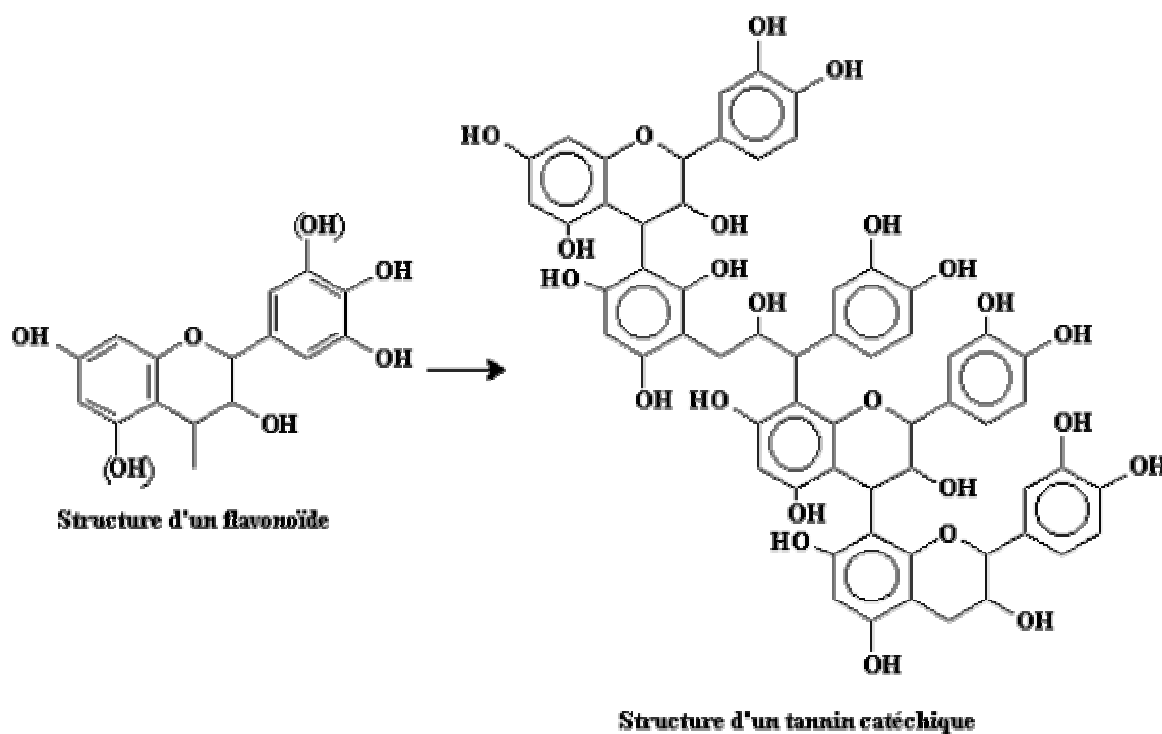


Figure 6 : Unité de base des tannins condensés [8]

V-2-1-3- LES LIGNINES

Les lignines sont des polymères pariétaux qui représentent le deuxième constituant le plus abondant dans le bois. Dans leur état natif (non modifié ou non déstructuré), on parle de protolignines. Elles consistent en l'assemblage d'unités phénylpropanes possédant un atome d'oxygène (groupements hydroxyles ou éthers) en position para et zéro à deux substituants en position ortho de cet oxygène. La figure 7 représente ces différentes unités, qualifiées d'unités C-9 [16]. Les positions 3 et 5 peuvent être O- ou C - substituées.

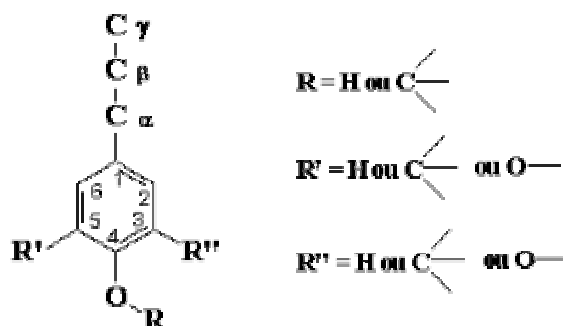


Figure 7 : Représentation de l'unité C-9 caractéristique des lignines [16]

Ces différents éléments structuraux détectés dans les protolignines proviennent, d'après des tests *in vitro*, de l'oxydation des alcools p-hydroxycinnamiques (figure 8), à savoir les alcools p-coumaryliques, coniféryliques et sinapyliques [10].

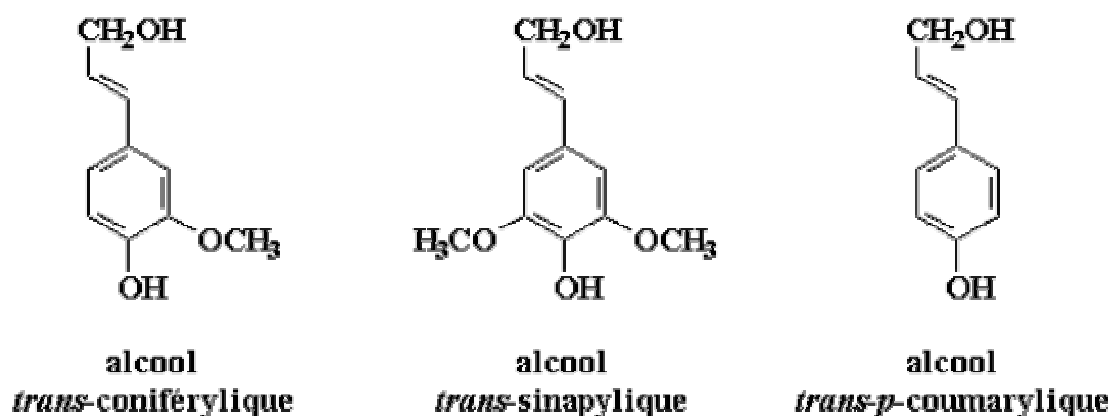


Figure 8 : Unités phénylpropanes précurseurs des lignines [10]

La structure des lignines est très complexe à cause de la présence de nombreux types de liaisons entre les diverses unités C-9. Les plus rencontrées sont répertoriées sur la figure 9. Contrairement à d'autres polymères végétaux, tels la cellulose ou le caoutchouc naturel, pour lesquels une formule structurale générale existe, la structure des lignines ne peut pas être définie de manière claire par la répétition d'unités caractéristiques, car elles sont liées entre elles de façon désordonnée.

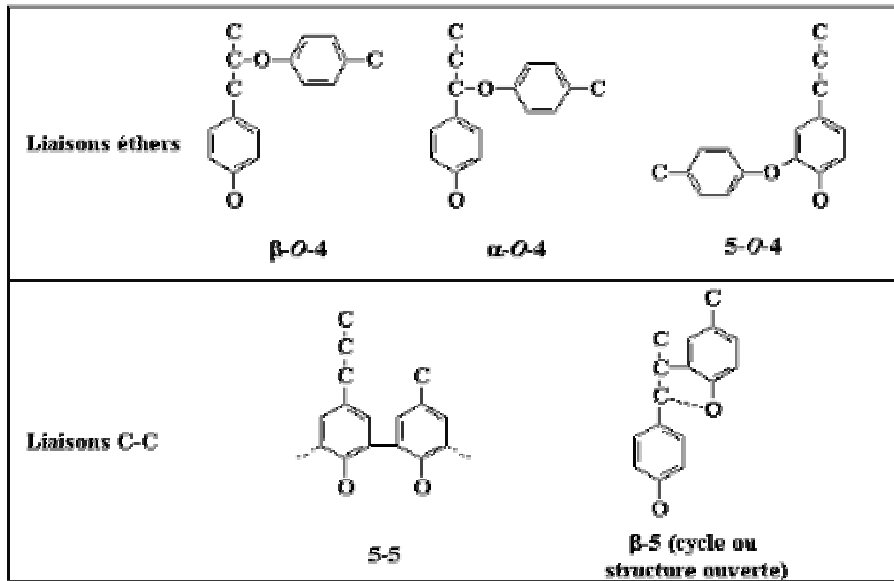


Figure 9 : Types de liaisons les plus rencontrées dans les lignines [10]

De plus, les protolignines sont liées de façon covalente aux différents polysaccharides de structure des cellules du bois [17]. Ce qui rend difficile leur isolation quantitative sous leur forme inchangée. Les types de liaisons lignines-polysaccharides les plus fréquemment rencontrés sont regroupés dans la figure 10 [7].

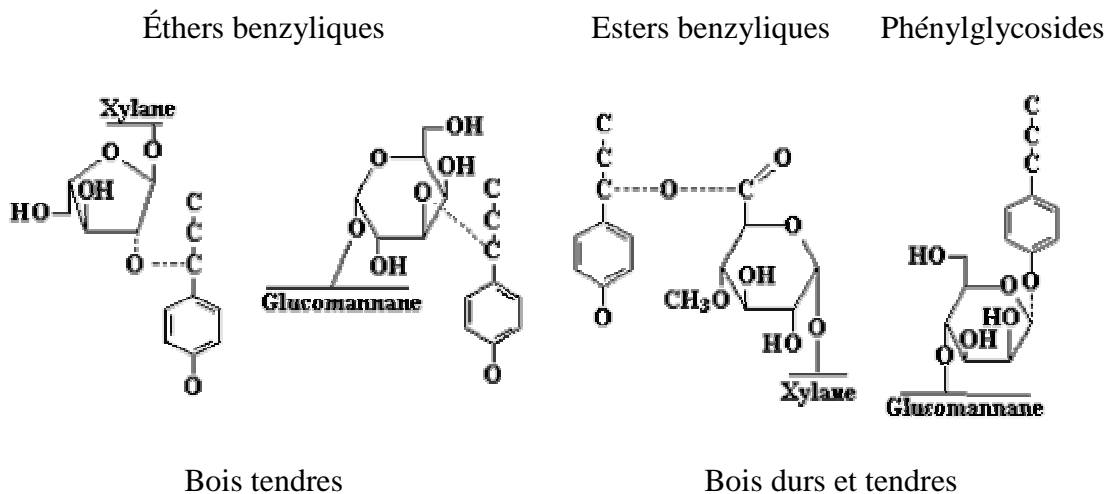


Figure 10 : Liaisons lignines-hémicelluloses les plus fréquemment rencontrées dans le bois [7]

Les considérations précédentes montrent qu'il est difficile de déterminer avec précision la structure des lignines et donc de les définir chimiquement. Une structure partielle et

simplifiée de lignine de bois tendre est schématisée sur la figure 11 rendant compte des différents aspects structuraux énoncés précédemment.

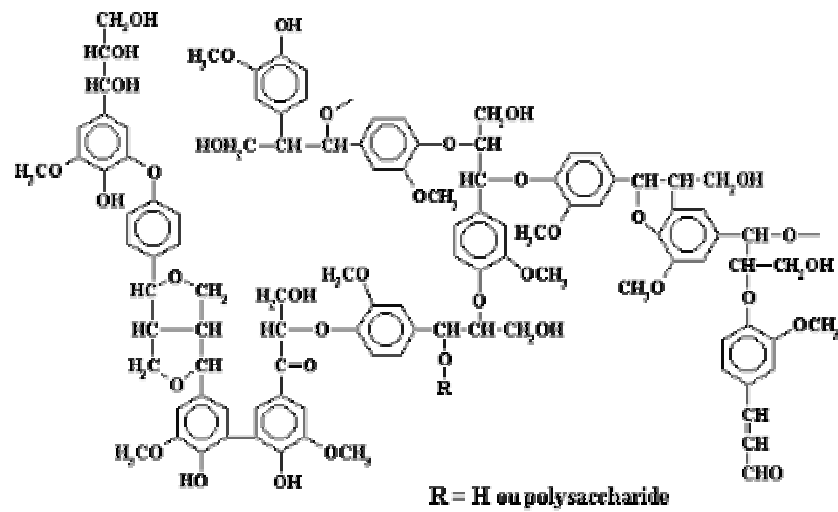


Figure 11 : Structure partielle et simplifiée de lignine de bois tendre [18]

La méthode d'extraction qui paraît la moins destructrice pour les lignines est la méthode dite de Montières [19]. Il s'agit d'une acidolyse par l'acide chlorhydrique dans le dioxane (figure 12).

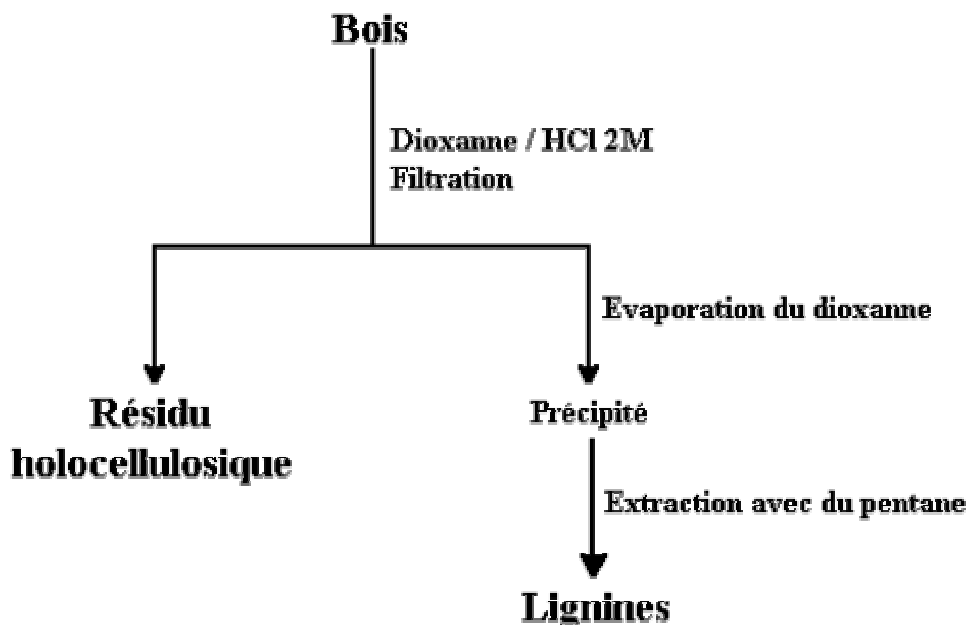


Figure 12 : Méthode de Montières pour l'extraction des lignines du bois [12]

Lorsqu'elles sont extraites par le bisulfite en milieu acide, les lignines conduisent à des composés nommés lignosulfonates, utilisés à l'échelle industrielle comme plastifiants ou complexants par exemple. De manière générale, les lignines sont aussi utilisées comme additifs dans des matériaux adhésifs.

V-2-2- LES SUBSTANCES SACCHARIDIQUES

V-2-2-1- LES PECTINES

Les substances pectiques sont présentes dans des proportions variées dans la plupart des végétaux supérieurs (environ 1% dans le bois) et jouent le rôle de ciment intercellulaire. Elles contribuent à la cohésion des tissus végétaux. Sur le plan structural, les pectines sont des polysaccharides dont le squelette linéaire est principalement constitué d'un enchaînement d'unités d'acide α -D-galacturonique liées entre elles par des liaisons α (1-4), interrompu par la présence d'unités L-rhamnopyranose. Les fonctions acides des unités galacturoniques peuvent être estérifiées ou non par du méthanol. Cette estérification joue un rôle important sur les propriétés physico-chimiques des pectines, notamment sur la formation de gels. D'autres glucides sont présents dans les pectines, comme le β -D-galactose, le β -D-glucose, le β -L-arabinose, le β -D-xylose et le α -D-fucose [20,21] (figure 13).

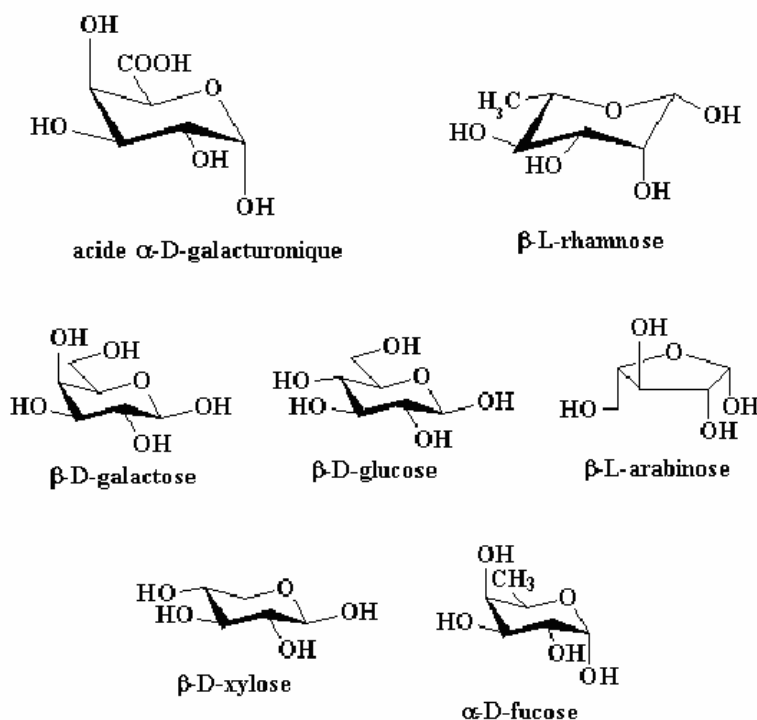


Figure 13 : Principales unités glucidiques constituant les substances pectiques [20,21]

Les chaînes d'un rhamnogalacturonane peuvent être substituées par ces différents glucides ou par leurs oligomères (figure 14).

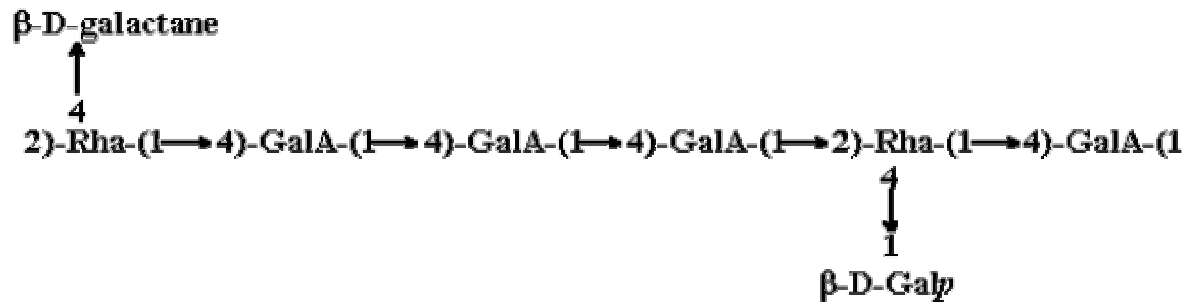


Figure 14 : Structure d'un rhamnogalacturonane de bois tendre

Les pectines sont généralement obtenues à partir d'échantillons végétaux par extraction à l'eau chaude. Elles sont utilisées comme gélifiants dans l'industrie agroalimentaire.

V-2-2-2- LES HEMICELLULOSES

On désigne par hémicellulose tout polysaccharide soluble dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce groupe de composés consiste en la réunion d'hétéropolysaccharides nombreux et variés qui représentent en moyenne 15 à 30% de la masse sèche du bois. Elles sont extraites de l'holocellulose du bois (résidu obtenu après délignification) par action de solutions alcalines de concentrations croissantes permettant, après précipitation et purification, de séparer les différents types d'hémicelluloses [7].

Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est fonction de l'espèce végétale.

La figure 15 montre les unités monosaccharidiques les plus représentées dans les différentes familles d'hémicelluloses.

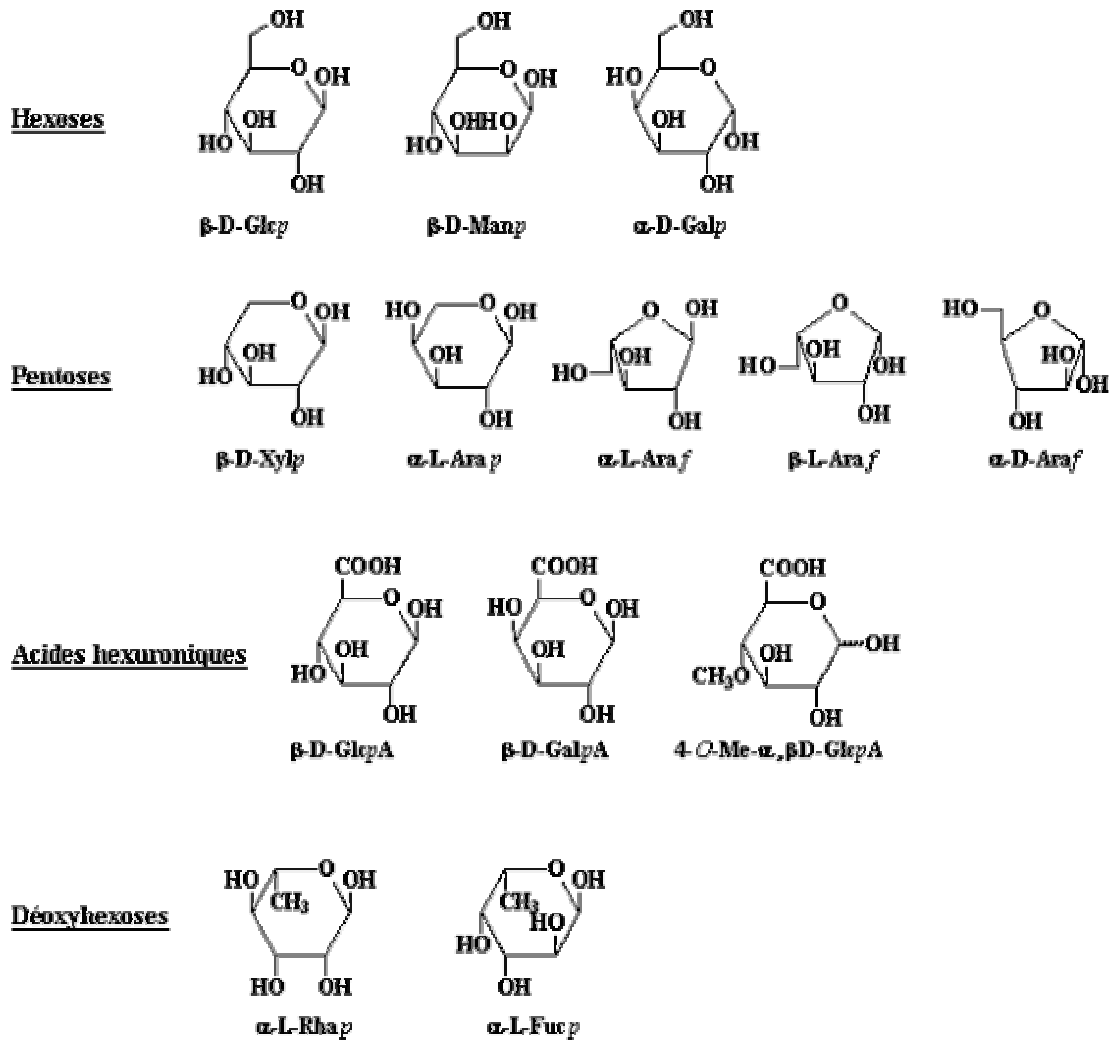


Figure 15 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses [7]

Parmi les hémicelluloses les plus communes dans la paroi des cellules du bois, on trouve les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes. Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est constituée respectivement de xylose, de mannose et de galactose. Ces chaînes peuvent être soit ramifiées par le greffage d'autres unités de sucres ou des groupements acétyles, soit entrecoupées par l'incorporation de sucres dans la chaîne linéaire [7].

V-2-2-3- LA CELLULOSE

La cellulose est le constituant le plus abondant des parois des cellules du bois. En effet, ce polymère de glucose constitue la structure principale de nombreux végétaux. La

teneur en cellulose varie selon l'espèce végétale, d'environ 40% dans le bois à 95-99% dans les fibres de coton.

La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière et appartient à la famille des β -D-glucanes. Elle est constituée exclusivement d'unités β -D-glucose reliées entre elles par des liaisons de type β (1-4). L'unité répétitive, composée de l'association de deux glucoses, est appelée cellobiose (figure 16).

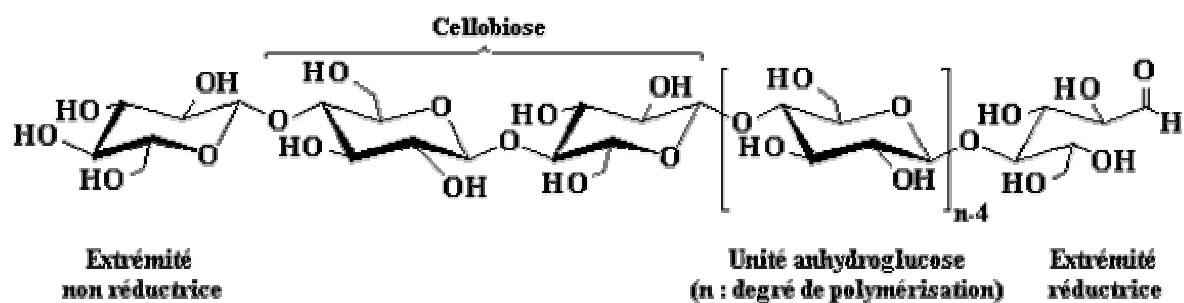


Figure 16 : Représentation de la chaîne de cellulose [22]

L'extrémité réductrice du polymère correspond à l'unité glucose dont l'hydroxyle en position anomérique est libre. La forme hémiacétale est en équilibre avec la forme aldéhyde réductrice minoritaire. L'extrémité non réductrice est nommée ainsi car le groupement hydroxyle anomérique est engagé dans une liaison osidique. Le degré de polymérisation (DP), varie selon l'espèce végétale (tableau 5).

Tableau 5: Degré de polymérisation de la cellulose de différentes espèces végétales

Espèce végétale	Degré de Polymérisation
Algue valonia	26500
Coton, bouleau	10000
Chanvre, lin, ramie	9000
Épicéa	8000

La liaison C-O entre les cycles de glucose, appelée liaison glycosidique, est facilement cassée par l'action des acides. C'est l'hydrolyse qui est généralement une réaction rapide ; son application sur la cellulose qui est solide dans le bois sous forme amorphe ou cristallisée se confronte au problème de diffusion des réactifs vers les sites réactionnels [23].

La dépolymérisation de la cellulose donne le glucose selon la réaction chimique suivante [24] :



L'analyse de la cellulose par chromatographie en phase gazeuse, après hydrolyse et dérivatisation, montre que celle-ci est constituée à plus de 95% de glucose ; mais on ne peut pas exclure que certains sucres tels le galactose ou le xylose soient incorporés en très petites quantités dans le polymère.

La diffraction des rayons X par des monocristaux de cellulose a permis d'établir que deux motifs β -D-glucopyranosyles adjacents ne sont pas dans le même plan moyen. Ceci est dû aux liaisons hydrogènes intramoléculaires entre l'oxygène hétérocyclique et l'hydrogène du groupement hydroxyle en position 3' (figure 17). Il existe d'autres liaisons hydrogènes pouvant mettre en jeu des molécules d'eau qui sont ainsi intimement liées à la cellulose.

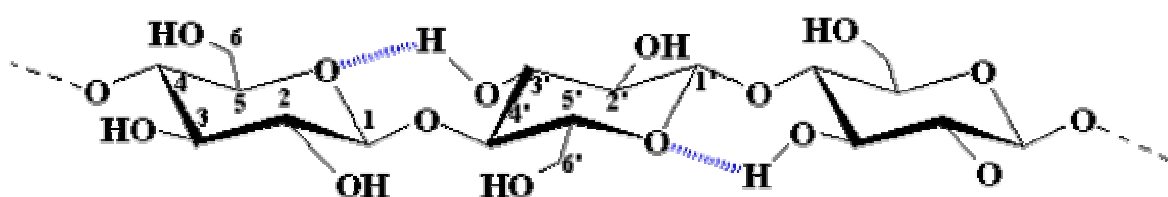


Figure 17 : Liaisons hydrogène O - H-3' intramoléculaires

Toutes ces contraintes font de la cellulose une macromolécule fibrillaire et partiellement cristalline (figure 18). Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et de zones amorphes, au contraire, totalement désordonnées.

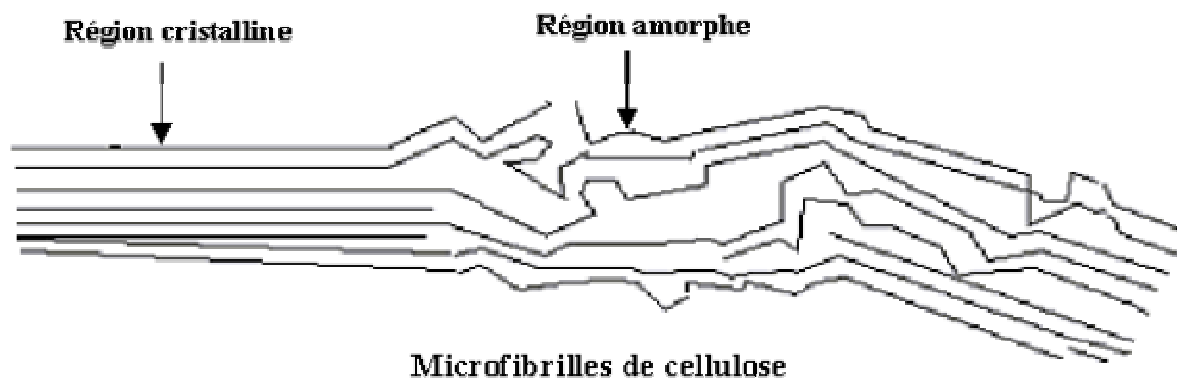


Figure 18 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose

Les traitements chimiques vont permettre, par action conjuguée de solvants adaptés, d'éliminer tous les constituants du bois autres que la cellulose. Ces extractions vont d'abord agir sur les composés extracellulaires puis sur les constituants de la paroi cellulaire. Un exemple de schéma de fractionnement est représenté sur la figure 19.

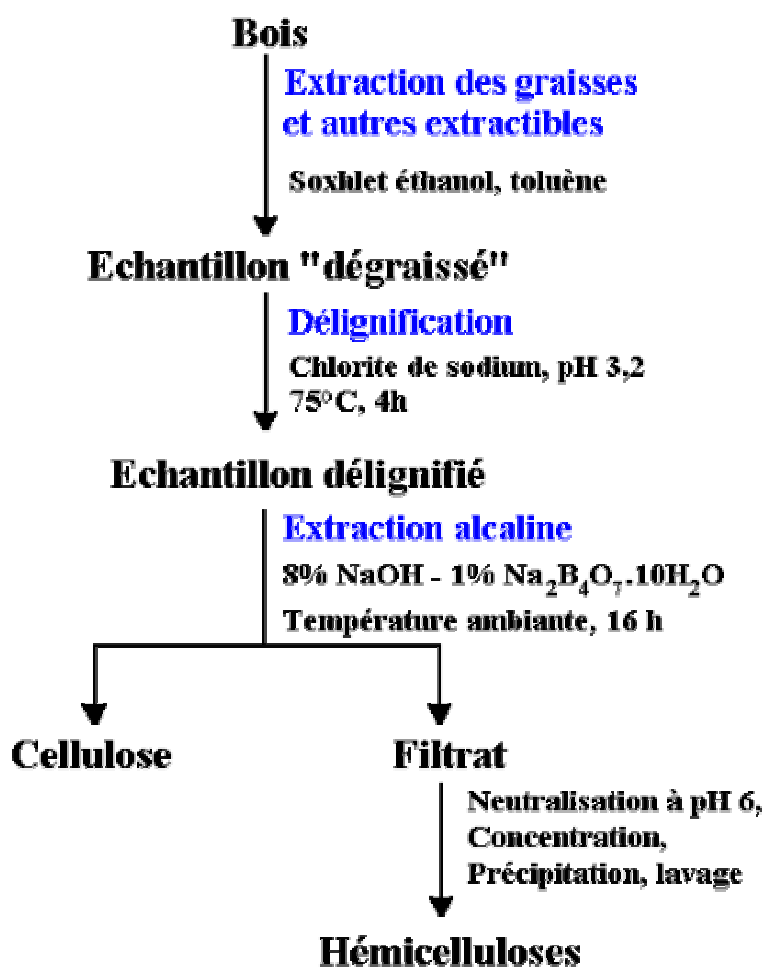


Figure 19 : Protocole d'obtention de cellulose par traitements chimiques selon Sun et coll [25]

V-2-3- LES CENDRES

Il y a autant de cendres dans les feuilles et dans l'écorce que dans le bois [26]. Par contre, selon l'espèce de l'arbre et selon le sol sur lequel il pousse, la teneur en cendres et leurs compositions varient considérablement [27].

Les cendres sont constituées principalement d'oxyde de calcium, de potassium, de magnésium, qui représentent l'essentiel de la matière minérale du bois avec des proportions variées comme indiqué sur le tableau 6.

Tableau 6 : Teneur en matière minérale dans les cendres [27]

Cendres	Teneur en Matière minérale
K_2O	15 à 40%
Na_2O	1 à 20%
MgO	10 à 20%
FeO	1 à 3%
Mn_3O_4	3 à 25%
P_2O_5	3 à 16%
SO_3	1 à 3%
SiO_2	1 à 3%
Cl	0,5%
CaO	12 à 55%

VI- TRANSFORMATION DE LA BIOMASSE

Etant une ressource naturelle très abondante, le bois a fait l'objet de plusieurs études en vue de le valoriser. Ces efforts de valorisation, chimiques ou autres, ont surtout été fournis dans des pays riches en forêt ou pauvres en matière première fossiles.

Vu son pouvoir calorifique important, le bois a servi depuis toujours pour le chauffage et pour la production d'énergie calorifique à des fins ménagères et industrielles. Bien après, on a transformé le bois en charbon pour plus d'efficacité. En effet, exploiter le bois comme source d'énergie reste l'utilisation la plus simple de la biomasse pour le chauffage des locaux, pour alimenter les chaudières ou même les centrales électriques ; mais il est souvent

préférable d'utiliser des carburants fluides tels le pétrole ou le gaz naturel. C'est dans ce but que plusieurs recherches se sont intéressées à la transformation de la biomasse.

VI-1- TRANSFORMATION PAR VOIES BIOCHIMIQUES

Parmi les voies de transformation de la biomasse, on rencontre les voies dites biochimiques qui font intervenir des micro-organismes, des enzymes ou des agents chimiques pour décomposer la matière lignocellulosique produisant ainsi des molécules combustibles de petites tailles. Les plus rencontrées parmi ces voies sont : la fermentation méthanique, l'hydrolyse chimique et enzymatique.

VI-1-1- FERMENTATION METHANIQUE

En présence de micro-organismes, la matière lignocellulosique se décompose en un mélange de gaz constitué de 60 à 70% de méthane. Le produit de cette fermentation peut servir comme carburant d'une chaudière ou peut même être utilisé pour alimenter les moteurs à explosion.

VI-1-2- HYDROLYSES CHIMIQUES ET ENZYMATIQUES

L'hydrolyse chimique consiste en la dépolymérisation de la cellulose et des hémicelluloses en sucres monomères. Vu la cristallinité de la cellulose, l'hydrolyse nécessite des conditions sévères (HCl 42% ou H₂SO₄ 72%). Au contraire, les hémicelluloses qui sont amorphes peuvent se dépolymériser dans des conditions beaucoup plus douces [28]. Cette différence de comportement permet de récupérer les sucres monomères des hémicelluloses et de la cellulose après leur dégradation (figure 20).

L'hydrolyse chimique peut être réalisée par deux méthodes industrielles, en milieu acide concentré à température ambiante ou bien en milieu acide dilué à haute température ; mais elle reste une opération très coûteuse malgré son bon rendement ; ce qui la rend inexploitable d'un point de vue industriel. Jusqu'à nos jours, l'hydrolyse est encore une opération de transformation de biomasse très délicate. La tendance actuelle porte sur l'utilisation d'agents hydrolysant gazeux tel l'acide fluorhydrique HF et la mise au point de

prétraitement pour pouvoir améliorer l'accessibilité à la cellulose tout en diminuant sa cristallinité.

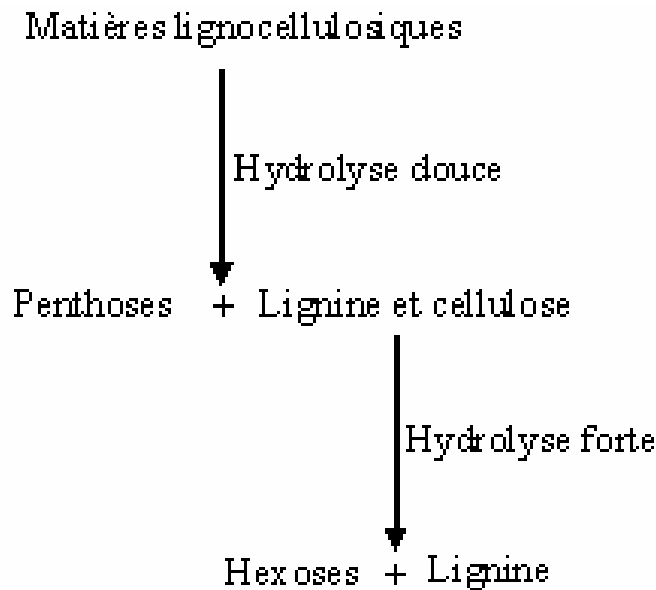


Figure 20 : Hydrolyse chimique de la biomasse [28]

L'hydrolyse enzymatique est une technique nouvelle comparée à la précédente. Elle consiste à utiliser des enzymes sécrétées par des microorganismes capables d'hydrolyser la matière lignocellulosique. Ces enzymes sont appelées cellulases. Cette opération nécessite un prétraitement, non seulement pour réduire la taille du substrat, mais aussi pour faciliter l'accès de l'attaque enzymatique.

VI-2- TRANSFORMATION PAR VOIES THERMOCHIMIQUES

Parmi les voies de conversion de la biomasse, on cite les voies dites thermochimiques. Ces méthodes ont lieu à des températures élevées et se distinguent les unes des autres par les conditions opératoires et réactionnelles. On peut les classer en plusieurs catégories :

VI-2-1- COMBUSTION DU BOIS

La combustion est une réaction chimique d'oxydation qui se produit dans l'air ou dans un milieu riche en oxygène (il faut 5 kg d'air pour brûler 1kg de biomasse) [29]. C'est une

réaction rapide complexe et exothermique [30] qui se fait en trois étapes différentes à savoir : une phase de séchage et de pyrolyse, la pyrolyse et flamme et enfin une pyrolyse lente du résidu solide. Le séchage de la biomasse dépend du taux d'humidité de l'échantillon. Si ce dernier est trop humide, alors la durée de séchage est prépondérante. Plus on augmente davantage la température, plus la matière organique se décompose et les vapeurs dégagées sont mélangées à l'oxygène et brûlent au cours de la pyrolyse en s'enflammant au tour de la biomasse. Pendant cette étape, les gaz produits empêchent l'accès de l'oxygène vers l'échantillon. Et c'est la chaleur dégagée par la réaction exothermique qui entretient et accélère la pyrolyse. Quand l'échantillon est complètement pyrolysé, le résidu solide (charbon) s'oxyde par une réaction de surface qui est cinétiquement contrôlée par le transfert de l'oxygène vers le combustible [31]. C'est aussi la réaction la plus naturelle, la plus ancienne et la plus répandue des méthodes de conversion de la biomasse. Elle consiste à brûler la matière dans un excédent d'air et à utiliser la chaleur produite [32]. C'est une solution très pratique et pas coûteuse pour s'affranchir des déchets industriels résiduels gênants ou encombrants [33].

L'utilisation du charbon de bois comme combustible présente des avantages par rapport au bois brut. En effet, le charbon de bois a un pouvoir calorifique élevé de l'ordre de 30MJ/kg contre 19MJ/kg pour le bois. Vu qu'il n'est pas aussi humide que le bois, il est facilement inflammable et ne dégage pas de fumée ni d'odeurs désagréables.

Plus de 50% du bois consommé dans le monde est utilisé comme bois de feu ou transformé en charbon de bois. Ce pourcentage varie d'un pays à l'autre. Il est de l'ordre de 85% en moyenne dans les pays en voie de développement. La consommation totale du bois de feu dans les pays développés est d'environ 150 millions de m³. Cette quantité ne représente que 0,3% du total besoins énergétiques. Par contre, dans les pays en voie de développement, la quantité totale consommée en bois de feu est de l'ordre de 1,22 milliards de m³ qui représente 29% de l'énergie totale consommée [34].

VI-2-2- LIQUEFACTION DU BOIS

La liquéfaction du bois est un procédé de conversion ayant pour but de produire des liquides à haut pouvoir calorifique susceptible d'être utilisé en tant que carburant [35]. Il existe deux méthodes de liquéfaction : la méthode directe et la méthode indirecte.

VI-2-2-1- LIQUEFACTION DIRECTE

C'est une réaction d'hydrogénation à haute pression et à haute température en présence d'un catalyseur. Cette technique a été réalisée pour la première fois à la cellulose par Fischer en 1924 [36]. C'est un procédé très coûteux qui a été très peu exploité à l'échelle industrielle. La plupart des études entamées dans ce domaine sont restées au stade du laboratoire.

VI-2-2-2- LIQUEFACTION INDIRECTE

C'est un procédé qui a donné lieu à des applications industrielles. Le plus connu de ces procédés est la synthèse du méthanol à partir de la réaction de réduction au monoxyde de carbone et de l'hydrogène pouvant provenir de la gazéification de la biomasse [37].

La liquéfaction indirecte est très sensible aux conditions opératoires ; mais le nombre de paramètres qui influent sur les résultats est limité. Le tableau 7 indique les différents paramètres utilisés dans la recherche sur la liquéfaction du bois [38].

Tableau 7 : Quelques paramètres influençant la liquéfaction du bois [34]

Catalyseurs	Hydroxydes alcalins, bicarbonates, Métaux (Zn, Cu, Ni...), Oxydes métalliques, Formiates, acides, I ₂ , COS, ZnCl ₂ , Fe(OH) ₃ , Cendres de bois
Gaz	Hydrogène, Oxydes de carbones, Mélange H ₂ / Oxydes de carbones
Pression	0 – 500 bar
Température	230°C 450°C
Temps de réaction	0 - 5 h
Granulométrie	Poudre, sciure, copeaux.

Les produits de cette transformation se subdivisent en quatre catégories : une huile ou phase organique qui peut représenter jusqu'à 60% de la matière lignocellulosique sèche, un résidu solide (10% environ), une phase aqueuse constituée essentiellement d'acides carboxyliques, des phénols et du méthanol et enfin une phase gazeuse contenant du monoxyde et du dioxyde de carbone ainsi qu'un peu d'hydrogène [34].

VI-2-3- GAZEIFICATION DU BOIS

La gazéification est une réaction thermochimique qui consiste en la transformation d'un combustible solide en un combustible gazeux (CO , H_2 , CH_4 ...). Après épuration, le gaz produit peut être utilisé dans un moteur ou dans un brûleur [39].

La gazéification peut se faire sous différents gaz réactants tels la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou encore l'hydrogène. C'est une réaction endothermique qui se déroule dans un domaine de température comprise entre 800 et 1000°C.

La gazéification sous vapeur d'eau est une méthode très efficace pour produire l'hydrogène. En effet, en faisant varier le rapport eau/biomasse et dans un intervalle de température compris entre 750-900°C, on constate que la conversion est supérieure à 95% et que le gaz produit est constitué essentiellement d'hydrogène (environ 50%), de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone, de méthane et de quelques composés organiques avec un rapport H_2/CO égal à 3 [33]. Ce mélange peut être utilisé pour la synthèse du méthanol.

En analysant les gaz obtenus à partir de la gazéification de plusieurs espèces de bois, on constate que les résultats sont indépendants de la nature de la matière lignocellulosique utilisée.

La figure 21 illustre les différentes voies réactionnelles de gazéification de la biomasse proposées par Angström [40].

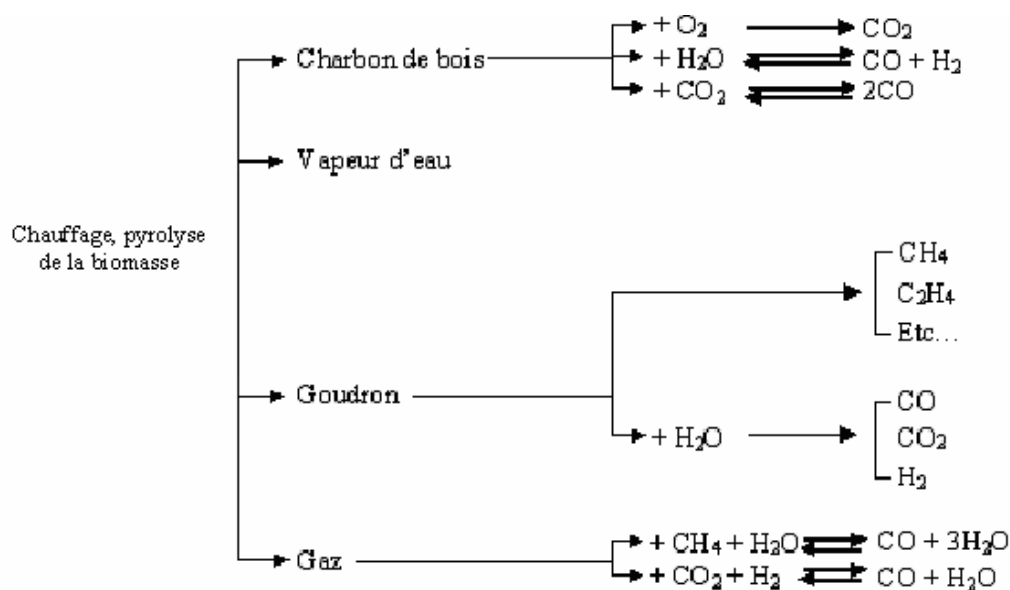


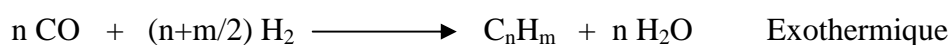
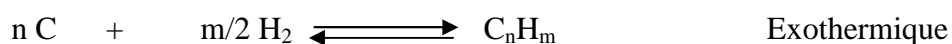
Figure 21 : Principales voies réactionnelles de la gazéification de la biomasse selon Angström [40].

Les produits de la gazéification sont généralement des gaz tels le méthane, l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau..., qui peuvent réagir avec le résidu solide ou encore sur certains gaz du produit final. Il existe plusieurs types de réactions [41].

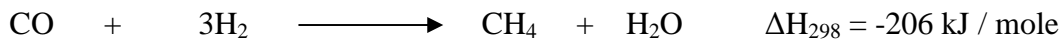
- Gazéification du charbon de bois par l'oxygène :



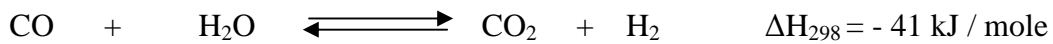
- Formation des hydrocarbures :



- Réaction de méthanisation :



- La réaction de shift :



- Gazéification du charbon de bois à la vapeur d'eau (dite également réaction à l'eau) :



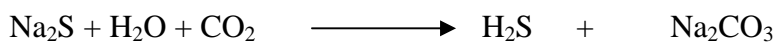
- La réaction de Boudouard :



- Réaction à l'hydrogène :



Il faut toutefois noter que d'autres réactions sont également possibles, comme celle de la formation de sulfure d'hydrogène [42].



On remarque que la présence de certains agents gazéifiants détermine la prépondérance de certaines réactions. D'autre part, certaines réactions sont des équilibres chimiques qui sont soumises donc aux lois les régissant. De ce fait, la quantité des produits finaux dépend fortement du choix de l'agent de gazéification ainsi que des conditions expérimentales (température, pression, débit...) [36].

Si on compare le bois avec d'autres combustibles solides (le charbon par exemple), on remarque que le bois présente plusieurs avantages. Ce dernier contient plus de matières

volatiles puisqu'il a un rapport H/C d'environ 1,5 contre 1 pour le charbon. Il contient une quantité d'eau et d'oxygène nécessaire à l'oxyvapo-gazéification. Cependant, le bois présente un grand inconvénient quand il contient beaucoup d'humidité.

VI-2-4- PYROLYSE DU BOIS

La pyrolyse est la décomposition thermique en l'absence d'oxygène ou tout autre comburant, ou encore sous vide. C'est un ensemble de réarrangements chimiques selon des processus complexes et jusqu'à nos jours pas encore définis avec précision. En grande partie, ce sont des réactions endothermiques, et parfois exothermiques à un certain stade. D'une manière générale, la pyrolyse du bois conduit à trois phases.

- Une phase solide (le charbon de bois) : c'est un produit très riche en carbone. Il renferme aussi la matière minérale du bois qui donne les cendres après combustion totale. Le rendement et la qualité du charbon varient considérablement, non seulement avec les conditions opératoires [1,8], mais aussi avec la nature et l'espèce du bois utilisé comme matière première [43,44].
- Une phase gazeuse constituée essentiellement de vapeur d'eau, d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone [45]. Le gaz issu de la pyrolyse du bois est plus propre, plus adaptable à la technologie de production catalytique de combustibles liquides que les gaz issus de la pyrolyse du charbon minéral et des schistes bitumineux [20].
- Une phase liquide, qui donne lieu à son tour à deux phases séparables par simple décantation : une phase dite aqueuse riche en solvants [46,47] et une phase organique ou goudron riche en phénols et en molécules à masse moléculaire élevée.

La pyrolyse est une réaction très sensible aux conditions opératoires [48]. Des paramètres tels la pression, la température [49], la vitesse de chauffe, le temps de séjour et la taille des particules [50] peuvent fortement orienter les réactions qui se déroulent au sein des substances soumises à la pyrolyse [51,52].

Lucchesi et coll [53] ont montré que le domaine de température 300-600°C est le plus intéressant pour l'application de la pyrolyse. A moins de 300°C, la vitesse de pyrolyse est très lente, tandis qu'à une température supérieure à 600°C, tous les produits sont à l'état gazeux. Entre 300 et 400°C, la vitesse de pyrolyse est maximale [54].

L'imprégnation de particules de bois par des agents chimiques tels les acides minéraux [55], les bases minérales [56], les ions métalliques [57] a une très grande influence sur la réaction de pyrolyse. En effet, un prétraitement par imprégnation peut modifier la composition et le rendement des produits finaux ainsi que la cinétique de la réaction [58,59].

La pyrolyse de bois a pour objet, soit la production du charbon de bois, soit la production des gaz, ou encore la valorisation de certains produits chimiques contenus dans les pyrolygneuses. Le rendement est très variable selon l'espèce du bois utilisé, et selon le mode de pyrolyse. Ainsi on distingue deux types de pyrolyse : lente (à basse température) et rapide (à haute température).

VI-2-4-1- PYROLYSE LENTE DU BOIS

En pratique, on ne dépasse pas les 500°C en pyrolyse lente tout en obtenant des rendements très importants en charbon de bois. Cependant, dans ce processus, on obtient aussi des quantités non négligeables en phase gazeuse et en phase liquide. Ainsi, la carbonisation, la distillation et la pyrolyse à basse température sont des procédés qui sont à priori identiques.

La carbonisation a pour objet de produire le maximum possible de charbon de bonne qualité, tandis que la distillation du bois vise la meilleure extraction des espèces gazeuses condensables et non condensables.

VI-2-4-2- PYROLYSE RAPIDE DU BOIS

La pyrolyse à haute température, dite aussi pyrolyse éclair, est un procédé qui consiste à chauffer de fines particules de bois à grande vitesse de chauffe et au delà de 1000°C. Dans ces conditions, les résultats sont très différents de ceux de la pyrolyse lente. En effet, le rendement en charbon est beaucoup plus petit tandis que la plus grande partie des produits est à l'état gazeux, car les molécules formées au cours de la pyrolyse sont immédiatement

craquées en de petites molécules insaturées telles l'éthylène et l'acétylène. Ces hydrocarbures sont d'un grand intérêt, car ils peuvent servir dans de nombreuses synthèses chimiques ou encore augmenter le pouvoir calorifique des gaz obtenus.

Le tableau 8 regroupe les différents procédés de valorisations énergétiques de la biomasse par voie thermique.

Tableau 8 : Procédés de valorisations énergétiques du bois par voie thermique [24]

Procédés	Réaction	Produits	Energie disponible	Rendement
Combustion	Oxydation totale	- Gaz	14.000-16.7àà kJ/kg	65%
Pyrolyse	Lente $T \leq 600^{\circ}\text{C}$	- Huiles - Gaz - Charbon	23.000 kJ/m ³ 15.000 kJ/m ³ 19.000-31.000 kJ/kg	45%
	Rapide $T \geq 800^{\circ}\text{C}$	- Gaz	18.000 kJ/m ³	75%
Gazéification	Oxydation partielle	- Gaz	7.000-15.000 kJ/m ³	50-60%
Liquéfaction	Réduction	- Huiles	27.000-40.000 kJ/m ³	75%

En conclusion, le bois présente plusieurs avantages en comparaison avec d'autres matériaux :

- il brûle sans dégager de composés chlorés ou soufrés qui sont à l'origine de plusieurs acides,
- il ne présente aucun risque d'explosion,
- il peut être utilisé avec des technologies relativement simples,
- il est renouvelable à l'infini tant que la consommation ne dépasse pas la production.

D'autre part, il présente quelques inconvénients :

- sa combustion dégage le monoxyde et le dioxyde de carbone, gaz à effet de serre,
- sa forme et son pouvoir calorifique ne sont pas constants,
- son humidité est élevée et nécessite un séchage assez long,

En plus des méthodes de valorisation de la biomasse qui ont pour objet de produire de l'énergie calorifique, on peut transformer le bois en charbon activé à grand pouvoir adsorbant. En effet, le phénomène d'adsorption est d'un grand intérêt en industrie et dans plusieurs domaines.

VII- LE PHENOMENE D'ADSORPTION

VII-1- DEFINITION DE L'ADSORPTION

L'adsorption (à ne pas confondre avec l'absorption) est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. L'adsorption est favorisée si la masse moléculaire de la molécule adsorbée est élevée et encore si la taille des grain est d'autant plus faible. L'adsorption est un phénomène spontané qui se produit pour diminuer la tension superficielle d'une surface.

VII-2- IMPORTANCE DE L'ADSORPTION

Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. Il est utilisé pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide (gaz ou liquide) ou encore pour récupérer les éléments précieux tel l'or soluble dans un liquide. Les phénomènes d'adsorption sont présents en catalyse, en électrochimie et en beaucoup d'autres sciences. L'adsorption joue un rôle très important dans les phénomènes d'adhésion entre surfaces solides. Elle intervient inévitablement dans le mécanisme de la croissance cristalline.

VII-3- MODES D'ADSORPTION

L'adsorption ne se limite pas sur les surfaces solides, mais elle peut se produire aussi sur les surfaces des liquides. Ce phénomène joue un rôle très important dans la stabilité des états de dispersion d'autres phases (mousses, émulsions, colloïdes...).

La surface d'un liquide est homogène par nature, mais sa forme est facilement modifiable. La résistance qu'elle oppose est une mesure de tension superficielle du liquide. La présence d'un film adsorbé provoque une modification de cette tension superficielle [60].

Plusieurs facteurs sont pris en compte dans le phénomène d'adsorption tels la nature du milieu environnant, le type d'adsorbant, le temps de contact, la nature et la concentration de l'adsorbat ainsi que la température. De ce fait, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

VII-3-1- ADSORPTION PHYSIQUE

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles (de l'ordre de 20 kJ/mole du type : forces de Van der Waals et électrostatiques). Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante. Elle se produit aussi à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température [60]. En physisorption, la structure des molécules adsorbées ne subit aucune modification notable par rapport à l'état liquide ou gazeux.

L'adsorption physique sur les solides est fréquemment mise en œuvre pour la purification des gaz ou la séparation des solutés d'avec les solvants. C'est enfin la seule méthode dont on dispose pour mesurer avec exactitude la surface d'un solide poreux ou pulvérulent, en l'occurrence les catalyseurs et les pigments.

VII-3-2- ADSORPTION CHIMIQUE

Dans d'autres cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes (plus de 100 kJ/mole). On parle alors d'absorption chimique ou chimisorption. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche monomoléculaire [61]. La chimisorption est responsable de la présence permanente de couches adsorbées (oxygène, eau, dioxyde de carbone...) sur la surface des solides. Cela provoque de grandes difficultés pour les études expérimentales nécessitant des surfaces propres. Mais l'intérêt essentiel de la chimisorption

est de mieux comprendre le rôle des intermédiaires réactionnels responsables de l'activité catalytique des solides qui jouent un rôle considérable dans l'industrie chimique.

VII-4- DESORPTION

La désorption représente le processus inverse de l'adsorption par lequel les molécules adsorbées se détachent du substrat. C'est un phénomène très complexe et très mal connu. On peut envisager plusieurs modes de désorption :

- la désorption par élévation de température : en conséquence du caractère exothermique de l'adsorption, l'apport peut être direct par circulation d'un gaz chaud, ou indirect par l'intermédiaire d'échangeur.

- la désorption par diminution de pression : celle-ci provoque un vide qui est compensé par les gaz adsorbés sur la surface du solide.

- la désorption par déplacement : le solide est balayé par un fluide fortement adsorbé sur la surface de l'adsorbant. Ceci entraîne un changement de molécules sur la surface du solide. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne présente aucun risque de destruction de l'adsorbant.

VII-5- MODELES D'ADSORPTION

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, on cite :

a- Modèle de Freundlich : qui relie la pseudo-concentration à la surface du solide à la concentration dans la phase poreuse fluide [62].

Ce modèle est facilement applicable ; il permet de calculer de façon satisfaisante la capacité d'adsorption des corps poreux [63].

b) Modèle de Langmuir [64] : il s'applique de façon simple et satisfaisante dans de nombreuses situations expérimentales. Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses lesquelles sont :

- tous les sites d'adsorption sont identiques, c'est-à-dire que les sites ont la même activité,
- il n'y a pas d'interactions entre deux molécules adsorbées sur deux sites voisins,
- l'adsorption progressive des molécules ne modifie pas les interactions adsorbat -adsorbant mises en jeu dans les fixations ultérieures,
- l'adsorption se fait en monocouche seulement.

Le modèle de Langmuir permet de calculer la surface spécifique des matériaux adsorbants ainsi que sa capacité d'adsorption [65].

c) Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) [66] : Ces auteurs généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches en considérant les hypothèses suivantes :

- la vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous,
- la chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz,
- à la saturation, on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini.

d) Modèle de Dubinin [67]: L'origine de cette théorie est basée sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel thermodynamique de Polanyi [68].

Le modèle de Dubinin permet d'étudier la distribution porosimétrique des matériaux adsorbants [69].

VIII- CHARBON ACTIF

Il existe plusieurs types d'adsorbants tels les argiles, les apatites, la silice, l'alumine, les zéolithes [70] et quelques roches [71] ; mais le charbon actif reste de loin le plus utilisé dans l'industrie.

VIII-1- ASPECT HISTORIQUE [72]

Le charbon est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant. Il a été utilisé depuis des milliers d'années pour améliorer le goût de l'eau et pour en enlever les odeurs désagréables. Mais les premières applications industrielles ont vu le jour à la fin du dix-huitième siècle dans l'industrie de la canne à sucre. Ainsi, l'usage du charbon dans l'industrie du sucre se développa donnant naissance à une industrie nouvelle, celle du charbon actif. On avait remarqué également dans les tanneries que le noir animal avait une propriété décolorante très marquée.

La deuxième grande utilisation du charbon actif fut la déchloration. En 1910, le premier filtre utilisé par la municipalité, garni de lignite, fut installé à Reading en Angleterre. Vers les années 20 et 30, le charbon actif en tant que matériau carboné distinct des autres charbons tels le lignite ou la houille fut utilisé en Allemagne également pour la déchloration. Aux Etats Unis, le charbon actif fut utilisé dès 1928 pour la déchloration de l'eau de Chicago. Quelques années après, l'utilisation du charbon actif a connu une grande extension pour toucher plusieurs domaines (tableau 9).

Tableau 9 : Chronologie des procédés utilisant le charbon actif [72]

Déchloration	Depuis 1930
Elimination des goûts et odeurs désagréables	Depuis 1955
Elimination des matières organiques	Depuis 1970
Filtration biologique.	Depuis 1976

VIII-2- APPLICATION DU CHARBON ACTIF

Le charbon actif est d'un très grand intérêt en industrie. En effet, son utilisation pour la gestion et le contrôle des déchets polluants aqueux et gazeux est une méthode très efficace par rapport à d'autres procédés.

VIII-2-1- EN MILIEU AQUEUX

Le charbon actif est très utilisé dans les stations d'épuration et de traitement de l'eau [73]. C'est un très bon adsorbant qui peut stabiliser le pH [74], capter plusieurs types de polluants tels les matières organiques [75,76], les métaux lourds [77], les pesticides [78], les entités biologiques, les colorants [79,80] et d'autres matières minérales, le chlore et les nitrates en l'occurrence [81].

L'élimination par adsorption sur le charbon actif est destinée à traiter les polluants qui se trouvent à l'état de traces ou à de faibles concentrations, car dans le cas contraire, de fortes concentrations en polluants entraînent rapidement la saturation de la surface adsorbante. Ce qui nécessite des réactivations fréquentes qui peuvent s'avérer coûteuses.

Le charbon actif est un matériau noble qui n'intervient qu'au niveau tertiaire dans les chaînes de traitement des eaux et de raffinage ou pour extraire et récupérer les métaux lourds des eaux résiduaires industrielles.

VIII-2-2- EN MILIEU GAZEUX

A l'instar de la large utilisation du charbon actif en milieu aqueux, ce dernier a aussi une très large utilisation en milieu gazeux. Le but est de purifier les gaz émis dans certaines industries comme celle de l'agroalimentaire qui dégage des odeurs désagréables, tout comme dans les manufactures du cuir et du textile ou encore dans les installations pétrochimiques, de gaz naturel et de gaz de combustion [82].

L'utilisation du charbon actif dans le traitement des gaz vise l'élimination de certains gaz nocifs comme les gaz soufrés (H_2S , SO_2) [83], les gaz nitrés (NH_3 , NO_2) [84,85], les gaz chlorés ainsi que certains solvants organiques volatiles. On en fabrique des monolithes qu'on

place dans les cheminés afin de filtrer les gaz dégagés par les industries polluantes. Il sert aussi comme garniture des masques à gaz, des hottes et dans les réfrigérateurs industriels.

Il existe d'autres applications du charbon actif, pour usage médical et agroalimentaire [86] par exemple, ou encore comme support de catalyseur hétérogène en milieu liquide [87] et en milieu gazeux [88]. Mais ces applications restent relativement peu utilisées par rapport au traitement de l'eau ou de l'air

VIII-3- PREPARATION DU CHARBON ACTIF

En général, le charbon est un matériau carboné poreux. Il peut être préparé à partir de plusieurs types de matières premières telles l'antracite [89,90], les schistes bitumineux [91-93], le bois [94-96], la lignine [97,98], la bagasse [99,100], la mélasse [101], la coque de noix de coco [99], la coque d'amande [102], le grignon [103,104] et les noyaux [105] d'olives, la pulpe de pommes [106], les pépins d'oranges [107], les noyaux de dattes [108], les grains de café [109], les noyaux d'abricots [110], les polymères [111-113], les pneus usagés [114], les déchets carbonés [115,116], et autres [117-119]. Tous ces matériaux peuvent servir à produire, après carbonisation, le charbon brut. Ce dernier est activé pour dégager les cavités remplies de goudron issues de la carbonisation et pour développer des pores ; ce qui augmente la surface spécifique et le volume poreux du matériau.

Il existe deux méthodes pour activer le charbon : la méthode physique et la méthode chimique.

- La méthode dite physique consiste en un traitement thermique sous un gaz réactant, en l'occurrence, le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau [120,121].
- La méthode chimique, quant à elle, consiste à imprégner le matériau carboné avant ou après carbonisation, par une solution d'un agent chimique, en l'occurrence, des bases minérales telles la potasse [101] ou la soude [122], des acides minéraux comme l'acide phosphorique [123] ou l'acide sulfurique [124], ou encore des sels métalliques tel le chlorure de zinc. Cette imprégnation est suivie d'un traitement thermique dans une atmosphère inerte.

Récemment, une nouvelle technique sert pour l'activation du charbon. Rien qu'avec un traitement mécanique [125], on a pu légèrement accroître la surface spécifique du charbon ; mais cette technique n'a pas eu d'application industrielle et est restée à l'échelle du laboratoire.

VIII-4- CONDITIONS D'ACTIVATION

L'efficacité, le rendement, la pureté ainsi que le domaine d'application du charbon actif sont des facteurs qui dépendent des conditions d'activation. En effet, le choix de la matière première joue un rôle très important, puisque dans des applications agroalimentaires, il est presque impératif d'utiliser un charbon actif d'origine végétale. Le choix de l'agent activant est très important aussi puisqu'il y a un risque de contamination, même après un lavage abondant. D'autre part, le rendement et l'efficacité du charbon actif dépendent de la concentration de l'élément d'activation, de la température d'activation ainsi que de la durée d'activation [126]. Tous ces paramètres doivent être étudiés et pris en considération pour avoir un compromis entre le coût et la qualité du charbon actif utilisé.

VIII-5- NATURE CHIMIQUE DE LA SURFACE D'UN CHARBON ACTIF

La surface d'un charbon actif contient principalement des sites oxygénés et éventuellement quelques sites aminés. Cependant, il est possible de créer spécifiquement des sites d'autres natures grâce à des traitements chimiques.

Quand l'opération d'activation se fait avec des agents oxydants, qu'ils soient aqueux ou gazeux, on a tendance à créer des complexes oxygénés qui peuvent aboutir à trois types de sites à savoir: des sites acides, des sites basiques et des sites neutres [127,128]. Il faut noter que les complexes carbone-oxygène sont très différents de leurs homologues en chimie organique. En effet, les sites de type acide sont des groupes carboxyliques, phénoliques, carbonyliques, anhydrides, éther, quinone et lactoniques. Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile. D'autre part, les sites basiques sont de type base de Lewis.

La nature chimique d'un charbon activé peut être modifiée par une peroxydation avant la pyrolyse, ainsi que par l'oxydation du charbon activé.

VIII-5-1- PEROXYDATION

La peroxydation est un processus d'oxydation du matériau de départ à température relativement élevée (entre 100 et 400°C). La réaction principale de la peroxydation est la combustion à la surface externe. Cette réaction est contrôlée par la diffusion de l'oxygène. Il existe encore peu de travaux relatifs à cette technique [129,130].

VIII-5-2- OXYDATION

L'oxydation des charbons activés est réalisée après le processus d'activation. Cette oxydation a lieu avec des agents oxydants par traitement gazeux ou en solution. Dans le cas des oxydations en solution, le peroxodisulfate d'ammonium ((NH₄)₂S₂O₈) [131], l'acide nitrique (HNO₃) ou l'eau oxygénée (H₂O₂) sont très utilisés [132]. Le processus d'oxydation conduit principalement à la formation des sites carboxyliques, où il y a transformation des sites oxygènes en sites carboxyliques.

VIII-6- PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES DU CHARBON ACTIF

L'activation du charbon se fait par action d'un agent activant sur un matériau carboné à une température donnée durant un temps donné. Cette opération donne lieu à un matériau plus poreux. Ces pores sont créés par consommation interne et non pas par gonflement de la matrice du matériau. Cette consommation entraîne une perte de masse qui indique le degré d'activation ou le taux d'activation appelé « Burn-Off » ou indice d'activation défini par :

$$\text{Burn-Off (\%)} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100$$

Avec :

m₀ : masse initiale,

m_f : masse finale.

En général, le Burn-Off augmente avec la durée de la réaction d'activation. Il nous renseigne sur l'avancement de la réaction d'activation et sur son rendement.

L'action du charbon actif sur les milieux contaminés se fait par adsorption des éléments polluants sur la surface du charbon actif. C'est pourquoi, une grande surface spécifique et un grand volume poreux constituent des caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. Cette surface peut atteindre plusieurs centaines de m² par gramme d'adsorbant. Le tableau 10 indique les ordres de grandeurs des surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants.

Tableau 10 : Surface spécifique de quelques matériaux adsorbants [133]

Matériau adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)
Charbon activé de noix de coco	1200 – 1700
Charbons décolorants	600 – 1300
Gel de silice	400 – 800
Alumine activée	300
Terre activée	250 – 300
Noir animal	120
Noir de fumée	100

La majeure partie de la surface adsorbante est constituée par celle des pores. Il est important donc de connaître la taille de ces pores pour mieux cibler les entités à éliminer, vu que les molécules ayant des tailles plus grandes de celles des pores ne seront pas captées par le charbon actif.

Le mot « pore » désigne l'espace dont la forme et la dimension peuvent être très différentes. Dans le cas des charbons actifs, il s'agit de failles de plusieurs microns et/ou des interstices d'une dizaine d'Angströms. Dubinin et coll [133] ont proposé une classification conventionnelle en trois catégories, lesquelles sont : les micro pores, les pores de transition (méso pores) et les macro pores. Les limites correspondantes sont très arbitraires ; les micropores sont de l'ordre de quelques dizaines d'Angströms de diamètre, tandis que les macropores peuvent atteindre 1000 Å. Le tableau 11 nous renseigne sur les caractéristiques poreuses des charbons actifs.

Tableau 11 : Caractéristiques poreuses des charbons actifs [133]

Nature des pores	Diamètre (Å)	Volume poreux (cm ³ /g)
Micropores	20 – 200	0.2 – 0.6
Mésopores	100 – 1000	0.02 – 0.1
Macropores	≥ 1000	0.2 – 0.8

Plus la surface spécifique est grande, plus le volume poreux est petit. Cependant, ce n'est pas un critère satisfaisant pour juger de l'efficacité d'un charbon actif. Par exemple, des tubes de charbon à surface interne élevée risquent d'être bouchés par des molécules grossières, ce qui les rend inactifs sans être saturés.

La nature des éléments à éliminer influe aussi sur le choix du charbon actif utilisé. En effet, les charbons actifs sont dotés d'une certaine sélectivité vis-à-vis des différentes molécules et ions, vu leurs tailles et la nature de la surface du matériau adsorbant. De ce fait, il existe plusieurs indices conventionnels pour caractériser les charbons actifs (tableau 12).

Tableau 12 : Quelques indices conventionnels caractérisant les charbons actifs

Indice	Description
Indice d'iode	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés à faible masse moléculaire.
Indice de bleu de méthylène	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés organiques acides et les colorants organiques.
Indice de phénol	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés phénoliques.
Indices de mélasse	Associé à la capacité du charbon actif à adsorber les impuretés à masse moléculaire élevée.

Les procédés d'utilisation du charbon actif sont d'une très grande importance. Si ce dernier consiste à mettre en suspension le charbon actif dans le liquide, mieux vaut utiliser un charbon actif en poudre pour augmenter la surface de contact et faciliter l'agitation. Aussi, il a été montré que plus les particules sont fines, plus la cinétique et le rendement d'adsorption sont rapides [134]. Par contre, si le charbon actif sert de garniture de cartouches, alors il vaut mieux utiliser du charbon actif en granulé [135] pour éviter les problèmes de colmatage. La

mise en œuvre de granulation du charbon actif est un procédé très délicat qui consiste à granuler le charbon actif moyennant un liant sans réduire ni modifier la qualité et la nature de la surface adsorbante [136-138].

Après utilisation du charbon actif, il en résulte le charbon saturé de matières indésirables. Ce qui pose un sérieux problème pour gérer de grandes quantités de ce déchet. De ce fait, et dès ces premières utilisations, plusieurs études ont été menées pour régénérer le charbon actif [139-141]. Ceci se fait surtout par des traitements thermiques mais aussi par des traitements chimiques.

CONCLUSION

La mise au point de cette synthèse bibliographique a permis de décrire le bois (matériaux de base de la présente étude), sa physionomie, ses caractéristiques ainsi que sa réactivité thermique.

D'autre part, nous avons cherché à comprendre le phénomène d'adsorption, les méthodes d'élaboration des charbons actifs et leurs utilisations dans l'industrie. Ceci nous a permis de conclure que l'efficacité du système utilisé dépend fortement des caractéristiques du support et des paramètres physico-chimiques du milieu.

Actuellement, la préparation des charbons actifs à base végétale dotés d'un grand pouvoir adsorbant est d'un grand intérêt environnemental et industriel.

Dans ce sens, nous avons cherché à étudier le comportement thermique du bois national. Parmi les essences marocaines, l'arganier occupe une place prépondérante. Ainsi, le comportement thermique et la cinétique de sa dégradation ont été largement traités dans cette étude. Par ailleurs, le charbon actif élaboré fera aussi l'objet de caractérisations et sera testé sur des solutions polluées pour déterminer son efficacité et sa capacité d'adsorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Dumon, M. Gélus, « La valorisation chimique du bois », Masson (1982).
- [2] Rapport d'activité, Ministère Chargé des Eaux et Forêts, Direction des Statistiques (1999).
- [3] Z. Charrouf, D. Guillaume, *Journal of Ethnopharmacology*, 67 : 7 - 14 (1999).
- [4] Rapport annuel, Centre de recherche en pâtes et papiers, Université du Québec à Trois-Rivières (1998).
- [5] H. Trillat, B. Ampeau, « Technologie des Matériaux Bois », Tome I, Ed. Dunod (1980).
- [6] C. H. Groneman, E. R. Glazener, « Menuiserie », Mc Crow-Hill, Copyright ©, Ed. Edisud Paris (1983).
- [7] W. E. Hillis, « Fundamentals of Thermochemical Conversion », Ed, P.O. Overend, T. A. Milne et L. K. Mudge, 1-33 (1985).
- [8] A. Guillemint, « Le bois, matière première de la chimie moderne », Ed. Dunod (1950).
- [9] J. Darnell, H. Lodish, D. Baltimore, « Molecular Cell Biology », Scientific American Books, Second Edition (1990).
- [10] R. Poynton, *South African Forest Journal*, 131 : 18-21 (1984).
- [11] G. Dupont, « La Distillation du bois », Ed. Masson (1924).
- [12] S. Saka, « Wood and cellulosic chemistry », Second Ed, DNS Hon, N Shiraishi, chap 2 Chemical composition and distribution pp 51-81 (2000).
- [13] R. Alén, « Papermaking science and technology », chap 3 : 11-57 (2000).
- [14] A. Gandini, M. N. Belgacem, « Polymeric Materials Encyclopedia », J Salamone, CRC Press Inc., Boca Rota, 11 : 8518 (1996).
- [15] G. W. McGraw, T. G. Rials, J. P. Steynberg, R. W. Hemingway, « Plant Polyphenols », P. E. Laks, Plenum Press, New York (1992).
- [16] G. Brunow, K. Limdquist, G. Gellerstedt, « Analytical methods in wood chemistry », Pulping and papermaking, E. Sjöström, R. Alèn, Springer Series in Wood Sciences, chap 4 : 77-124.
- [17] M. Lawoko, G. Henriksson, G. Gellerstedt, *Holzforschun*, 57 : 69-74 (2003).
- [18] M. Delmas, *Proceeding Des JPOA II*, Kénitra (1999).
- [19] E. Chanliaud, Thèse de doctorat, Université Paris VII (1995).
- [20] B. Montières, « Les polymères végétaux - Polymères pariétaux et alimentaires non azotés », Gauthier Villars (ed), Paris (1980).

- [21] R. C. Petterson, « Chemistry of Solide Wood », advances in Chemistry Series (207) Washington D. C. Ed. R. M. Rowell, 35-126 (1984).
- [22] B. L. Ridley, M. A. O'Neill, D. Mohnen, *Phytochemistry*, 57 : 929-967 (2001).
- [23] P. Martin, « Bois et production », Edition Cépadués (1992).
- [24] X. Deglise, « Les Conversions Thermochimiques du Bois », Université de Nancy I, 249 - 270 (1981).
- [25] R. C. Sun, J. M. Fang, J. Tomkinson , C. A. S. Hill, *Journal of Wood Chemical Technology*, 19 : 287-306 (1999).
- [26] D. A. Tillman, « Wood as an energy resource », New York Academic pres (1978).
- [27] T. Guillemain, « La chimie du bois », Ecole Supérieure du bois, 1 - 48 (1969).
- [28] A. Burton, B. Delmon, G. Poncelet, « Liquéfaction catalytique de biomasse lignocellulosiques », Rapport final, Université Catholique de Louvain, (1986).
- [29] J. F. Molle, « Energie d'origine agricole », les filières thermochimiques de valorisation de la biomasse, N° : 367-368 (1982).
- [30] M. Jelaidi, « Energie Biomassique », Ecole Nationale de l'Industrie Minérale. (1994).
- [31] O. Beaumont, C. Desbats, *Revue Générale de Thermique*, 291 : 166 - 175 (1986).
- [32] E. D. F. Groupe « Economie et Humanisme » de lyon, La conversion thermique du bois, 68 (1981).
- [33] K. E. L. Eriksson, 5th International Conference on biotechnology, In the pulp and Paper Industry, Kyoto, 515 – 533 (1992).
- [34] M. Ellatifi, « La forêt source d'énergie », Al-assas N° 35/36 p. 47-52 (1981).
- [35] F. Bergius, US. Patent publication n° (1) 391 (1921).
- [36] F. Fisher, « Chemical Breakdown of cellulose By pressure oxidation », Ges. Abhandl, Kent, Kohle, 5 : 211 (1921).
- [37] A. Lucchesi, G. Maschio, C. Rizzo, G. Stoppato, *Research on Thermochemical of Biomass Conversion*, 642 - 654 (1988).
- [38] H. Kafrouni, Thèse de Docteur Ingénieur, INPL, (1982).
- [39] G. Chen, K. Sjöström, E. Björnbom, *Industrial Engineering Chemical Research*, 31 : 883 - 889 (1991).
- [40] S. Angström, N. Lindman, « Energy from Biomasse and Wastes », Institute of Gas Technology, Ed. D. L. Klass, Florida (1981).
- [41] R. Dif, Thèse de Docteur Ingénieur, I. N. P. L. France, (1987).
- [42] P. L. Jr. Walker, F. Jr. Rusinko, L. G. Austin, *Advance in Catalysis*, 11 : 133 - 221 (1950).

- [43] A. Zeriouh, Thèse de troisième cycle, Faculté de Sciences, Rabat (1993).
- [44] F. Sahban, Thèse d'état, Faculté de Sciences, Rabat (1997).
- [45] M. Boumahmaza, Thèse d'état, Faculté des Sciences, Rabat (1991).
- [46] H. Pakdel, C. Roy, *Biomasse*, 13 : 155 - 171 (1987).
- [47] R. J. Evans, T. A. Milne, 193rd meet of the American Chemical Society, Denver, 155 - 171 (1987).
- [48] R. Font, P. T. Williams, *Thermochimica Acta* 250 : 109 - 123 (1995).
- [49] C. Branca, C. Di Blasi, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67 : 207 - 219 (2003).
- [50] S. Hanson, J. W. Patrick, A. Walker, *Fuel*, 81 : 531 - 537 (2002).
- [51] C. Koufopoulos, G. Maschio, M. Paci, A. Lucchesi, 3rd EC Conference, Ed. W. Palz, J. Coombs, D. O. Hall. Elsevier Applied Science Publishers, London, 837 - 841 (1985).
- [52] C. Koufopoulos, G. Maschio, A. Lucchesi, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, (1988).
- [53] A. Lucchesi, G. Maschio, A pilot, *Research in Thermal Conversion of Biomass*, 642 - 654 (1988).
- [54] A. Lucchesi, G. Maschio, Preceding of the workshop and EC, contractor's meeting. *Energy from biomass*, Ed. W. Patz and D. Pirrwitz, D. Redel Publishing Company, Dordrent, 289 - 295 (1984).
- [55] J. A. Caballero, A. Marcilla, J. A. Conesa, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44 : 75 - 88 (1997).
- [56] V. N. Shevkoplyas, V. I. Saranchuk, *Fuel*, 79 : 557 - 565 (2000).
- [57] F. S. García, A. M. Alonso, J. M. D. Tascón, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62 : 93 - 109 (2002).
- [58] A. Zeriouh, Thèse d'état. Faculté des Sciences, Rabat (2000).
- [59] E. F. Alaoui, Thèse d'état. Faculté des Sciences Rabat (2001).
- [60] *Encyclopedia Universalis France S.A*, Tout droits de propriété intellectuelle réservés (1999)
- [61] J. Fripiat, J. Chaudisson, A. Jelli, « Chimie physique des phénomènes de surfaces », Masson, Paris, (1971).
- [62] H. Freundlich, *Colloid and capillary chemistry english translation of 3rd German ed*, Methuen, London, (1926).
- [63] R. J. Umpleby, S. C. Baxter, M. Bode, J. K. Jr. Berch, R. N. Shah, K. D. Shimizu, *Analytica Chimica Acta* 435 : 35 - 42 (2001).

- [64] I. Langmuir, *Journal of American Chemistry Society*, 40 : 1361 (1918).
- [65] J. Avom, J. K. Mbadcam, M. R. L. Matip, P. Germain, *African Journal of Science and Technology*, 2 : 2, 1 - 7 (2001).
- [66] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *Journal of American Chemistry Society* 60 : 309 (1938).
- [67] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L. V. Radushkevich, *Zh. Fiz. Khim*, 21 : 1351, (1947).
- [68] M. Polanyi, *Deut. Physik. Ges*, 16, 1012, (1914); *ibid*, 18, 55, (1920); *Z. Electrochem*, 26, 370, (1920); *Z. Physik*, 2, 111, (1920).
- [69] A. Gil, P. Grange, *Colloids and Surfaces*, 113 : 39 - 50 (1996).
- [70] K. S. Knaebel, *Adsorption Selection*, Adsorption Research, Inc, Dublin, Ohio 43016.
- [71] A. Boukerroui, M. S. Ouali, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 25 : 583 - 590 (2000).
- [72] E. Windle Taylor, 1st symposium de l'IWSA sur l'utilisation du charbon actif dans le traitement de l'eau, Bruxelles, (1979), Pergamon Press. D. G. Gager, R. D. Fulker, *Water Treat. Exam.* 1 : 41 (1968).
- [73] T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki, *Carbon*, 35 : 9, 1315 - 1319 (1997).
- [74] P. N. Wadhawa, M. T. Matviya, L. S. Kovacic, W. R. Farmer, B. L. Pinker, *Demande de Brevet d'invention international*, publication n° : 1997/029045 (1997).
- [75] C. M. Castilla, *Carbon*, 42 : 83 - 94 (2004).
- [76] Q. Zhang, K. T. Chuang, *Advances in Environmental Research* 3 : 251 - 258 (2001).
- [77] S. I. Lyubchik, A. I. Lyubchik, O. L. Galushko, L. P. Tikhonova, J. Vital, I. M. Fonseca, S. B. Lyubchik, *Colloids and Surfaces*, 242 : 151 - 158 (2004).
- [78] I. M. Gullón, R. Font, *Water Research*, 35 : 2, 516 - 520 (2001).
- [79] V. K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, *Dyes and Pigments* 63 : 243 (2004).
- [80] C. Pelekani, V. L. Snoeyink, *Carbon*, 38 : 1423 - 1436 (2000).
- [81] Rajeshwarisivaraj, V. Subburam, *Bioresource Technology* 85 : 205 - 206 (2002).
- [82] D. Van De Kleut, W. Adrianus, *Demande de Brevet d'invention international*, publication n° : WO 01/085307 (2001).
- [83] J. Guo, A. C. Lua, *Materials Letters* 55 : 334 - 339 (2002).
- [84] J. Guo, A. C. Lua, *Materials Chemistry and Physics* 80 : 114 - 119 (2003).
- [85] J. Guo, A. C. Lua, *Separation and Purification Technology* 18 : 47 - 55 (2000).
- [86] « The used of powder activated carbon in the chemical, pharmaceutical and agro-food industries », *Technical Document*, Activated Carbon Department, CECA SA. (1996)
- [87] C. Aguilar, M. R. Sun Kou, H. Zapata, O. Carmona, L. Valderrama, *TECNIA*, 8 : 2, 17-22 (1998).

- [88] S. Trnetschek, G. Busse, E. Sachmann, Demande de Brevet d'invention international, publication n° : WO 2001/094261 (2001).
- [89] D. L. Castello, M. A. L. Rodenas, D. C. Amoros, A. L. Solano, Carbon, 39 : 741 - 749 (2001).
- [90] M. A. L. Rodenas, D. L. Castello, D. C. Amoros, A. L. Solano, Carbon, 39 : 751 - 759 (2001).
- [91] A. Bagreev, J. A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T. J. Bandoz, Carbon, 42 : 469 - 476 (2004).
- [92] L. Hsu, H. Teng, Fuel Processing Technology, 64 : 155 - 166 (2000).
- [93] H. Teng, T. S. Yeh, L. Hsu, Carbon, 36 : 1387 - 1395 (1998).
- [94] J. Barkauskas, S. Tautkus, A. Kareiva, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71: 201 - 212 (2004).
- [95] L. Khezami, A. Chetouani, B. Taouk, R. Capart, Powder Technology, article in press, accepted 4 May 2 (2005).
- [96] P. Y. H. Fung, US Patent, Réf : US 6 808 390 B1 (2004).
- [97] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A. P. Watkinson, Carbon, 38 : 1873 - 1878 (2000).
- [98] J. Hayashi, K. Muroyama, V. G. Gomes, A. P. Watkinson, Carbon, 40 : 617 - 636 (2002).
- [99] E. F. Jaguaribe, L. L. Medeiros, M. C. S. Barreto, L. P. Araujo, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 22 : 41 - 47 (2005).
- [100] N. AL HIMIDI, Thèse Doctorat National, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca (2005).
- [101] K. Legrouri, E. Khouya, M. Ezzine, H. Hannache, R. Denoyel, R. Pallier, R. Naslain, Journal of Hazardous Materials, 118 : 259 - 263 (2005).
- [102] E. Iniesta, F. Sánchez, A. N. García, A. Marcilla, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58 : 967 - 981 (2001).
- [103] T. T. Al-Khalid, N. M. Haimour, S. A. Sayed, B. A. Akash, Fuel Processing Technology 57 : 55 - 64 (1998).
- [104] A. Baçaoui, A. Yaacoubi, A. Dahbi, C. Bennouna, R. P. T. Luu, F. J. M. Hodar, J. R. Utrilla, C. M. Castilla, Carbon, 39 : 425 - 432 (2001).
- [105] A. H. El-Sheikh, A. P. Newman, H. K. Al-Daffae, S. Phull, N. Cresswell, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71 : 151 - 164 (2004).

- [106] F. S. García, A. M. Alonso, J. M. D. Tascón, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63 : 283 - 301 (2002).
- [107] E. M. Quijano, J. R. Lopez, *Información tecnológica*, 10, N° 3 : 17 (1999).
- [108] B. S. Girgis, A. A. El-Hendawy, *Microporous and Mesoporous Materials*, 52 : 105 - 117 (2002).
- [109] M. C. Baquero, L. Giraldo, J. C. Moreno, F. S. García, A. M. Alonso, J. M. D. Tascón, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70 : 779 - 784 (2003).
- [110] A. M. Youssef, N. R. E. Radwan, I. A. Gawad, G. A. A. Singer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 252 : 143 - 151 (2005).
- [111] Z. Yue, C. L. Mangun, *J. Economy, Carbon*, 40 : 1181 - 1191 (2002).
- [112] J. Yamashita, M. Shioya , T. Kikutani, T. Hashimoto, *Carbon*, 39 : 207 - 214 (2001).
- [113] W. Heschel, D. Müller, *Brevet d'invention international*, publication n°: 99/28234 (1999).
- [114] C. Teng, F. Wang, *Brevet d'invention européen*, Réf. 0 913 360 B1 (1997).
- [115] S. Nagano, H. Tamon , T. Adzumi , K. Nakagawa , T. Suzuki, *Carbon*, 38 : 915 - 920 (2000).
- [116] R. Katz, Y. Berman, *Demanda de Brevet d'invention international*, publication n°: WO 00/00429 (2000).
- [117] G. L. McConnachie, A.M. Warhurst, S.J. Pollard, V. Chipofya, 22nd WEDC Conference, New Delhi, (1996).
- [118] I. M. Lima, W. E. Marshall, *Bioresource Technology*, 96 : 699 - 706 (2005).
- [119] A. A. El-Hendawy, *Carbon*, 41 : 713 - 722 (2003).
- [120] F. Wu, R. Tseng, C. Hu, *Microporous and Mesoporous Materials*, 80 : 95 - 106 (2005).
- [121] F. Wu, R. Tseng, R. Juang, *Journal of Colloid and Interface Science* 283 : 49 - 56 (2005).
- [122] P. J. V. Aguilar, B. F. M. Alvarez, B. B. Wasserman, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 6 : ISSN 0329 - 5184 (2002).
- [123] M. C. Basso, A. L. Cukierman, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 8, ISSN 0329 - 5184 (2004).
- [124] B. Girgis, S. Yunis, A. M. Soliman, *Materials Letters* 57 : 164 - 172 (2002).
- [125] N. J. Welham, P. G. Chapman, *Fuel Processing Technology*, 68 : 75 - 82 (2000).
- [126] B. F. M. Alvarez, P. R. Bonelli, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* 7: ISSN 0329 - 5184 (2003).

- [127] R. C. Bansal, J. B. Donnet, H. F. Stoeckli. « Active Carbon », New York: Dekker, (1988).
- [128] B. R. Puri. « Chemistry and Physics of Carbon », Edited by Philip L. Walker Jr., volume 6, chapter 3.
- [129] T. Alvarez, A. B. Fuentes, J. J. Pis, J. B. Parra, J. Pajares, R. Menendez. Fuel, 73 : 8 1358 - 1364 (1994).
- [130] J. B. Parra, J. J. Pis, J. C. de Sousa, J. A. Pajares, R. C. Bansal. Carbon, 34 : 6, 783 - 787 (1996).
- [131] C. Moreno Castilla, M. A. Ferro Garcia, J. P. Joly, I. Bautista Toledo, F. Carrasco Marin, J. Rivera Utrilla. Langmuir 1143 : 86 - 92 (1995).
- [132] R. Papin, Adsorption, Encyclopédie Techniques de l'Ingénieur, P. 2730 (1977)
- [133] M. M. Dubinin, Chemistry and physics of carbon, Ed. P. L. Jr Walker, New York, (1966).
- [134] F. Ben Tahar, R. Ben Cheikh, J. F. Blais, Journal of Environmental Engineering Science 3 : 4, 269 - 277 (2004).
- [135] H. Von Blücher, E. De Ruitter, Demande de Brevet d'invention international, publication N°: WO 2001/083 368 (2001).
- [136] H. Von Blücher, E. De Ruitter, G. Voth, Brevet d'invention canadien, Réf : CA2 244 820 C (1996).
- [137] H. Von Blücher, E. De Ruitter, G. Voth, Brevet d'invention européen, Réf: EP0 802 882 B1 (1996).
- [138] J. L. Reymonet, C. Treuil, Brevet d'invention européen, Réf : EP 0 967 176 B1 (2003).
- [139] J. N. A. Sauer, US Patent, Serial N°: 182 881 (1925).
- [140] J. G. E. Staal, C. T. M. Scholten, Demande de Brevet d'invention international, N°: WO 2000/66490 (2000).
- [141] R. Cheng, Demande de Brevet d'invention international, N°: WO 2004/096706 (2004).

Chapitre 2

Matière première et appareillage

I- MATIERE PREMIERE

I-1- GENERALITES SUR L'ARGANIER

L'arganier (*argania spinosa*) est un arbre endémique du Maroc, de la famille des sapotacées [1]. Il pousse depuis 80 millions d'années dans les zones très arides, essentiellement dans le sud-ouest du royaume avec l'existence de quelques colonies dans la région de Rabat - Khemisset et dans l'extrême nord tout près de la zone méditerranéenne, vers la région de Beni Snassen.

L'arganier est un arbre de grande taille à tronc court et tourmenté ayant un suc laiteux [2]. Il porte une couronne très grande et son écorce est en "peau de serpent". Les feuilles sont pratiquement persistantes et les fleurs éclosent au printemps en petits glomérules axillaires blancs (figure 1).



Figure 1 : L'arbre d'arganier

Le fruit, une drupe de couleur vert - jaunâtre, est veiné de rouge au moment de la maturité. Il renferme le plus souvent [3] une graine unique dotée d'une coque dure dans laquelle loge l'amande (figure 2).



Figure 2 : Le fruit de l'arganier

La superficie que couvre actuellement l'arganeraie marocaine est de 828.000 ha avec une moyenne de 150 à 200 arbres par hectare [4]. Aujourd'hui, on peut considérer que la forêt d'arganier connaît un désastre, puisque la moyenne de peuplement n'est que de l'ordre de 10 à 50 unités par ha (figure 3).



Figure 3 : La forêt de Tamarar (région d'Essaouira)

Outre les conditions climatiques, d'autres causes sont responsables de ce recul de l'arganeraie. Il s'agit en premier lieu du développement intensif des cultures qu'on peut qualifier de haut rendement, et en particulier, les cultures sous serres. Il y'a lieu de citer également le facteur animal qui se sert de l'arganier comme pâturage (figure 4). En effet, sa législation, datant de plusieurs décennies ne lui offre pas une grande protection.



Figure 4 : L'arganier comme pâturage pour le bétail

Une fois recépé, l'arganier émet une boucle de rejets très importants et très puissants, en forme de dôme hérissé, avec des rameaux raides garnis d'épines et de petites feuilles.

L'arganier dispose également d'un système racinaire traçant, ce qui lui permet de profiter des moindres chutes d'eau [5].

L'arganier a une longévité moyenne de 125 à 150 ans et ne dépasse pas les 250 ans. Malgré son tempérament très robuste, l'arganier n'a pas un pouvoir colonisateur ou d'extension [6]. Il est présenté comme un arbre " toujours vert" qui peut être rencontré dépouillé de ses feuilles en cas de manque d'eau.

I-2- ASPECT HISTORIQUE [7]

Au XIII^{ème} siècle, l'arganier a été cité par IBN AL-BAYTAR dans son livre « Traité des simples » qui décrit l'arbre et la technique d'extraction de l'huile et qui a été traduit par Lederc en 1877.

En 1515, El Hassane Ben Mohamed El Wazzani El Zagyati, alias Léon l'Africain, parle de l'arganier dans son livre « Description de l'Afrique » comme étant un arbre épineux qui produit un fruit duquel on extrait une huile à très mauvaise odeur servant pour l'alimentation et l'éclairage.

En 1791, Hösst mentionne l'utilisation de l'huile d'argan dans les usines de savon, en l'occurrence celles de Marseille.

Dans la même année, le consul danois au Maroc Schousboe publie ses observations sur la flore marocaine et en particulier sur l'arganier. En 1801, plusieurs auteurs ont repris ses écrits et les ont complétés par la description de l'arbre avec plus de précision, et ont décrit par ailleurs le mode d'obtention de l'huile.

En 1819, Roem et Shoult créent le genre *Argania*, famille des sapotacées, monotype qui ne comprend qu'une seule espèce, l'arganier spinosa .

En 1888, Cotton isole un principe actif à partir du tourteau du fruit de l'arganier, l'identifie comme un mélange de saponines et l'appelle arganine.

De 1918 à 1924, les coupes charbonnières pratiquées abusivement dans l'arganeraie autour de Mogador pour l'approvisionnement des villes du Maroc telles Casablanca, Safi, Marrakech, ou même pour l'exportation vers l'Espagne, s'intensifièrent à un tel rythme que la forêt jusqu'alors conservée tant bien que mal, fut menacée d'une inévitable disparition. L'exploitation dans cette seule zone passait de 70.000 quintaux en 1920 à 100.000 en 1924. Ce qui, avec le pâturage subséquent, entraînait la disparition annuelle de près de 2.000 hectares. Déjà, les boisements de la région des Chiadma avaient en grande partie, depuis l'arrivée des Français, disparu du fait de la fabrication du charbon.

Sous l'action convergente des divers facteurs de déforestation, on peut évaluer la superficie des arganeraies détruites dans la région de Mogador depuis un siècle à 200.000 hectares environs [8].

En 1924, le secteur de l'arganier est cité par Braum - Blanquet et Le Maire dans leur mémoire « les études sur la végétation et la flore marocaine ». La même année, Emberger fait connaître l'existence d'arganiers dans la haute vallée de l'oued Grou entre Tidders et Rommani. Découvrant un autre îlot d'arganiers sur le versant nord du massif montagneux des Bni Snassen, pas loin d'Oujda, il précise en 1925 l'extension ancienne de l'espèce.

En 1926, Maire publie, à la suite de ses missions dans la région du Souss, un premier article sur la végétation au Sud - Ouest marocain, citant deux types d'arganeraies : celle de *Euphorbia echinus* du littoral atlantique et celle de *Hesperola burnum platycarpum* des montagnes d'Adar-ou-Amane, ébauchant ainsi la première classification d'arganeraies des plaines et des montagnes.

En 1929, Battino s'intéresse à l'huile d'argan et à d'autres produits de l'arganier, notamment l'arganine isolée par Cotton et à laquelle il prête une attention hémolytique in vivo et in vitro.

En 1938, Emberger publie « Les chèvres et l'arganier ». Tandis qu'en 1965, un ingénieur des eaux et forêts démontre déjà que l'exploitation abusive et le défrichement sont les deux principaux dangers qui menacent l'arganier.

Vu l'intérêt que présente l'arganier sur le plan écologique, certains pays l'ont introduit pour enrichir leur patrimoine forestier. Le premier mérite d'acclimatation revient à la Hollande qui a testé pour la première fois, et ce depuis 1697, l'introduction de cette espèce en Europe, suivie en 1711 par l'Angleterre, en 1852 dans le sud de la France, en 1927 en Californie et actuellement en Tunisie, en Libye et en Israël où il semble avoir donné de bons résultats [2].

I-3- UTILISATION DE L'ARGANIER

En plus de l'excellent charbon fourni par l'arganier, la richesse principale de ce végétal reste avant tout son fruit. Ce dernier va procurer la pulpe destinée à l'alimentation du bétail (chameaux, moutons, et surtout les chèvres). L'amande procure l'huile destinée à l'alimentation humaine.

Par ailleurs, l'arganier fournit un bois dur, résistant et lourd, d'une densité de 0,99 à 1,1; de couleur blanc-jaunâtre, utilisé également pour les besoins de la petite industrie familiale (charrues, poutres, ... etc.). Il constitue aussi un très bon bois de combustion, dont le rendement dépasse un quintal de charbon par stère [6].

I-4- ROLE SOCIAL ET ECONOMIQUE DE L'ARGANIER

L'arganier participe directement à la conservation des sols et à leur protection contre l'influence saharienne. C'est un arbre qui supporte la chaleur et la sécheresse, ce qui en fait un arbre des plus précieux dont la disparition entraînerait la désertification des régions qu'il recouvre. Il fournit, en plus de l'huile, plusieurs sous-produits importants (bois, tourteaux, feuillage, racines), tous exploitables.

L'arganier joue un rôle important dans l'équilibre socio-économique des populations des régions concernées. En effet, on estime qu'avec l'huile extraite de l'amande et avec les pâturages, ces régions ont pu résister à la sécheresse. Mais cet équilibre a été gravement compromis par une exploitation sauvage utilisant l'arganier comme matériau de base pour la fabrication du charbon.

L'importance capitale de l'arganier n'est plus à démontrer. Ses services sont innombrables : le bois est un bois de chauffage et donne un excellent charbon, le feuillage est un véritable pâturage suspendu qui constitue la seule nourriture des troupeaux pendant la saison sèche, la pulpe du fruit est un excellent fourrage et les graines donnent, après une série d'opérations, une huile comestible, base de l'alimentation des populations riveraines. La disparition de cet arbre entraînerait une grande perte pour le Maroc en général et pour le sud ouest du royaume en particulier.

I-5- ROLE ECOLOGIQUE DE L'ARGANIER

L'arganier joue un rôle vital dans la protection de l'environnement :

- protection des sols contre l'érosion, surtout que les sols d'implantation de l'arganier ont une faible capacité d'absorption des eaux pluviales du fait du pacage intensif et de la destruction de leur couverture préventive,

- l'arganier protège par son ombre « l'herbe pastorale et les plantes » et assure ses besoins en eau par voie d'évaporation et de condensation atmosphérique,

- dans les régions montagneuses, l'arganier facilite la pénétration de l'eau, ce qui entraîne une alimentation accrue de la nappe phréatique.

L'arganier est donc très précieux ; et s'il arrivait à disparaître, la région qu'il occupe serait envahie par le désert. Aucun autre arbre ne pourrait résister autant que lui à des conditions aussi difficiles [9,10].

De même, l'arganier est considéré dans les régions de l'extrême sud du Maroc comme une ceinture verte contre la désertification. La destruction de cet arbre entraînerait certainement une désertification de ces régions, et exposerait des millions de ruraux à l'exode rural.

I-6 SITUATION JURIDIQUE

Pendant fort longtemps, l'arganier n'a eu à jouer qu'un rôle essentiellement familial, celui de fournir des fruits, soit en vue de la production de l'huile, soit pour la nourriture des troupeaux.

Pendant la grande guerre (1914 – 1918) et les années qui ont suivi, la pénurie de combustibles a fait de l'arganier une grande source de charbon de bois pour les villes de Safi, d'Essaouirra et même de Casablanca.

En 1925, l'arganeraie fût placée dans le domaine privé de l'État ; ce qui a limité l'exploitation abusive de la forêt. Seules les populations locales conservent le privilège de son exploitation.

La plantation est actuellement pratiquée intensément par les services marocains des eaux et forêts [5].

I-7- REPARTITION GEOGRAPHIQUE

La principale aire géographique de l'arganier s'étend entre les embouchures de l'oued Tensift (au nord) jusqu'à celles de l'oued Souss (au sud). Ainsi, elle s'étale dans une grande partie de la plaine du Souss, sur le versant sud du Haut Atlas et sur le versant nord de l'Anti Atlas. La limite sud de la forêt d'arganiers se situe aux environs de l'Oued Noun (figure 5).

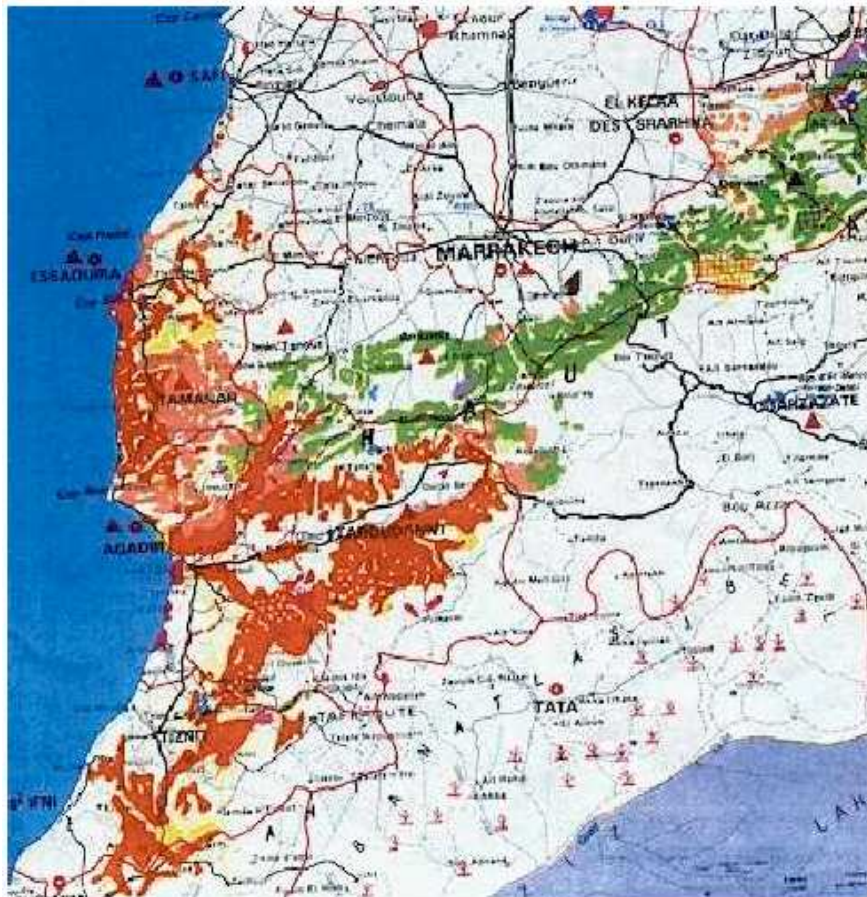


Figure 5 : Répartition géographique de l'arganier dans le sud ouest du Maroc

La forêt d'arganier est représentée par la couleur rouge [7]

Des colonies isolées d'arganiers se trouvent également au nord ouest du Maroc du côté d'Oujda, dans les monts de Beni Snassen.

Sur le plan écologique, le climat de l'arganier est spécial puisqu'il est caractérisé par un hiver chaud ou tempéré, une humidité de l'air très forte et une fréquence élevée des brouillards [11].

L'arganier est peu exigeant en eau ; il se contente d'une pluviométrie annuelle assez basse.

Pour ce qui est des conditions édaphiques, l'arganier n'a aucune exigence vis-à-vis du type de sol. En effet, le semis de graines sur des sols à pH variables a démontré que l'arganier est indifférent au pH du sol. Au Maroc, il a une grande faculté d'adaptation et pousse aussi bien sur des schistes, des quartzites, des roches calcaires que sur des alluvions et des sols salés. Par contre, il est exclu des sables mobiles profonds.

I-8- BOTANIQUE DE L'ARGANIER [7]

L'arganier, espèce endémique du Maroc, appartient à la famille des sapotacées qui renferment environ 600 espèces et 40 genres.

C'est le représentant le plus septentrional d'une famille essentiellement tropicale dont plusieurs espèces présentent un grand intérêt économique d'ordre alimentaire et/ou industrielle. La classification de l'arganier est décrite comme suit :

Embranchement	Phanérogames
Sous-embranchement	Angiospermes
Classe	Dicotylédones
Sous-classe	Gamopétales
Ordre	Ebénales
Famille	Sapotacées
Genre	Argania
Espèce	Argania spinosa.

I-9- MATERIAU ETUDIE

Le matériau de base pour la réalisation de cette étude est le bois d'arganier. Il a été utilisé sous forme de poudre après avoir été râpé avec une lime à bois et tamisé ensuite avant d'être stocké dans des flacons hermétiquement fermés pour éviter tout contact avec l'air qui contient de l'humidité.

II- TECHNIQUES D'ANALYSES

II-1- THERMOGRAVIMETRIE

La thermogravimétrie est une technique d'analyse qui suit l'évolution de la masse d'un système en fonction de la température ou du temps lorsqu'elle est soumise à un traitement physico-chimique. Appliquée aux composés minéraux ou organiques, elle trouve des applications dans des domaines très variés, en l'occurrence : la détermination de la stabilité thermique, la mise en évidence d'impuretés dans un constituant, le suivi des réactions d'oxydations et de réductions, l'évaluation du taux d'hydratation, celui des produits volatiles, du carbone fixe et des cendres.

Par ailleurs, c'est l'outil principal pour calculer les paramètres cinétiques (énergie d'activation, ordre de la réaction, facteur de fréquence) et déterminer les mécanismes réactionnels liés aux transformations thermiques.

Parmi les méthodes des études qui permettent la détermination des constantes cinétiques à partir des courbes thermogravimétriques, on cite :

La thermogravimétrie en régime isotherme basée sur la variation du poids en fonction du temps à température constante et la thermogravimétrie en régime dynamique qui vise à mesurer la variation du poids d'un échantillon en fonction de la température.

II-1-1- DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif utilisé pour la réalisation de ce travail est une thermobalance du type Mac Bain et Baker (figure 6), réalisée au laboratoire de la Réactivité des Systèmes Solides/ Gaz par le professeur L. BELKBIR [12]. Cette thermobalance a une sensibilité de l'ordre de 0,01

mg et est constituée d'un tube cylindrique vertical dans lequel pend un ressort en quartz fixé à l'extrémité supérieure du tube. L'extrémité libre du ressort est liée à une suspension supportant un porte-échantillon. Celui-ci se trouve dans la zone isotherme d'un four électrique. Un thermocouple de contrôle est placé à l'intérieur du tube réactionnel près du porte-échantillon est connecté à un système de régulation de la température. La variation du poids de l'échantillon se traduit par un allongement ou par une contraction du ressort. Cette variation de longueur est suivie par une lunette micrométrique dont la balance est dotée.

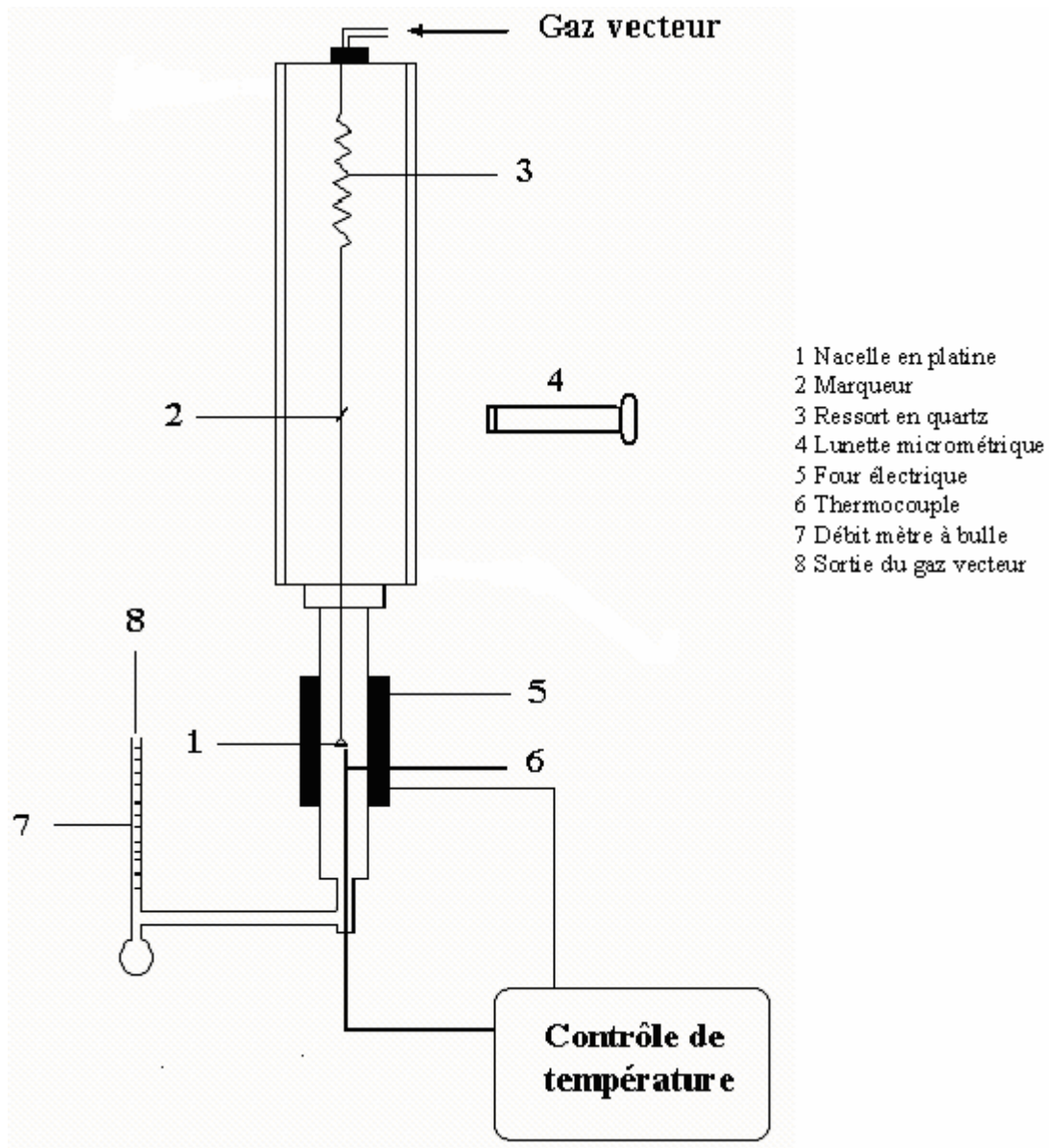


Figure 6 : Appareillage thermogravimétrique

II-1-2- LA BALANCE

La balance est de type Mac Bain et Baker. Elle est munie d'un ressort en quartz qui est fixé par sa partie supérieure à une enveloppe à double paroi qui lui sert à la fois de protection et de régulation de température. En effet, le ressort étant sensible aux variations thermiques, le contrôle de celles-ci devient nécessaire. A la partie inférieure du ressort, nous avons accroché une chaîne de suspension en quartz qui maintient une nacelle en platine dans le tube laboratoire de dimension convenable. Ce dernier est coiffé en partie par un four électrique.

II-1-3- LE FOUR

Le four est de forme cylindrique. Il est constitué d'une résistance chauffante en nickel chrome, noyée dans une terre réfractaire et isolée par une double paroi métallique dans laquelle est enfermé un serpentín de circulation d'eau de refroidissement. Une telle conception permet des montées et des descentes de température très rapides. Le four contient également un thermocouple chromel-alumel qui a pour but la régulation et la mesure de la température du milieu réactionnel.

II-1-4- LA CHAMBRE DE REACTION

Elle est constituée d'un tube en quartz qui est placé à l'intérieur du four électrique. La partie supérieure de la chambre comporte l'entrée des gaz vecteurs ou réactants. La partie inférieure comporte la sortie des gaz de réaction et le thermocouple. La fixation de la chambre sur la jaquette se fait au moyen d'un collier de type Lybold à fixation rapide permettant de placer ou de retirer facilement l'échantillon du tube réactionnel.

II-1-5- LA NACELLE PORTE ECHANTILLON

La nacelle que nous avons utilisée est en platine, de forme cylindrique et à fond plat. La nécessité expérimentale nous oblige à disposer d'un matériau inerte pour pouvoir refaire les essais dans les mêmes conditions. D'une part, ce matériau a une bonne conductivité thermique et une capacité calorifique assez faible. D'autres part, la forme de la nacelle étant plane, elle permet d'étaler convenablement l'échantillon de façon à avoir une mince couche de particules pour éliminer l'effet de tas lors du traitement. En plus de la couche mince de

l'échantillon, la faible quantité utilisée permet de s'affranchir des problèmes de diffusion à travers le lit, et par conséquent de minimiser le gradient de température dans ce dernier.

II-1-6- LE COURANT GAZEUX

Les gaz commerciaux utilisés dans ce travail sont l'azote, l'oxygène, le dioxyde de carbone et l'hydrogène. Pour en éliminer l'eau et l'oxygène en tant qu'impuretés avant de les introduire dans le milieu réactionnel, ces gaz traversent un piège garni de zéolite. Le débit gazeux est mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulles.

II-1-7- MESURE ET CONTROLE DE LA TEMPERATURE

La température de la zone de réaction est mesurée à l'aide d'un thermocouple Chromel -Alumel qui est placé au voisinage de la nacelle porte - échantillon. Le système de contrôle sert à fixer la température dans le cas où le régime utilisé est un régime isotherme ou encore à réaliser des montées linéaires de température dans le cas d'un régime dynamique. En effet, pour chaque étude, la droite $T = f(t)$ préalablement tracée est respectée durant l'expérience (figure 7).

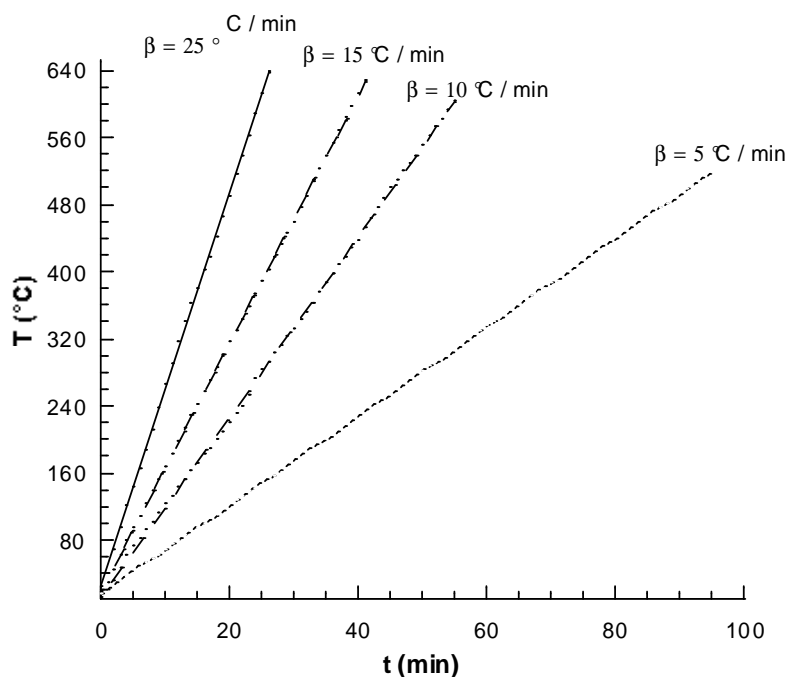


Figure 7 : Diagramme expérimental de montée linéaire de la température en fonction du temps pour chaque vitesse de chauffe β

II-1-8- MESURE DE PERTE DE POIDS

Les variations de masse de l'échantillon dans cette thermobalance sont indiquées par l'élongation du ressort de sensibilité connue. Afin d'évaluer cette élongation qui est proportionnelle à la perte en masse, la thermobalance est équipée d'un système optique de contrôle de position. Ce système est constitué principalement d'une lunette munie d'un micromètre sensible au 2/100 de millimètre.

La lecture de l'élongation est relevée par la position prise par l'extrémité inférieure du ressort sur le micromètre durant l'expérience. Afin de faciliter la correspondance entre l'élongation considérée et la variation de la masse, une courbe d'étalonnage à l'aide des masses marquées est préalablement tracée (figure 8).

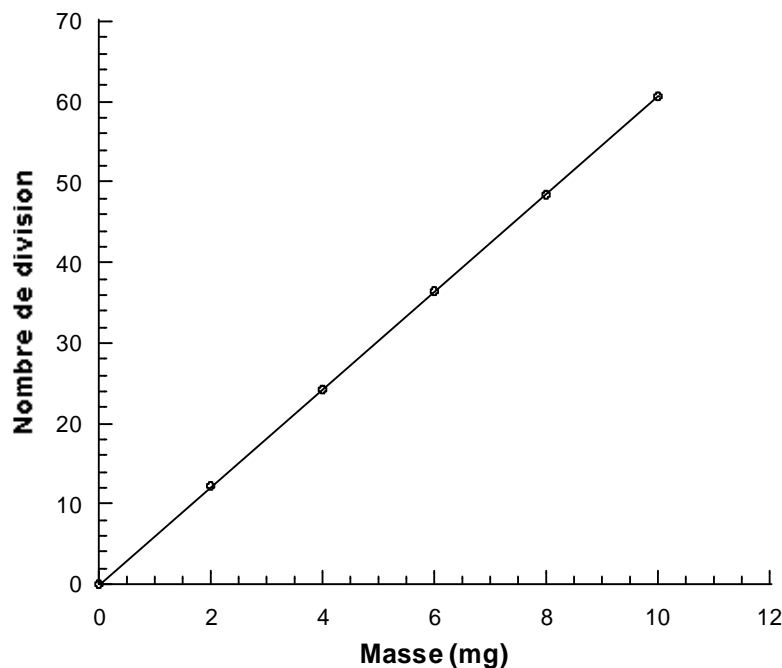


Figure 8 : Courbe d'étalonnage du ressort en quartz de la thermobalance

II-2- ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE

L'analyse calorimétrique différentielle connue sous le nom de « DSC », de son appellation anglo-saxonne (Differential Scanning Calorimetry), est une méthode similaire à l'analyse thermique différentielle connue sous le nom d'ATD.

Cette méthode est aujourd'hui la plus populaire et la plus répandue dans le monde des analyses thermiques. Bien que limitée en gamme de température (maximum 800°C), elle a trouvé de grands domaines d'application dans les industries des polymères, de la chimie organique et pharmaceutique, des produits pétroliers et à présent, de plus en plus dans l'industrie alimentaire. C'est l'outil idéal pour la mesure des paramètres thermodynamiques : enthalpie, chaleur spécifique, paramètres cinétiques [13].

II-2-1- PRINCIPE

Les transferts de chaleur entre le four et l'échantillon se font par conduction grâce à la plaque et au gaz de balayage. Les transferts de chaleur four-nacelle sont régis par l'équation suivante:

$$W = K \Delta U = F_1 - F_2$$

Avec :

K est la constante d'étalonnage du calorimètre (en $W.V^{-1}$),

ΔU est le signal calorimétrique (en V),

F_1 est le flux de chaleur entrant dans la nacelle produit (en W),

F_2 est le flux de chaleur entrant dans la nacelle référence (en W).

Cette différence de flux de chaleur est traduite par une différence de potentiel qui constitue la réponse de la technique.

II-2-2- APPAREILLAGE

L'appareil DSC utilisé est un microcalorimètre METTLER TA 8000 équipé d'une cellule de mesure DSC 821. Le calorimètre fonctionne de -150°C (par refroidissement à l'azote liquide) jusqu'à 700°C . Un schéma de l'appareil est représenté dans la figure 9.

Le calorimètre se compose principalement :

- d'un four en argent chauffé par une résistance et refroidi par un flux d'azote provenant d'un Dewar pressurisé. En ajustant les débits chaud et froid, le programmeur contrôle la température afin qu'à chaque instant, elle soit égale à la consigne,

- de deux creusets de volume standard (40 à 150 μL) qui sont en contact thermique avec le four grâce à une plaque en céramique. Cette plaque, constituant la tête de mesure, comporte 14 thermocouples or-or/palladium,

-d'un ensemble informatique de traitement du signal calorimétrique.

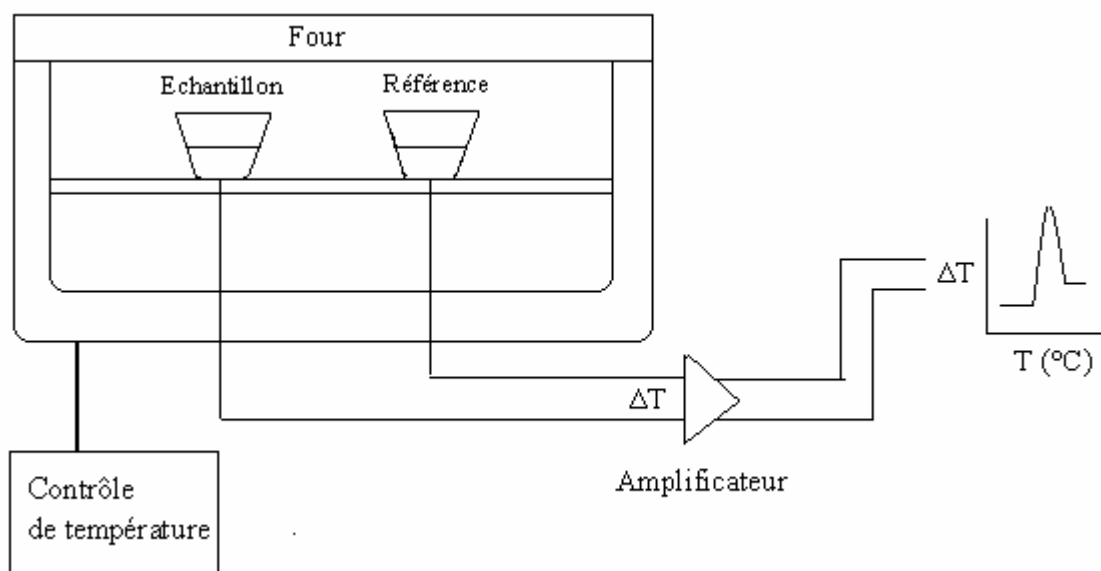


Figure 9 : Schéma descriptif d'un calorimètre

II-3- SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE ET INFRA ROUGE

L'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine qui s'étend du proche ultraviolet au très proche infrarouge (entre 180 et 1100 nm) a été abondamment étudiée d'un point de vue fondamental. Cette partie du spectre désignée par l'UV-Visible parce qu'elle englobe les radiations visibles pour l'oeil humain, apporte peu d'informations structurales. Par contre, elle a beaucoup d'importance en analyse quantitative [13].

Par ailleurs, l'absorption des radiations lumineuses dans le domaine $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ fournit des informations complémentaires structurales. La spectroscopie infrarouge est une méthode très utilisée pour mettre en évidence l'existence de fonctions chimiques.

Pour observer les vibrations du réseau, les échantillons solides sont dilués dans un matériau transparent aux infrarouges tel le KBr. Le mélange est broyé suivi d'une compression sous une pression de 10 atm.

Le calcul d'absorbances des composés dans le domaine de l'infrarouge ainsi que dans celui du proche UV-Visible se fait par l'application de la loi de Beer Lambert qui constitue la base de la méthode.

II-3-1- LOI DE BEER LAMBERT

Beer a établi une loi qui permet de calculer la quantité de lumière transmise après passage à travers une épaisseur donnée d'un composé en solution dans une matrice non absorbante. On associe à ses travaux ceux de Lambert qui avait posé les bases de la photométrie. Il en résulte la loi de Beer Lambert présentée sous la forme actuelle:

$$A = \varepsilon l C$$

Avec :

- A : Absorbance, paramètre optique sans unité.
- ε : Coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).
- l : Épaisseur de la solution traversée (cm).
- C : Concentration molaire (mol/l).

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé est du type Jasco V-530.

Le spectrophotomètre Infrarouge utilisé est de type Tensor 27.

II-4- MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

La microscopie électronique à balayage est une technique utilisée pour visualiser l'aspect morphologique d'un échantillon solide.

L'échantillon est mis à basse pression dans une chambre dans le MEB (nouvelle technologie qui ne nécessite pas de métallisation de l'échantillon). Il est bombardé par un faisceau d'électrons convergeant qui peut être fixé ou déplacé pour balayer la surface de l'échantillon. L'action de ce faisceau sur l'échantillon produit des électrons secondaires, dispersés, réfléchis et d'électrons Auger en plus de rayons X et de photons d'énergie variables. Les électrons secondaires et les électrons dispersés varient lorsque le faisceau balaye la surface étudiée. Cette variation est due aux changements dans la topographie de la surface.

Par ailleurs, les Rayons X permettent l'identification des éléments chimiques à la surface de l'échantillon, et par conséquent, évaluer leurs concentrations ; c'est l' « EDX ».

CONCLUSION

La connaissance du matériau utilisé est d'une grande importance pour les études expérimentales. Dans ce sens, nous avons élaboré une synthèse bibliographique approfondie qui nous a permis de bien mener notre investigation.

D'autre part, nous avons décrit tout le matériel utilisé pour la réalisation du présent travail et qui nous a permis d'obtenir les données physicochimiques souhaitées. C'est ainsi que nous avons eu recours à :

- l'Analyse Thermogravimétrique a été utilisée pour étudier le phénomène de la décomposition thermique et par la suite d'effectuer l'étude cinétique,
- L'Analyse Calorimétrique Différentielle nous a permis d'étudier les échanges thermiques lors de la réaction de pyrolyse,
- La Microscopie Electronique à Balayage a permis de visualiser les pores créés par l'activation chimique à l'acide phosphorique,
- La Spectroscopie Infra Rouge nous a permis de reconnaître les fonctions chimiques à la surface du charbon actif élaboré,
- La Spectroscopie UV – Visible a été utilisée pour le dosage des substances en solution pour la réalisation des isothermes d'adsorption qui nous ont permis d'évaluer les performances de notre charbon actif et de calculer approximativement sa surface spécifique relative aux macro et aux méso pores.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Z. Charrouf, D. Guillaume, *Journal of Ethnopharmacology* 67 : 7 - 14 (1999).
- [2] R. Maire, « sur une colonie d'arganiers des montagnes des Benisnassen ». *Bull. Soc. Nat. Af. Nord*, 16, 150 (1925).
- [3] E. G. Khamlich, Thèse de troisième cycle, Faculté des Sciences, Rabat (1994).
- [4] *Ere Nouvelle*, Numéro spécial, P.8 Nov. Et Déc. (1993).
- [5] M. Aoud, Thèse de troisième cycle, Institut Hassane II agronomique et vétérinaire (1989).
- [6] M. Benzyane, Thèse de troisième cycle, Institut Hassane II agronomique et vétérinaire (1989).
- [7] N. Radi, Thèse Doctorat d'Etat, Faculté de Pharmacie, Nantes, (2003).
- [8] P. Boudy, « Economie Forestière Nord – Afrique » Tome III, Ed. Larose, Paris (Ve), P. 262 - 269.
- [9] Z. C. Chafchaoui, Thèse d'Etat, Faculté des Sciences, Rabat (1991).
- [10] M. Ksir, Thèse de troisième cycle, Faculté des Sciences, Rabat (1986).
- [11] A. Benabid, M. Fennane, « Connaissance sur la végétation du Maroc » : phytogéographie, phytogéographie et séries de végétation, *Lazaroa*, 21 - 97 (1994).
- [12] L. Belkbir, 21th con. Int. Tech. des Micro-Thermobalances, Dijon, 753 (1983).
- [13] P. Le Parlouër, B. Legendre, *Revue Française de métrologie* 1 : 1, (2005).
- [14] F. Rouessac, A. Rouessac, *Analyse chimique, Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes*, 173 - 202, (1998).

Chapitre 3

Réactivité thermique du bois d'arganier

Nous nous proposons, dans ce chapitre, d'étudier la décomposition thermique du bois d'arganier en nous inspirant de celle des trois principaux constituants de la biomasse, à savoir : la cellulose, le xylane qui représente dans le présent travail l'ensemble des hémicelluloses, et la lignine. Nous avons cherché aussi à mettre en évidence l'influence des différents facteurs lors du processus de la décomposition thermique de ce type de bois.

L'analyse thermique est définie comme étant un groupe de techniques ayant pour but de faire subir à un échantillon un programme de température qui peut être dynamique ou isotherme. Au cours de ce traitement thermique, les propriétés physico-chimiques de l'échantillon étudié changent. Chacune des techniques thermiques d'analyse a pour objectif de suivre l'évolution d'un facteur lors du traitement thermique. La thermogravimétrie (ATG) est une technique qui consiste à suivre l'évolution de la masse en fonction de la température ou du temps. L'analyse thermique différentielle (ATD) et/ou la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) fournissent des informations selon lesquelles l'échantillon peut subir des changements exo ou endothermiques. Les données de ces techniques peuvent être utilisées pour l'étude cinétique de la décomposition thermique du solide étudié sous diverses atmosphères. D'autre part, le suivi du changement dimensionnel fait l'objet d'une autre technique d'analyse qui est l'analyse thermomécanique (ATM) dite aussi dilatométrie.

Pour mettre en évidence la reproductibilité de notre système, nous avons étudié les facteurs susceptibles d'influencer la réaction de décomposition thermique du bois d'arganier. Par la suite, nous avons étudié, dans les conditions optimales de travail, le comportement thermique des trois principaux constituants de la matière lignocellulosique à savoir : (le xylane qui représente dans ce travail l'ensemble des hémicelluloses, la cellulose et la lignine) en tant que produits isolés. Ceci nous permettra de donner une approche du mécanisme de décomposition thermique du bois d'arganier.

La proportion et la nature de la matière volatile et du résidu solide changent selon le mode opératoire [1]. C'est pourquoi, il est indispensable de travailler dans des conditions opératoires rigoureusement constantes et connues, telles la nature du gaz vecteur et son débit, la vitesse de chauffe, la granulométrie...etc. Tous ces facteurs ne modifient pas seulement les quantités des matières gazeuses, liquides et solides, mais aussi leurs qualités et la cinétique de leurs formations.

I- EFFETS DES FACTEURS EXPERIMENTAUX

La pyrolyse des produits lignocellulosiques pourrait être influencée par plusieurs facteurs tels : la préparation de l'échantillon, le temps de séjour au sein du réacteur, la taille et la forme de l'échantillon,...etc [2-6].

Dans le but de comprendre le phénomène de la pyrolyse du bois d'arganier et les effets des facteurs qui influencent cette réaction, nous nous proposons d'étudier chacun de ces facteurs séparément. L'étude de ces différents facteurs permet de déterminer les conditions optimales de la pyrolyse du bois d'arganier et l'orienter selon le produit final désiré.

Il existe plusieurs manières de suivre l'évolution de la masse dans une thermobalance ; nous avons choisi le pourcentage en perte de masse, vu que c'est un rapport sans dimension qui est défini comme suit :

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100$$

Avec m_0 et m_t qui représentent respectivement la masse initiale et la masse à l'instant t.

I-1- EFFET DU TAUX D'HUMIDITE DANS L'ECHANTILLON

Le bois est un matériau qui contient de l'eau. La quantité d'eau dans le bois dépend de plusieurs facteurs. Parmi ces facteurs, nous citons la nature même du bois et son origine, la durée de son exposition dans un milieu humide, la durée du temps du séchage...etc.

Le taux d'humidité est d'une importance capitale dans le commerce du bois, que ce soit pour la production du charbon ou pour la menuiserie. Plus le bois est humide, plus il perd de la valeur.

La figure 1 représente les thermogrammes ATG relatifs à la pyrolyse de deux échantillons de bois d'arganier de même souche. Le premier est un échantillon de bois sans traitement préalable. Le second est un échantillon étuvé à 80°C durant 24 heures. Nous remarquons que, sans traitement thermique, le bois d'arganier contient environ 10% d'eau. C'est donc un bois pauvre en eau par rapport à d'autres espèces qui peuvent contenir jusqu'à

25% d'eau. Ceci est une conséquence du fait que l'arbre d'arganier a une grande capacité d'adaptation au climat aride et à la sécheresse.

Par ailleurs, le bois étuvé à 80°C contient encore 4% d'eau. D'après Saastamoinen [7-12], le bois n'est totalement sec que si l'on dépasse la température d'ébullition de l'eau. Ainsi, aux environs de 105°C, on obtient le bois anhydre qui reprend rapidement une certaine humidité dès qu'il est exposé à l'air libre.

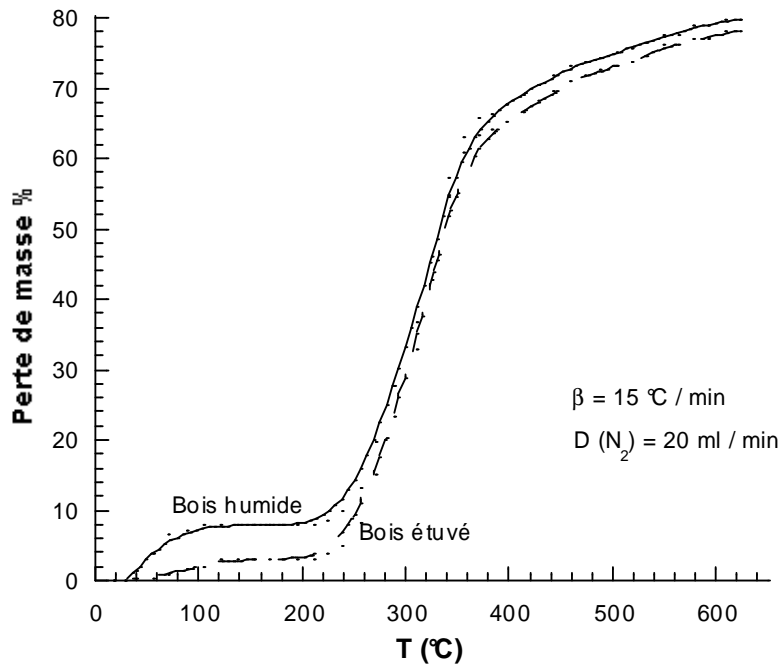


Figure 1 : Thermogrammes ATG de la pyrolyse du bois humide et étuvé

Afin d'éviter les problèmes liés au taux d'humidité dans le bois, et pour une meilleure interprétation des résultats des courbes thermogravimétriques, nous avons traité les données sous des bases sèches.

En effet, nous remarquons que lorsque nous exploitons les données sur base sèche, les deux thermogrammes deviennent parfaitement superposables (figure 2). Ceci voudrait dire que pour une même souche, le taux d'humidité ne présente pas de problèmes tant que nous représentons les résultats sur des bases sèches.

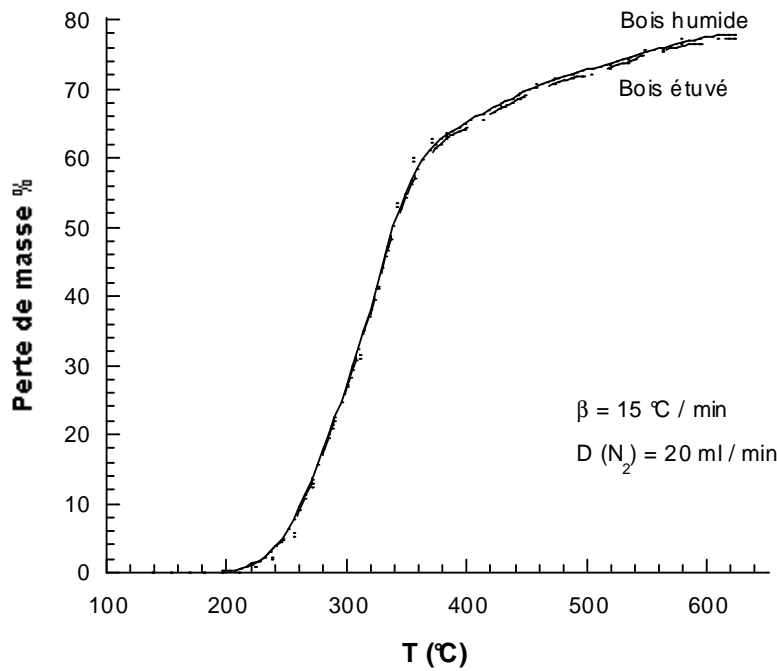


Figure 2 : Représentation sur base sèche des thermogrammes ATG de la pyrolyse du bois humide et étuvé

En raison de ce qui précède, toutes les données ultérieures concernant l'analyse thermogravimétrique seront traitées sur des bases sèches.

I-2- EFFET DE LA MASSE DE L'ECHANTILLON

Nous remarquons que lorsqu'on change la masse initiale de l'échantillon et en gardant une même vitesse de chauffe ($15^{\circ}\text{C}/\text{min}$), une même tranche granulométrique ($G \leq 125\mu\text{m}$ de diamètre) et un même débit de gaz vecteur ($20\text{ml}/\text{min}$), les thermogrammes ATG illustrés dans la figure 3 sont de mêmes allures. La différence entre ces thermogrammes se manifeste en la quantité du résidu solide en fin de pyrolyse. Plus la masse initiale est grande, plus le charbon résiduel est abondant. La masse initiale de l'échantillon a donc un effet sur la pyrolyse du bois d'arganier.

Ceci pourrait être expliqué par le fait que la chaleur diffuse dans le solide par le haut et via la paroi du porte-échantillon. Nous en concluons que l'effet de la masse initiale de l'échantillon est dû au phénomène de tas qui retarde la diffusion de la chaleur à travers l'échantillon, vu que le bois possède une conductivité thermique assez faible.

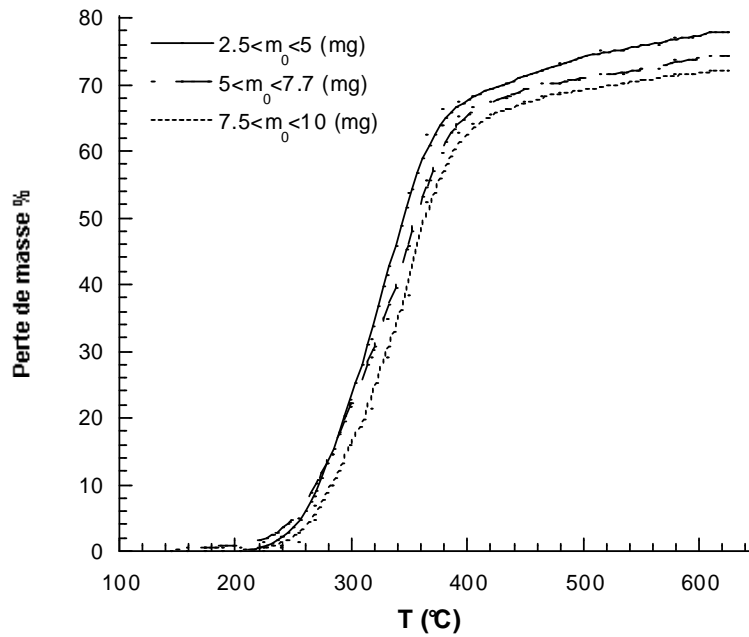


Figure 3 : Effet de la masse initiale de l'échantillon sur les thermogrammes ATG de la pyrolyse du bois d'arganier

En effet, selon Delmon [13], le trajet de l'énergie calorifique à l'intérieur d'une masse pulvérulente se représenterait par un réseau compliqué faisant intervenir à la fois des cheminements par l'intermédiaire du fluide remplissant les sites interstitiels entre les grains du solide et des cheminements à l'intérieur des grains et au contact entre eux. L'écoulement de la chaleur hors du lit peut se faire soit par la face supérieure de celui-ci, soit par la paroi sur laquelle il repose.

D'autre part, parmi les molécules gazeuses issues de la pyrolyse du bois, il existe des produits polymérisables. Ces derniers pourraient former de grandes molécules qui sont susceptibles d'être piégées entre les grains de l'échantillon quand le tas prend de l'importance.

En tenant compte de ce résultat, tous les échantillons traités ultérieurement auront une masse initiale de l'ordre de 5 mg pour réduire l'erreur relative due à la sensibilité de la microbalance et pour contrôler le phénomène de diffusion thermique dû à l'effet de tas tout en ayant une lecture aisée sur la lunette micrométrique.

I-3- EFFET DE LA GRANULOMETRIE

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée pour une granulométrie G variant de 0.125 à 0.4 mm de diamètre afin d'étudier l'influence de ce facteur physique. Les résultats sont regroupés dans la figure 4 où on remarque que lors de la pyrolyse du bois d'arganier, toutes les courbes ont la même allure et que les différences sont insignifiantes, même si on fait varier le diamètre des grains du simple au triple.

Sur la base de ces résultats et pour mieux minimiser les contraintes physiques telles la diffusibilité intra granulaire de la matière volatile et l'homogénéité de la température dans les grains, toutes les expériences, par la suite, seront menées sur des échantillons de même ordre de masse et de granulométrie comprise entre $0.125 < G \leq 0.180$ mm de diamètre.

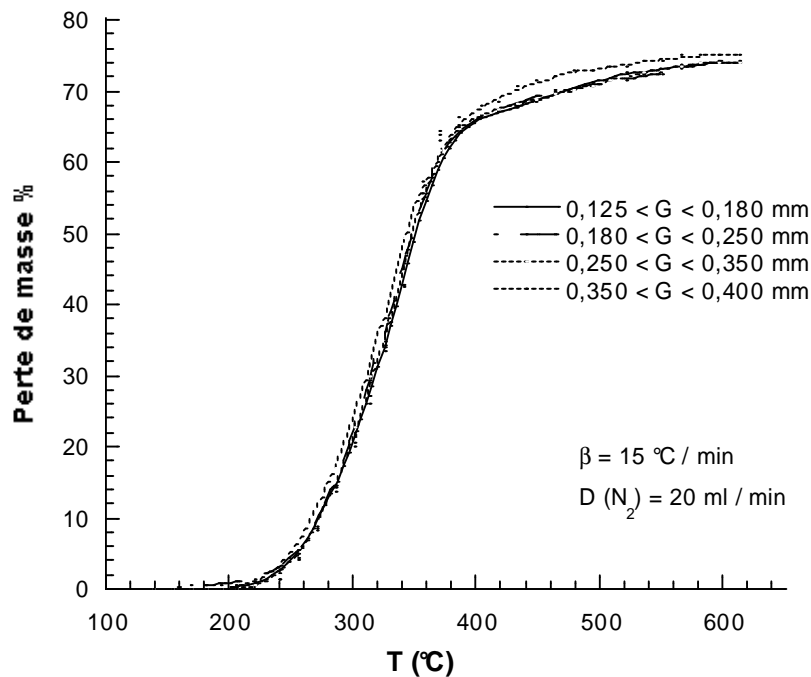


Figure 4 : Effet de la granulométrie du bois d'arganier sur les thermogrammes ATG lors de la pyrolyse

I-4- EFFET DU DEBIT DU GAZ VECTEUR

Le débit du gaz vecteur est un paramètre très important dans le phénomène de la thermolyse en général, car c'est le gaz vecteur qui fait évacuer les produits de la pyrolyse, à savoir les gaz condensables et les non condensables. Il traduit aussi le temps de séjour des

produits de la pyrolyse dans le réacteur, et par conséquent, il affecte les réactions physicochimiques dans ces derniers.

La figure 5 regroupe trois thermogrammes réalisés dans les mêmes conditions. En faisant varier le débit du gaz vecteur de 10, 15, 20 cm³/min, nous remarquons que les trois thermogrammes sont quasiment identiques à une différence près, c'est que le rendement du résidu solide en fin de réaction diminue quand on augmente le débit du gaz vecteur. Ceci pourrait être expliqué par le fait qu'un grand débit de gaz vecteur facilite l'évacuation des produits de la thermolyse. D'autre part, certains produits de la pyrolyse sont polymérisables, ce qui pourrait donner des macromolécules qui résistent à la température et qui pourraient, sous un faible flux de gaz vecteur, se loger dans les pores et les fissures du charbon résiduel, augmentant ainsi la proportion du résidu solide.

Nous constatons que la pyrolyse du bois d'arganier est sensible au débit du gaz vecteur. Pour cela, toutes les expériences qui vont suivre seront menées sous un débit de gaz vecteur avoisinant les 20 ml/min afin d'évacuer au maximum les produits de la pyrolyse et éviter la polymérisation de ces derniers ainsi que leur dépôt sur le résidu solide.

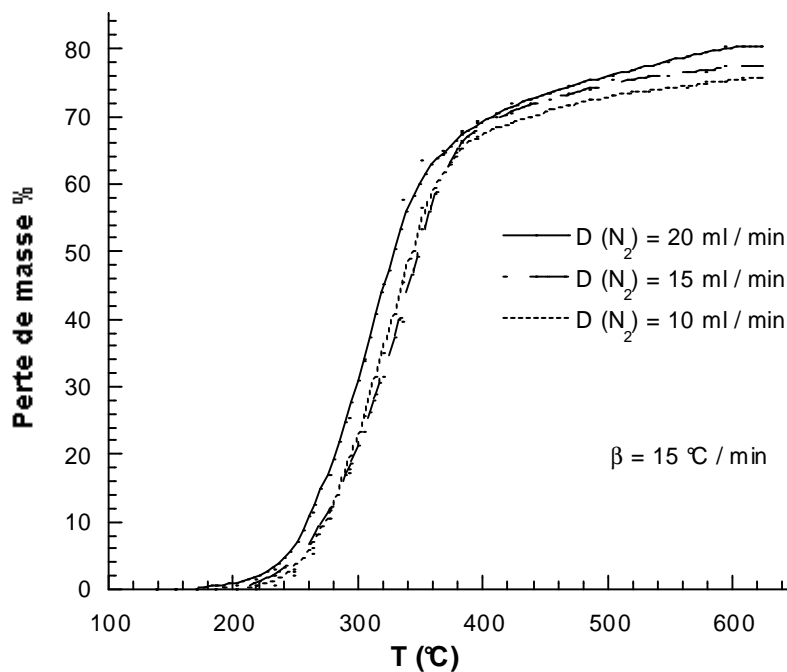


Figure 5 : Effet du débit du gaz vecteur sur les thermogrammes ATG de la pyrolyse du bois d'arganier

I-5- EFFET DE LA VITESSE DE CHAUFFE

La vitesse de chauffe est l'un des paramètres les plus étudiés lors de la pyrolyse en régime dynamique. Ce paramètre a souvent une très grande influence sur les thermogrammes représentant la réaction de pyrolyse. Cette influence se manifeste au niveau du rendement ainsi que sur la nature des produits obtenus. En effet, les produits formés sont partiellement destructibles ; et cette destruction est d'autant plus importante que l'est l'énergie fournie au système et quand la pyrolyse est lente.

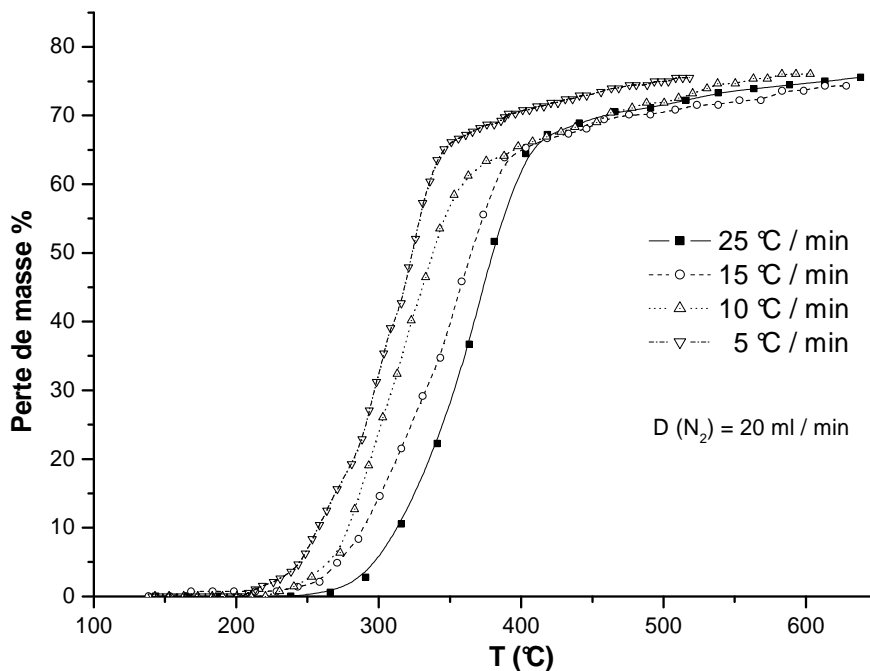


Figure 6 : Effet de la vitesse de chauffe sur les thermogrammes
ATG de la pyrolyse du bois d'arganier

D'après la figure 6, nous remarquons que lorsque nous faisons varier la vitesse de chauffe et en gardant constants tous les autres facteurs, le rendement en fin de réaction est à peu près le même. Néanmoins il a été démontré que la vitesse de chauffe influe fortement sur la nature des produits de la réaction aussi bien pour les matières volatiles que pour le résidu solide ainsi que sur les paramètres cinétiques de la réaction chimique [14,15]. En effet, selon la température du milieu réactionnel et selon le temps de passage dans le réacteur, les produits gazeux qui se dégagent peuvent se dégrader en de petites molécules de plus petites tailles, se polymériser ou se condenser, puis se fixer sur le résidu solide. Ces produits fixés se dégagent quand la température s'élève davantage.

Par contre, nous remarquons un retard des thermogrammes vers les basses températures au fur et à mesure que la vitesse de chauffe diminue. Ce phénomène est très souvent observé dans la littérature [16-18]. Ce retard est provoqué par l'énergie fournie au système qui gagne de l'importance quand la vitesse de chauffe diminue, car même si le flux de chaleur est faible dans le cas des petites vitesses de chauffe, le temps de séjour est trop élevé pour que l'échantillon emmagasine assez d'énergie pour réagir vite et rompre les liaisons chimiques qui cassent quand l'énergie de leur formation est atteinte. Ceci nous amène à dire que la pyrolyse du bois d'arganier est une réaction très sensible à la vitesse de chauffe.

Par ailleurs, le changement de la vitesse de chauffe entraîne également un changement dans le comportement thermique (figure 7).

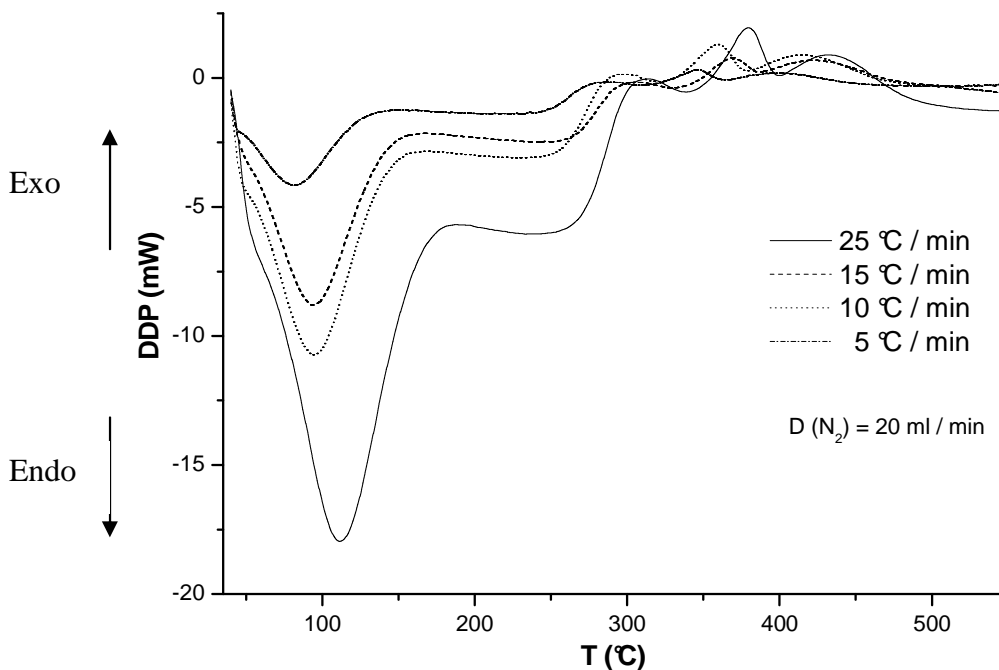


Figure 7 : Effet de la vitesse de chauffe sur les thermogrammes DSC de la pyrolyse du bois d'arganier

En plus du décalage qui a été noté dans le cas de l'analyse thermogravimétrique, nous remarquons que lorsque nous augmentons la vitesse de chauffe, les pics DSC relatifs au changement thermique deviennent importants. Ceci pourrait être expliqué par le fait que plus nous diminuons la vitesse de chauffe, plus nous nous approchons de la réversibilité et plus les échanges thermiques sont moins importants.

En analysant les changements observés par la variation de la vitesse de chauffe sur les thermogrammes ATG, nous avons constaté que ces changements sont assez réguliers.

La figure 8 représente l'évolution des températures « clés » (la température de début de réaction T_0 , la température de fin de réaction T_f , la température de demi réaction $T_{1/2}$ et la température ou la vitesse de réaction est maximale T_{max}) en fonction de la vitesse de chauffe. Nous remarquons que ces évolutions sont très régulières puisqu'elles donnent des droites.

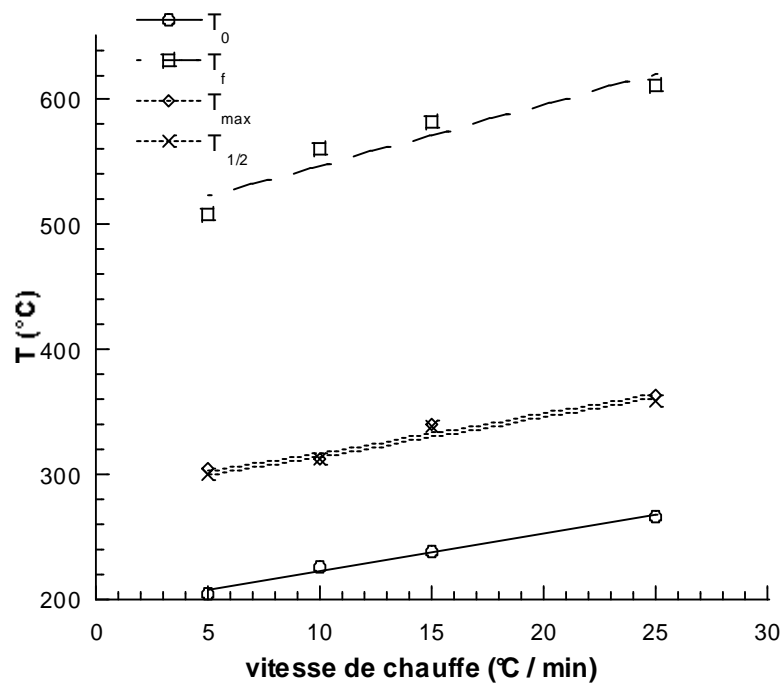


Figure 8 : Evolution des températures « clés » en fonction de la vitesse de chauffe

Les équations de ces droites en fonction de la vitesse de chauffe sont respectivement les suivantes :

$$T_0 = 192,8 + 2,99 \beta \quad \text{variation de la température au début de la réaction.}$$

$$T_f = 499,1 + 4,87 \beta \quad \text{variation de la température à la fin de la réaction.}$$

$$T_{1/2} = 288,4 + 3,04 \beta \quad \text{variation de la température de demi vague.}$$

$$T_{max} = 285,9 + 3,03 \beta \quad \text{variation de la température correspondante à la vitesse maximale de la réaction.}$$

Ainsi, nous obtenons les températures d'équilibre de dégradation thermique du bois d'arganier en extrapolant à la vitesse de chauffe $\beta = 0$ °C/min, d'où:

$$T_0 = 192,8 \text{ °C} \quad T_f = 499,1 \text{ °C} \quad T_{1/2} = 288,4 \text{ °C} \quad T_{\max} = 285,9 \text{ °C}$$

Pour approfondir notre étude, nous avons fait appel aux coordonnées réduites (figure 9). Pour ce faire, nous éliminons la dimension de l'axe des abscisses en traçant la perte de masse en fonction de $T/T_{1/2}$. Les thermogrammes sont quasiment superposables.

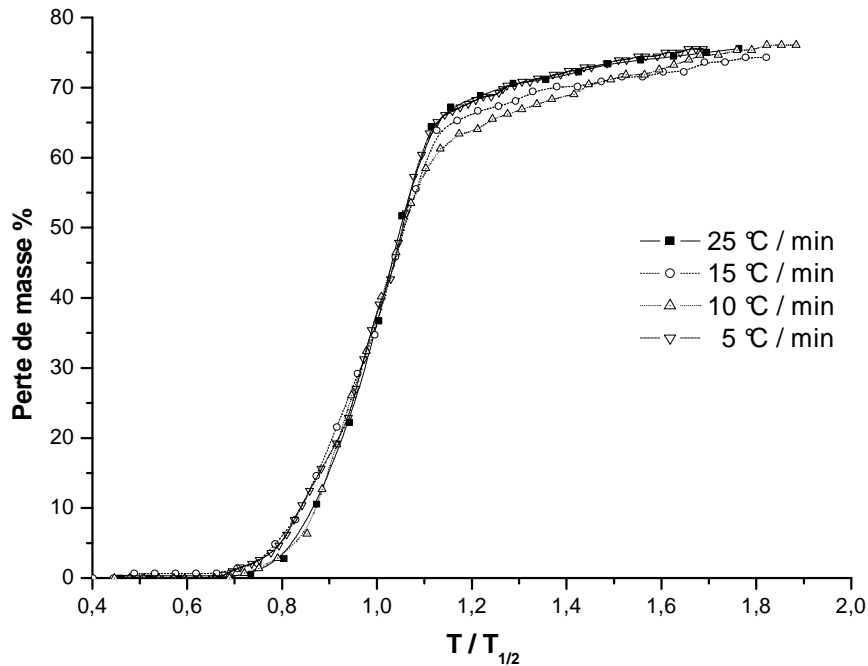


Figure 9 : Représentation en coordonnées réduites des thermogrammes ATG de la pyrolyse du bois d'arganier

Ceci nous amène à conclure que la vitesse de chauffe n'est pas un facteur déterminant de la pyrolyse. C'est-à-dire que, si l'on varie la vitesse de chauffe, on peut changer la cinétique de la réaction sans modifier la nature de celle-ci. L'état initial et l'état final restent inchangés.

Se référant sur les résultats des expériences précédentes, nous avons mis en évidence la reproductibilité dans le cas de notre système et nous avons pu déterminer les conditions optimales du travail. Sur cette base, les expériences de l'analyse thermique des trois principaux constituants de la biomasse et du bois d'arganier sont réalisées sur des échantillons ayant une masse de l'ordre de 5 mg, sous une atmosphère inerte d'azote à un débit de 20 cm³/min, en mode dynamique dont la montée linéaire de température est égale à 15 °C/min, et ce, dans un domaine de température qui varie depuis l'ambiante jusqu'à 650°C. Les

conditions ainsi citées caractérisent la pyrolyse lente en mode dynamique. Vu que nous ne nous intéressons qu'à la partie de la dégradation thermique du bois, tous les résultats seront représentés sur une base sèche afin d'éliminer la partie « déshydratation ».

II- PYROLYSE DES PRINCIPAUX CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE

II-1- PYROLYSE DU XYLANE

Les hémicelluloses forment un groupe de petites molécules hétérocycliques à cinq et à six chaînons riches en oxygène. Vu leurs tailles, ce sont les molécules les plus sensibles à la chaleur et qui produisent le moins de goudrons et le plus de gaz incondensables tels le CO et le CO₂. Pour étudier le phénomène de la décomposition thermique des hémicelluloses, nous avons choisi le xylane pour représenter l'ensemble de ces derniers.

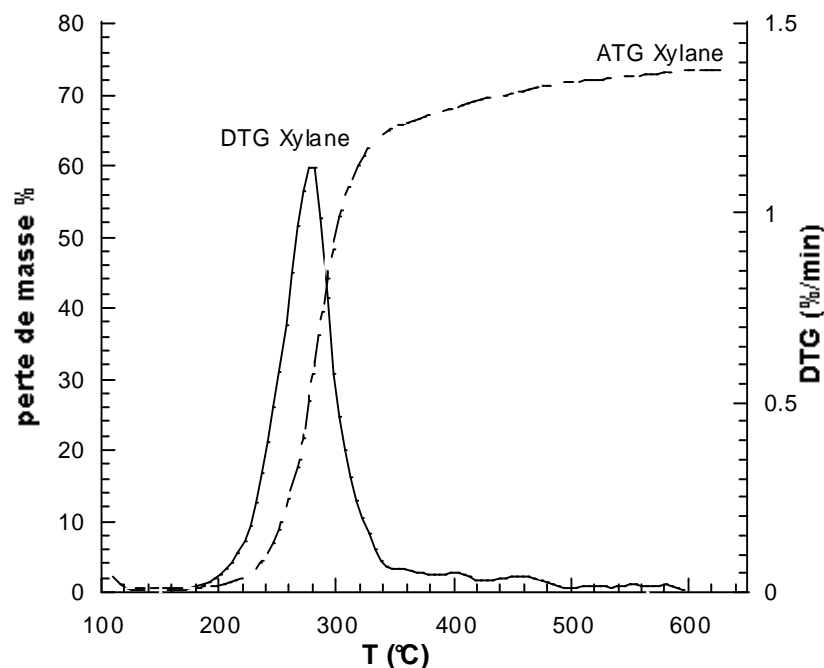


Figure 10 : Thermogrammes ATG et DTG de la pyrolyse du xylane

La figure 10 représente les thermogrammes ATG et DTG de la pyrolyse du xylane. Nous remarquons qu'au delà de la zone de température où s'effectue la déshydratation (de l'ambiante à 100°C), le xylane est stable jusqu'à une température de 180°C. Ensuite, il se décompose en deux étapes : la première est une petite initiation qui s'effectue entre 180°C et 220°C où le xylane brunît, avant de se carboniser totalement dans un intervalle de température très restreint (220°C - 340°C) où il subit des changements chimiques, physiques et structuraux

[19]. Le thermogramme DTG présente un seul pic qui représente la réaction de carbonisation qui est rapide puisque le pic est aigu, et que la pente de perte de masse est très verticale. La perte de masse se stabilise doucement aux environs de 340°C. Et au-delà de 500°C, la variation de ladite perte de masse est pratiquement nulle.

II-2- PYROLYSE DE LA CELLULOSE

Les tracés ATG et DTG de la pyrolyse de la cellulose (figure 11) ressemblent beaucoup à ceux de la pyrolyse du xylane. La cellulose, après la réaction de déshydratation, est stable vis-à-vis de la température jusqu'à 220°C. La décomposition thermique de la cellulose se fait en deux étapes. En effet, nous remarquons la présence de deux segments de pentes différentes dans le tracé ATG ; ce qui se traduit par un petit épaulement dans la courbe DTG. La première étape est là où la cellulose change de couleur et brunit comme c'est le cas pour le xylane. Cela concerne une très faible perte de masse dans la zone de température comprise entre 220°C et 280°C. La seconde étape, celle de la carbonisation, commence aux environs de 280°C et finit vers les 400°C. Elle se fait d'une manière plus brutale que dans le cas du xylane, puisque la pente de perte de masse est plus verticale dans le cas de la cellulose. D'autre part, le pic DTG est plus aigu et plus grand que celui du xylane. Contrairement à ce dernier qui est une molécule relativement petite, la cellulose résiste un peu plus à la température, vu sa cristallinité et son caractère polymérique.

D'après Shafizadeh [20], la première étape concerne la réduction du degré de polymérisation de la cellulose amorphe dont la masse molaire moyenne diminue légèrement par rupture des liaisons glycosidiques. Elle concerne aussi l'apparition de radicaux libres, l'élimination d'eau ainsi que la formation de groupes carbonyles supposés responsables du dégagement du dioxyde et du monoxyde de carbone.

La seconde étape se caractérise par un dégagement de gaz abondant riche en CO et en CO₂ entraînant avec lui des goudrons et des combustibles liquides aqueux qui sont en grande partie le formaldéhyde et l'hydroxyacétaldéhyde [21]. La majeure partie de la cellulose se réduit en gaz condensables et non condensables, et seulement une faible quantité négligeable du résidu solide reste dans le porte-échantillon.

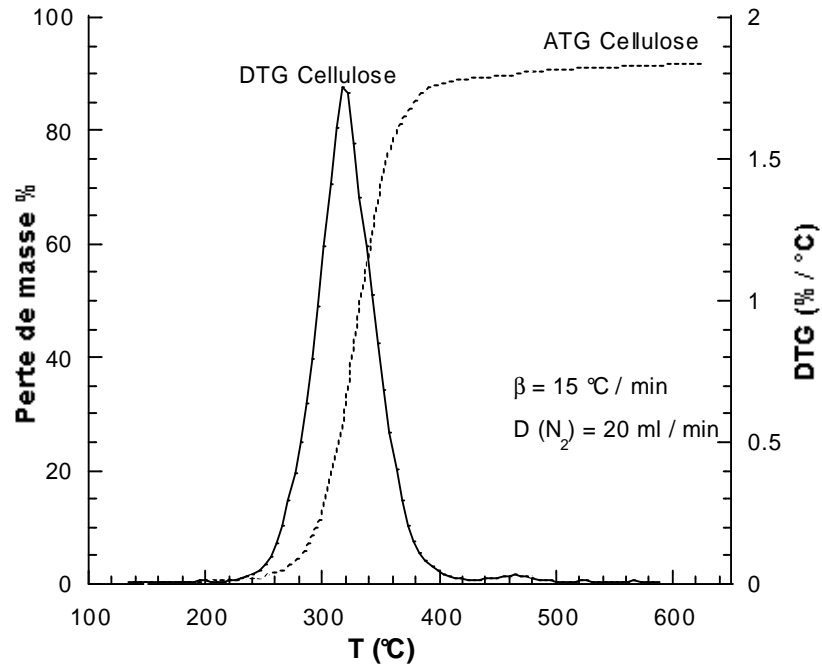


Figure 11 : Thermogrammes ATG et DTG de la pyrolyse de la cellulose

II-3- PYROLYSE DE LA LIGNINE

Si les phénomènes de décomposition thermique de la cellulose et du xylane se ressemblent jusqu'à un certain point, ceux de la lignine sont très différents. La figure 12 représentant les résultats de l'analyse thermogravimétrique de la lignine montre que celle-ci commence à se décomposer doucement à partir de 140°C. Cette décomposition se fait d'une manière très lente et continue jusqu'à 650°C. Il est important de préciser que lors de la pyrolyse de la lignine, la perte de masse continue jusqu'à une température de 800°C [26]. Au delà de 650°C, la perte de masse est surtout attribuée au départ de la matière organique adsorbée sur le charbon de lignine. En effet, l'analyse microscopique du résidu solide montre l'existence de pores et fissures.

Le thermogramme DTG nous montre que la décomposition de la lignine se fait en trois étapes. Ceci se traduit par l'apparition de trois pics larges. Le premier pic est sous forme d'épaulement situé entre 160 et 220°C qui ne peut se voir comme pic distinct que dans le cas des vitesses de chauffe très petites. Ce dernier correspond au ramollissement du réseau avec un dégagement d'une petite quantité de matière volatile. La seconde et la troisième étapes se manifestent dans les zones de température respectives de 240°C-300°C et 300°C-500°C. Elles sont dues à la décomposition thermique proprement dite. D'après la littérature [22-25], au

cours de ces deux étapes, il y a une rupture des liaisons éthers et des liaisons C-C qui ont une faible énergie. Cette rupture conduit à un grand nombre de radicaux qui se recombinent pour donner des produits polyaromatiques de plus en plus condensés donnant ainsi du charbon.

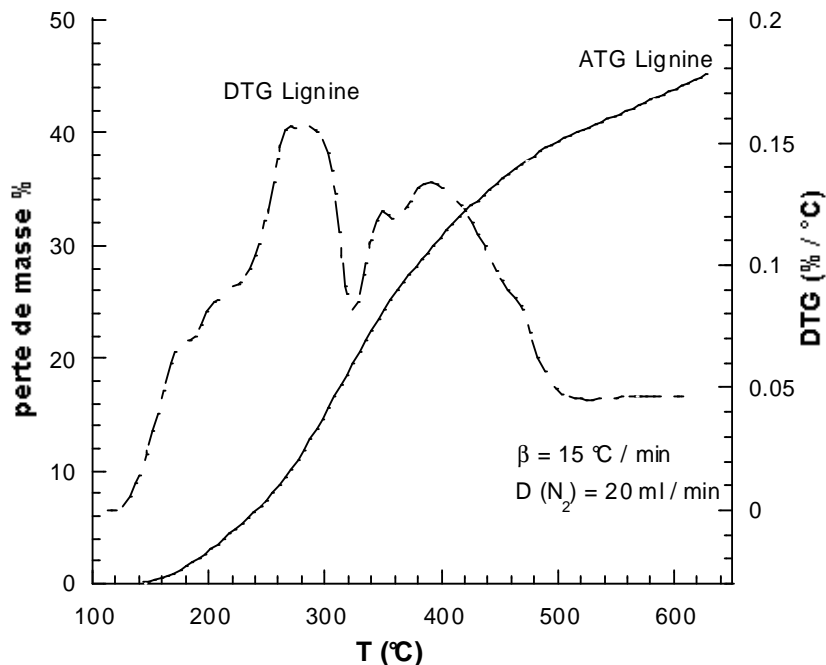


Figure 12 : Thermogrammes ATG et DTG de la pyrolyse de la lignine

Contrairement à la cellulose et au xylane qui se convertissent en majeure partie en gaz et en matières volatiles condensables avec une faible fraction de résidu solide (charbon), la lignine, après traitement thermique, produit du charbon en grande proportion. Le tableau 1 regroupe les températures optimales relatives à la décomposition thermique de chaque constituant du bois.

Tableau 1 : Températures optimales de décomposition thermique

	Xylane	Cellulose	Lignine		
			Etape 1	Etape 2	Etape 3
Domaine de décomposition (°C)	280	320	200	280	400

Les rendements en matières volatiles et en charbon des différentes matières étudiées ont été déterminés à partir des courbes thermogravimétriques et sont donnés dans le tableau 2. Généralement, la contribution de l'hémicellulose et de la cellulose à la perte de masse est plus

importante que celle de la lignine. Cette situation est inversée lorsqu'il s'agit de leur contribution dans la production du charbon.

Tableau 2 : Rendements en matières volatiles et en charbon des différentes matières étudiées

	Rendement en charbon (%)	Rendement en matières volatiles (%)
Xylane	24	76
Cellulose	10	90
Lignine (à 650°C)	54	46

III- PYROLYSE DU BOIS D'ARGANIER

Durant le traitement thermique sous une atmosphère inerte, la structure chimique des constituants du bois change, et par conséquent celle du bois aussi. Cela donne lieu au dégagement de matières volatiles légères (gaz non condensables), de matières volatiles lourdes (matières organiques condensables, goudron) et à la formation de résidu solide (charbon). La nature des produits de la pyrolyse dépend du temps, de la température du traitement thermique et des conditions opératoires.

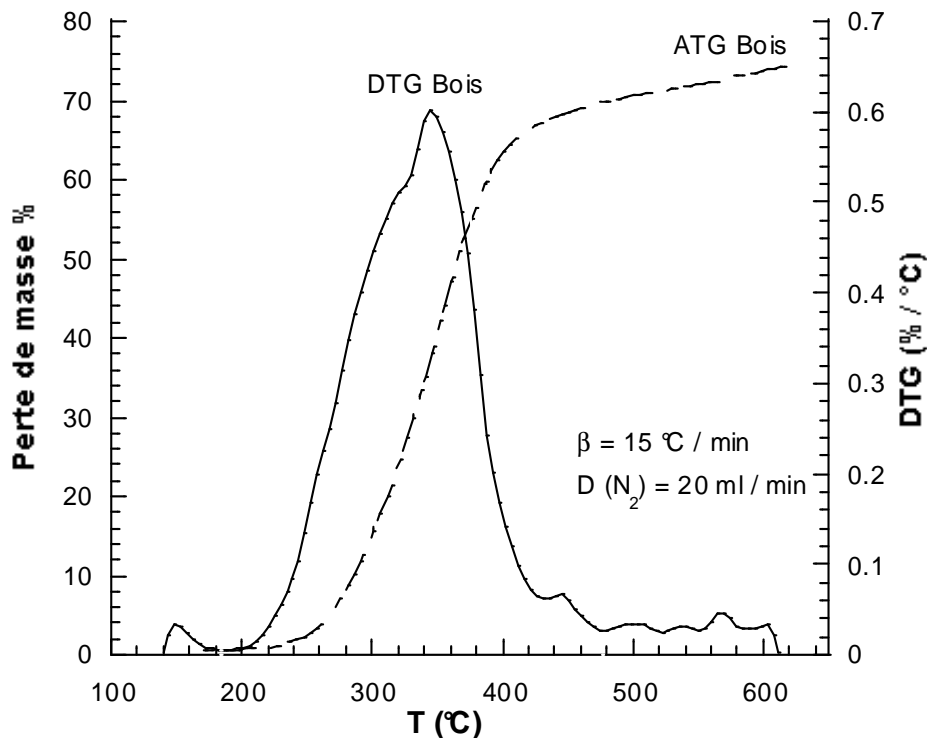


Figure 13 : Thermogrammes ATG et DTG de la pyrolyse du bois d'arganier

Le thermogramme ATG de la figure 13 relatif à la pyrolyse du bois d'arganier révèle l'existence de deux étapes lors de la pyrolyse. La première étape se fait à des températures inférieures à 280°C. Cette étape est due à la réaction de déshydratation et à la réaction de fragmentation qui produisent de la matière organique légère, de l'eau et de l'oxyde de carbone. Ces deux réactions ont une importance capitale dans la pyrolyse lente.

Notons qu'avant d'atteindre 280°C, ce sont les hémicelluloses qui sont les plus atteintes par la réaction de pyrolyse, tandis que la fraction de lignine dégradée, bien que sa dégradation commence à partir de 160°C, reste faible, voire même négligeable. Quant à la cellulose, seule la fraction amorphe est modifiée.

Au delà de 280°C, la cellulose commence à se fragmenter (dépolymérisation) en des fractions pouvant aller jusqu'aux monomères qui se dégradent par la suite selon le débit du gaz vecteur qui a une conséquence sur le temps de séjour dans le réacteur. Aussi, la lignine se dégrade mais à une vitesse beaucoup moins faible que celle de la décomposition de la cellulose. Si à 460°C on remarque une certaine stabilité du thermogramme, c'est parce que toute la cellulose s'est décomposée ainsi que toutes les hémicelluloses. Désormais, l'évolution de la perte de masse n'est assurée que par la décomposition de lignine qui continue au delà des 600°C.

La courbe DTG illustre bien le phénomène décrit ci-dessus. En effet, la courbe commence par un petit pic vers les 140°C qui correspond à la déshydratation et au départ des molécules d'eau dites liées, puisqu'elles sont retenues par des forces de tensions superficielles. La quantité de cette eau dans la biomasse dépend de la nature du bois et du temps de séchage effectué au préalable.

Nous remarquons que le thermogramme DTG présente un seul pic dont le sommet prend place à 350°C précédé par un épaulement dans l'intervalle de température avoisinant les 300°C. Ceci s'explique par le fait qu'il existe deux pics dont le second masque le premier et que nous ne pouvons séparer que si nous utilisons des vitesses de chauffe très petites.

Afin d'identifier les différentes étapes illustrées dans le thermogramme DTG de la pyrolyse du bois d'arganier, nous avons comparé les différents thermogrammes DTG de pyrolyse du xylane, de la cellulose et de la lignine illustrés dans la figure 14. Nous

remarquons que la vitesse de perte de masse de la lignine est négligeable par rapport à celle de la cellulose et du xylane.

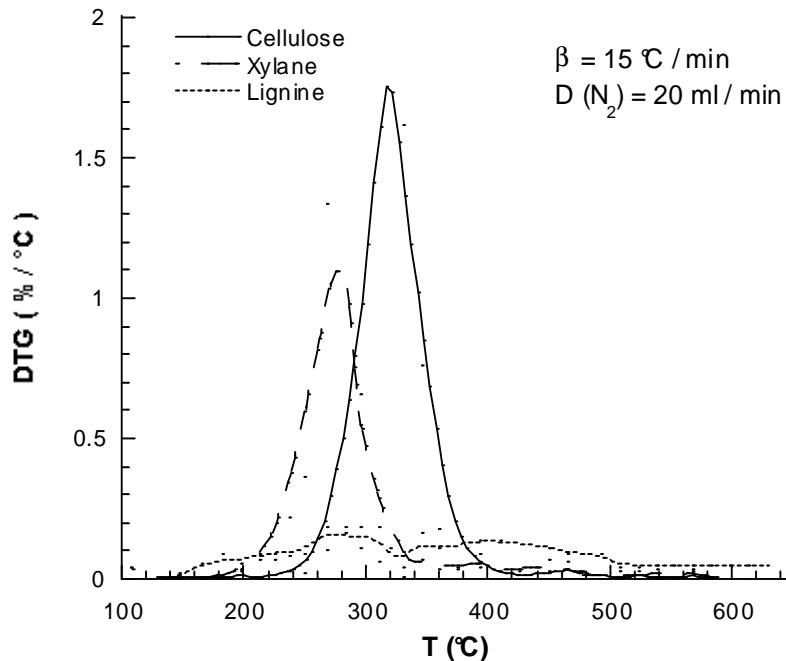


Figure 14 : Thermogrammes DTG de la pyrolyse de la cellulose, du xylane et de la lignine

D'autre part, les sommets des pics DTG relatifs à la dégradation du xylane et de la cellulose coïncident avec les pics DTG relatifs à la dégradation du bois. Nous pouvons donc avancer que la dégradation des hémicelluloses est responsable de l'épaulement repéré aux environs de 280°C et que la dégradation de la cellulose est responsable de l'apparition du pic lors de la dégradation du bois. Etant donné que les pics de la dégradation de la lignine sont très petits par rapport à ceux de la cellulose et du xylane (figure 14), ils sont masqués par ces derniers et par conséquent ne figurent pas dans la courbe DTG de la pyrolyse du bois.

Afin d'étudier la thermicité de la réaction de la pyrolyse du bois d'arganier, nous avons fait appel à la calorimétrie différentielle à balayage (Figure 15).

Le thermogramme DSC relatif à la pyrolyse du bois d'arganier présente quatre accidents thermiques qui se présentent comme suit :

- Le premier pic, endothermique, se situant aux environs de 100°C est imputable à la déshydratation. Ceci implique le départ de l'humidité qui existe dans la biomasse,

ainsi que les molécules d'eau dites liées par des liaisons physiques de Van Der Waals dont le départ se fait à une température légèrement supérieure de 100°C.

- Le second pic, aux environs de 280°C, large, également endothermique, pourrait être attribué à la dégradation des hémicelluloses. Ce pic masque celui des échanges thermiques relatifs à la première étape de la décomposition de la lignine. Dans cette étape, le bois brunit avec un dégagement de gaz légers riches en vapeur d'eau et en gaz carbonique. C'est la torréfaction du bois [27].
- Le troisième pic vers les 340°C est celui de la décomposition de la cellulose. A la fin de cette étape, nous obtenons un mélange de charbon et de lignine [27]. Comme se fut le cas pour l'étape précédente, ce pic masque celui des échanges thermiques relatifs à la seconde étape de la décomposition de la cellulose.
- Le dernier pic, aux environs de 400°C, légèrement exothermique, est dû à la décomposition de la lignine qui s'accompagne d'un dégagement de goudron et du départ des gaz adsorbés.

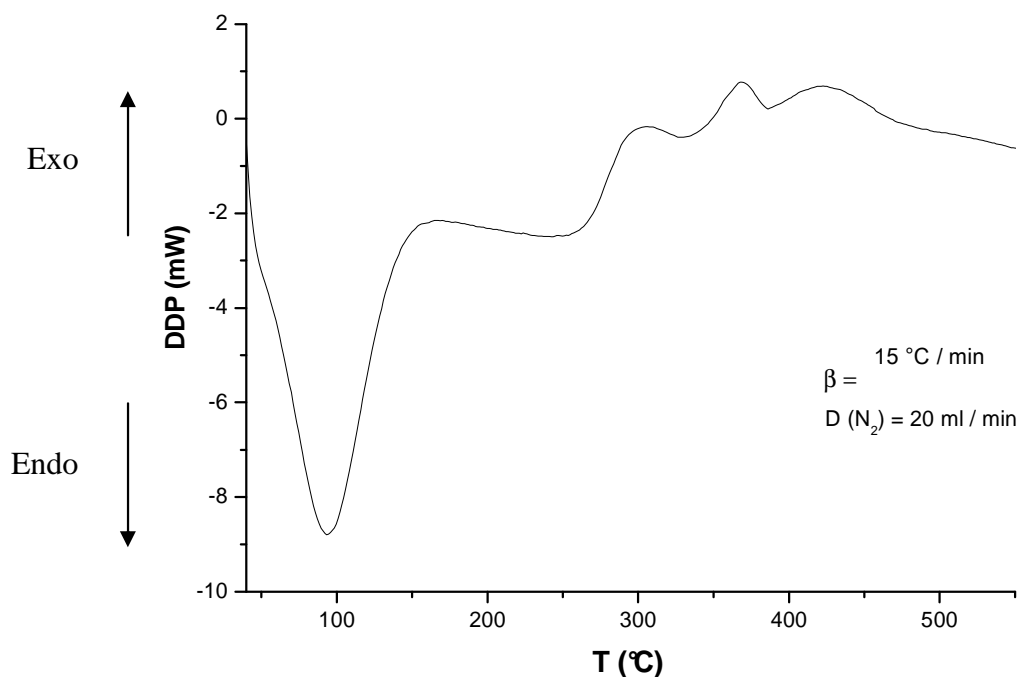


Figure 15 : Thermogramme DSC de la pyrolyse du bois d'arganier

Sachant bien que le bois est constitué principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine, et sachant aussi que la matière minérale et les extractibles ne représentent qu'un petit pourcentage que nous pouvons considérer comme négligeable, nous avons cherché à

exploiter les résultats obtenus par thermogravimétrie afin de connaître la proportion de chacun des principaux constituants de la biomasse dans le bois d'arganier.

IV- PROPORTION DES CONSTITUANTS DU BOIS DANS LE BOIS D'ARGANIER

La proportion de la cellulose est pratiquement la même dans toutes sortes de bois. Elle est de l'ordre de 40% en masse. Par contre, plus le bois est dur, plus il contient des hémicelluloses qui jouent le rôle de ciment qui relie les différents constituants du bois. La proportion des hémicelluloses dans le bois peut atteindre jusqu'à 35% en masse sur une base sèche pour un bois dur, et elle est de l'ordre de 25% pour un bois tendre. Contrairement aux hémicelluloses, la lignine, quant à elle, est plus présente dans les bois tendres que dans les durs. Son pourcentage peut varier entre 20 et 30% selon la nature du bois.

En étudiant bien les caractéristiques du bois d'arganier, nous avons envisagé une combinaison des trois principaux constituants de la biomasse qui se présente comme suit : 40% en cellulose, 25% en lignine et 35% en xylane qui représente l'ensemble des hémicelluloses. Ainsi, nous avons formé un mélange virtuel en vue de comparer son comportement thermique avec celui du bois d'arganier.

La figure 16 représente les thermogrammes ATG de la pyrolyse du bois d'arganier et celui relatif à la combinaison proposée des trois principaux constituants du bois. Nous remarquons que les deux thermogrammes ont la même allure et sont quasiment superposables. Un léger décalage de 10°C est noté dans la zone de température 250°C – 400°C qui est la zone de la réaction de décomposition thermique du bois. Ce décalage peut être expliqué par le fait que nous avons utilisé le xylane qui ne représente pas tout à fait l'ensemble des hémicelluloses. D'autre part, la négligence des autres constituants comme les terpènes et les tannins peut contribuer audit décalage, sans oublier l'existence de la matière minérale dans le bois qui peut jouer un rôle dans le phénomène de sa dégradation thermique.

Vu la similitude des courbes ATG du bois et de la combinaison des trois constituants, nous pouvons conclure que la proportion proposée pour les trois constituants du bois est satisfaisante pour le bois d'arganier. C'est-à-dire que le bois d'arganier contient approximativement 40% de cellulose, 35% d'hémicelluloses et 25% de lignine.

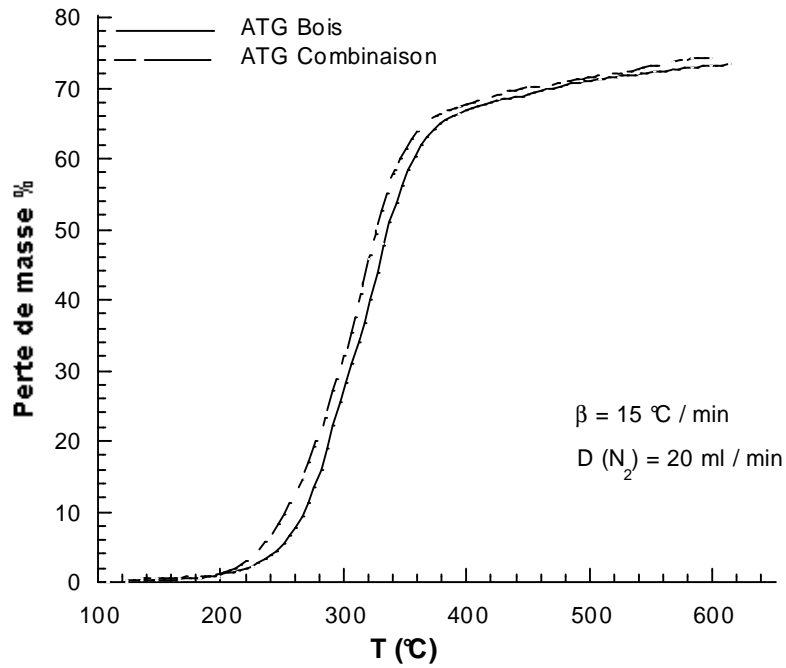


Figure 16 : Thermogrammes ATG du bois d’arganier et de la combinaison des trois principaux constituants du bois

Le tableau 3 regroupe les rendements en résidu solide et en matières volatiles pour le bois et pour la combinaison proposée.

Tableau 3 : Rendements en matières volatiles et en charbon pour le bois et pour la combinaison

	Rendement en charbon (%)	Rendement en matières volatiles (%)
Bois d’arganier	24	76
combinaison	26	74

La figure 17 nous montre que les thermogrammes DTG du bois et celui obtenu à partir de la combinaison des trois constituants sont aussi presque superposables avec le même décalage de 10°C dans la même zone de température qui est la zone de décomposition du bois représenté par un pic. Nous remarquons aussi que les vitesses de dégradation sont du même ordre de grandeur.

La courbe DTG du bois présente un seul pic précédé par un petit épaulement. Par contre, celui relatif à la combinaison des trois constituants présente deux pics bien distincts.

Ceci peut être expliqué par le fait que dans le bois naturel, les trois constituants sont liés entre eux. Alors qu'en utilisant la combinaison proposée, chaque constituant réagit indépendamment des autres vis-à-vis de la température. D'autre part, la présence de la matière minérale pourrait contribuer fortement à la différence du comportement noté.

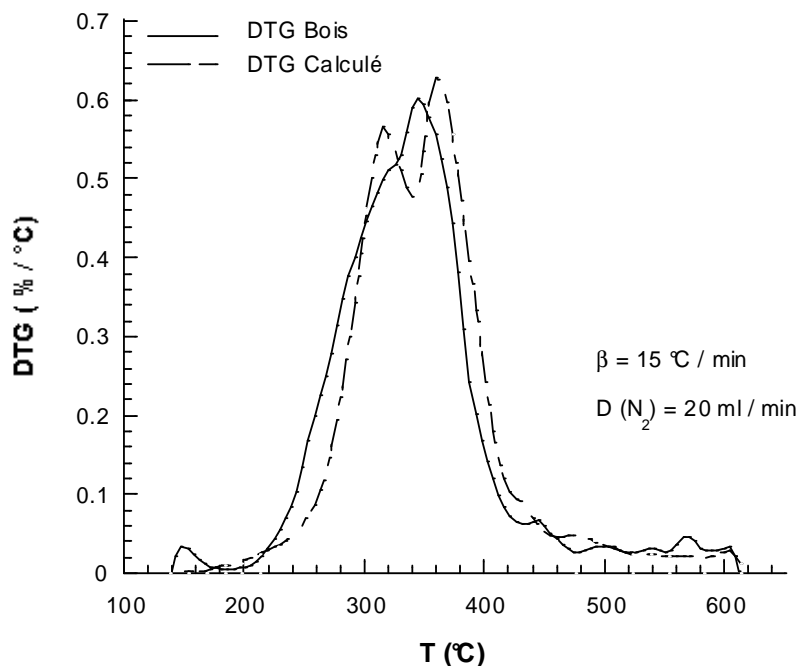


Figure 17 : Thermogrammes DTG du bois d'arganier et de la combinaison des trois principaux constituants du bois

V- PYROLYSE DU BOIS D'ARGANIER ET DES CONSTITUANTS DU BOIS IMPREGNES PAR H_3PO_4

On a souvent fait appel aux catalyseurs et aux agents chimiques dans toutes sortes d'industries, en particulier les conversions des hydrocarbures pétroliers, et ce, dans le but d'orienter les réactions et les équilibres chimiques afin d'optimiser la sélectivité et le rendement des produits souhaités. Mais ce n'est que récemment qu'on a essayé d'élaborer des techniques et des procédés faisant intervenir des agents chimiques et des catalyseurs pour la transformation du bois en produits nobles, le plus souvent, en combustibles pour substituer le pétrole en cas de crise telle celle de 1973.

Les agents chimiques utilisés dans la transformation du bois peuvent servir pour la production de gaz combustibles (H_2 , CH_4 , ...) ou pour la production de résidu solide (charbon actif). Ces agents chimiques peuvent être utilisés sous trois formes :

- mélange ou juxtaposition de l'échantillon au catalyseur,
- dépôt du composé choisi sur un support, soit neutre, soit acide,
- dépôt par imprégnation des échantillons à l'aide d'une solution de catalyseur suivi d'un séchage.

Cette dernière technique, largement rencontrée dans la littérature, consiste à utiliser comme agent chimique les acides et les bases minérales, les oxydes des métaux alcalins, alcalino-terreux et de transitions ainsi que les sels minéraux.

L'utilisation de l'acide phosphorique dans la transformation thermique des matières lignocellulosiques est assez fréquente [28,29].

Nous nous proposons ainsi d'étudier l'effet de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) sur la pyrolyse du bois d'arganier et sur celle des trois principaux constituants du bois (la cellulose, la lignine et le Xylane pour représenter l'ensemble des hémicelluloses).

Pour imprégner un échantillon en poudre (sciure de bois dans notre cas), nous le submergeons d'une solution d'acide phosphorique de concentration adéquate durant vingt quatre heures à température ambiante. Ensuite, l'échantillon est broyé après être séché dans l'étuve à $80^\circ C$.

V-1- PYROLYSE DES CONSTITUANTS DU BOIS IMPREGNES PAR H_3PO_4

V-1-1- PYROLYSE DE LA CELLULOSE IMPREGNEE PAR H_3PO_4

La figure 18 représente les thermogrammes ATG de la cellulose pré et post imprégnée avec de l'acide phosphorique. Nous remarquons que la perte de masse se manifeste très tôt par rapport à la pyrolyse proprement dite (sans agent chimique). En effet, la cellulose, en l'absence d'acide phosphorique et à basse température, se transforme en anhydrocellulose qui se dégrade par la suite dans le domaine de température comprise entre 280 et $400^\circ C$ laissant 10 % de résidu solide en fin de réaction. Par contre, en présence d'acide phosphorique, la

structure du biopolymère se décompose précocement dans un domaine de température allant de 140 à 300°C et laissant environ 45% de résidu solide en fin de réaction.

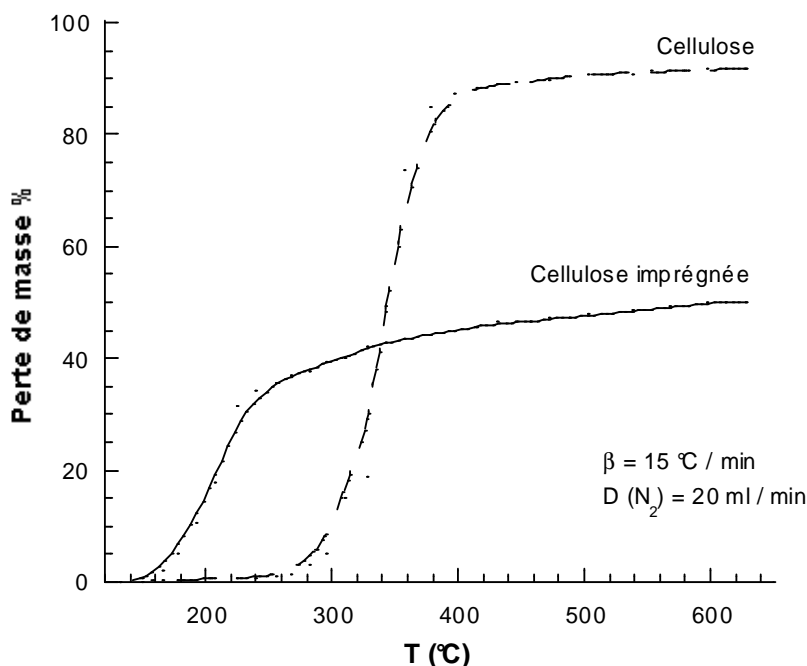


Figure 18 : Thermogrammes ATG de la pyrolyse de la cellulose pré et post imprégnée de 40 % d'acide phosphorique

Les présents résultats sont en accord avec ceux obtenus sur la pulpe de pomme par J. Tascón et coll [28] qui a pu démontrer, grâce à la spectroscopie infrarouge, qu'à haute température, il y a les réactions d'aromatisation et de carboxylation. Par contre, à 500°C, on ne trouve que les bandes carbonyles dans les spectres du résidu solide imprégné d'acide phosphorique indiquant ainsi que l'agent chimique utilisé introduit des fonctions oxygénées (alcool et / ou éther) dans le charbon résiduel.

V-1-2- PYROLYSE DU XYLANE IMPREGNE PAR H₃PO₄

La figure 19 représente les thermogrammes ATG du xylane pré et post imprégné avec de l'acide phosphorique. Nous remarquons que la présence de l'acide phosphorique agit fortement sur la pyrolyse du xylane. En effet, comme ce fut le cas pour la cellulose, la perte de masse se manifeste précocement en présence d'acide phosphorique dans un domaine de température compris entre 140 et 400°C. Au-delà de cette température, la perte de masse se stabilise pour laisser en fin de réaction un rendement d'environ 50% en résidu solide.

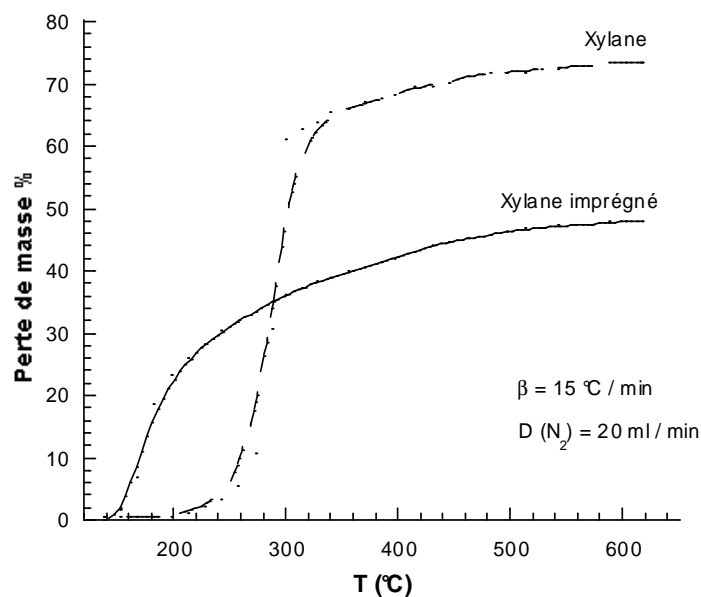


Figure 19 : Thermogrammes ATG de la pyrolyse du xylane pré et post imprégné de 40 % d'acide phosphorique

V-1-3- PYROLYSE DE LA LIGNINE IMPREGNEE PAR H₃PO₄

La présence d'acide phosphorique agit aussi sur la pyrolyse de la lignine. Elle provoque la dégradation prématurée et augmente le rendement du résidu solide en fin de réaction. Mais ce changement n'est pas aussi flagrant que dans le cas de la cellulose et du xylane (figure 20).

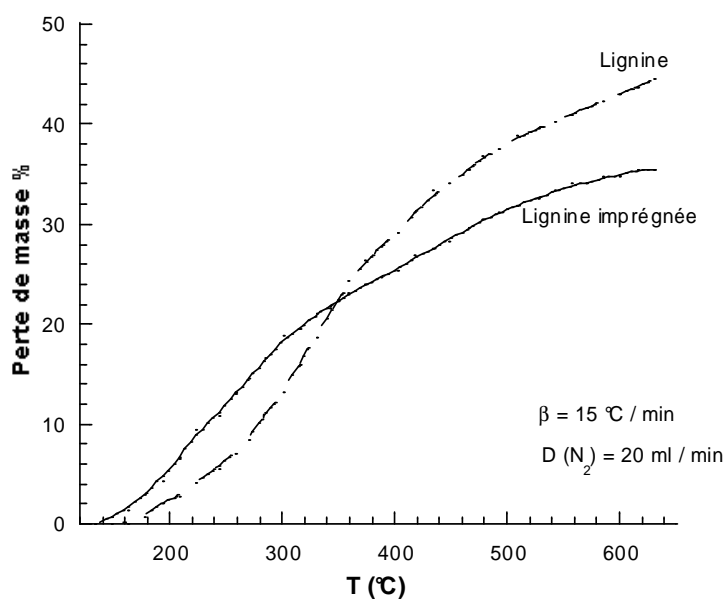


Figure 20 : Thermogrammes ATG de la pyrolyse de la lignine pré et post imprégné de 40 % d'acide phosphorique

Par ailleurs, Nous remarquons d'après la figure 21, que la cinétique apparente de la réaction change aussi.

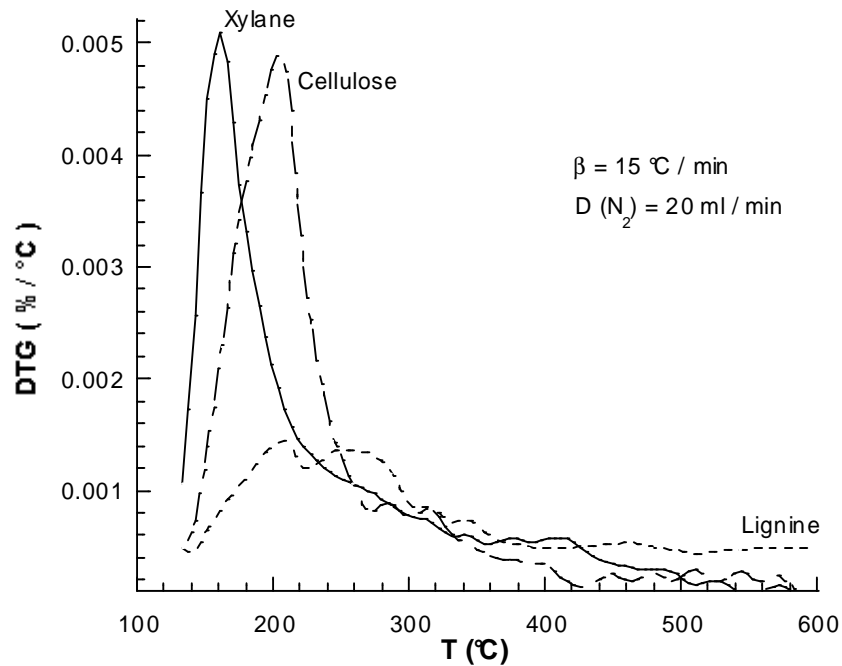


Figure 21 : Thermogrammes DTG de la cellulose, du xylane et de la lignine imprégnés de 40 % d'acide phosphorique

Les thermogrammes DTG relatifs à la pyrolyse de la cellulose, du xylane et de la lignine ont gardé le même nombre de pics que dans le cas de la pyrolyse simple. Néanmoins, les pics présentent de très faibles hauteurs en présence d'acide phosphorique qu'en son absence. Nous en concluons que le système a gardé le même nombre de transformations qui ont changé, du point de vue cinétique et réactionnel sous l'effet des imprégnations.

V-2- PYROLYSE DU BOIS D'ARGANIER IMPREGNE PAR H_3PO_4

Pour avoir une confirmation sur les résultats concernant la proportion des principaux constituants du bois dans le bois d'arganier, nous avons appliqué la même combinaison utilisée antérieurement à la pyrolyse simple pour des échantillons imprégnés d'acide phosphorique.

Après avoir confronté le thermogramme du bois imprégné et celui obtenu par la combinaison des trois principaux constituants du bois imprégnés (figure 22), nous avons

remarqué qu'ils sont quasiment superposables comme ce fut le cas dans la pyrolyse en l'absence d'acide phosphorique.

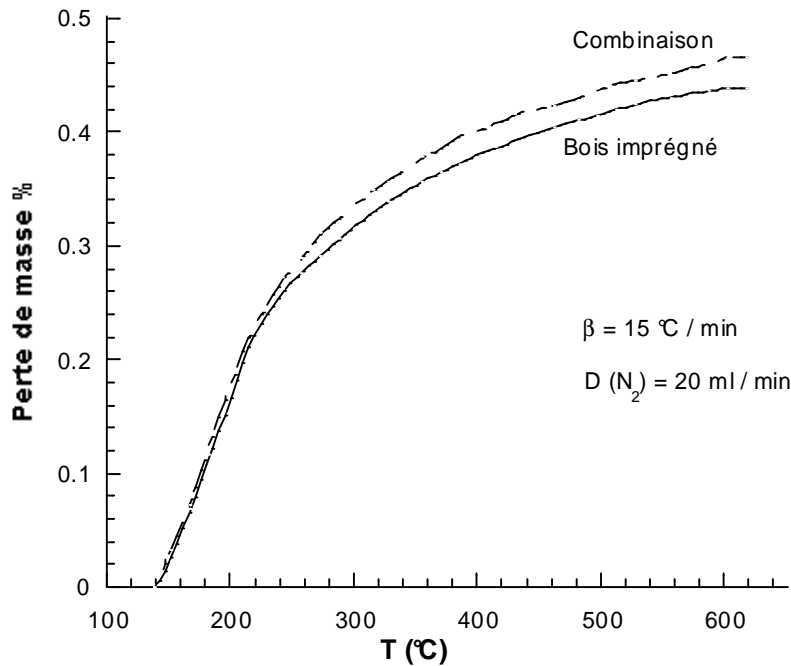


Figure 22 : Thermogrammes ATG du bois et de la combinaison des trois principaux constituants du bois imprégnés par 40% d'acide phosphorique

Notons aussi que les deux thermogrammes commencent à diverger à partir de 240°C. Ceci pourrait être expliqué par le fait que dans la première zone de température (140 – 240°C) il y a dégradation simultanée des trois produits. Mais au-delà de cette zone de température, les réactions de dégradation de la cellulose et du xylane se stabilisent, tandis que celle de la lignine continue provoquant ainsi la divergence des deux thermogrammes.

Les thermogrammes DTG illustrés dans la figure 23 relatifs à la pyrolyse du bois imprégné d'acide phosphorique et à la combinaison des trois principaux constituants du bois imprégnés par H_3PO_4 confirment les résultats antérieurs.

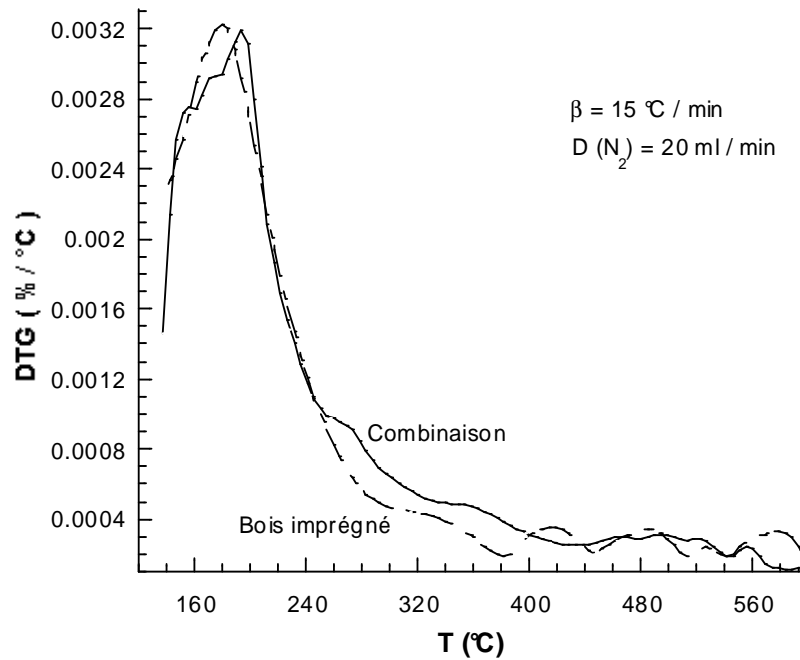


Figure 23 : Themogrammes DTG du bois d'arganier et de la combinaison des trois principaux constituants du bois imprégnés d'acide phosphorique

En effet, les deux thermogrammes présentent un seul pic chacun, à la différence que le pic correspondant à la combinaison présente un épaulement, tandis que le pic lié à la pyrolyse du bois imprégné ne présente qu'un pic homogène. Ceci nous amène à la même conclusion que, dans le bois, les trois principaux constituants sont liés entre eux alors que dans la combinaison proposée, chacun réagit indépendamment des autres vis-à-vis de la chaleur.

V-3- EFFET DE LA CONCENTRATION EN ACIDE PHOSPHORIQUE SUR LA PYROLYSE DU BOIS D'ARGANIER

Afin d'étudier l'effet de la quantité de l'acide phosphorique utilisée pour l'imprégnation sur la conduite thermique du bois d'arganier, nous avons jugé utile de commencer par étudier le comportement thermique du bois imprégné d'eau distillée. C'est-à-dire la sciure de bois imprégné par une solution de concentration nulle en acide phosphorique.

La figure 24 représente les thermogrammes ATG relatifs au bois et au bois imprégné par de l'eau distillée.

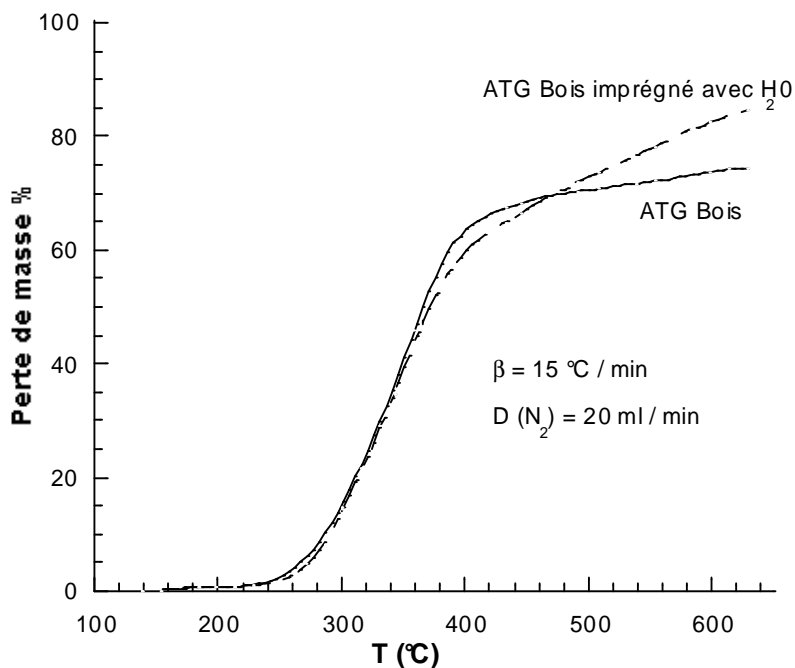


Figure 24 : Thermogrammes ATG du bois brut et du bois imprégné avec H₂O

Nous remarquons que les deux thermogrammes sont identiques dans une première zone de température comprise entre 100 et 350°C. Ce domaine est celui de la décomposition du xylane et de la cellulose. Tandis qu'au-delà de ce domaine de température (320-600°C), nous remarquons une certaine divergence des deux thermogrammes. Pendant que la perte de masse du bois se stabilise aux environs de 76% vers 600°C, celle du bois imprégné avec l'eau distillée continue à évoluer pour atteindre 85% au environs de 600° C. Ceci pourrait nous amener à conclure que l'imprégnation par l'eau distillée n'a aucune influence sur le comportement thermique du xylane et de la cellulose, vu qu'il n'y a eu aucun changement dans les courbes ATG. Ces deux constituants (le xylane et la cellulose), vu leurs structures, sont des molécules stables vis-à-vis de l'eau. Par contre, étant une macromolécule et ayant un grand nombre de liaisons éthers, fragiles et sensibles à l'eau, la lignine est fragmentée en molécules de tailles moins importantes rendant ainsi la décomposition plus facile sous l'effet de la température et par conséquent un rendement moins important en charbon.

Après avoir imprégné la sciure du bois d'arganier par des solutions d'acide phosphorique de manière à avoir des pourcentages en acide allant de 10 à 40% en poids de la masse initiale de l'échantillon, nous avons constaté que le comportement thermique a radicalement changé. En effet, d'après la figure 25, l'évolution de la perte de masse en fonction de la température montre que la présence de l'acide phosphorique change fortement

les rendements des produits globaux (rendement des gaz condensables et incondensables ainsi que le rendement du résidu solide).

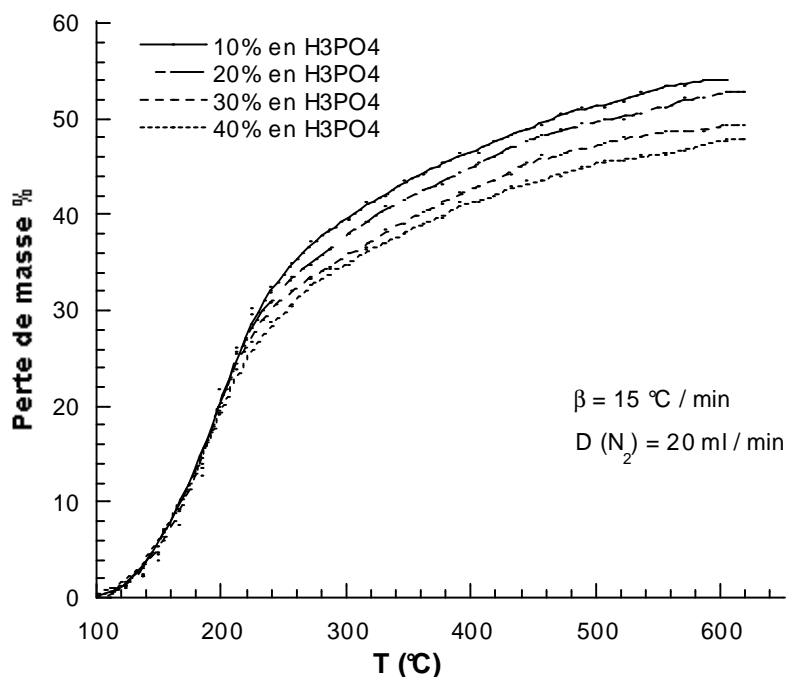


Figure 25 : Thermogrammes ATG de la pyrolyse du bois d'arganier imprégné par différentes quantités en acide phosphorique

Lors de la pyrolyse, nous constatons une forte inhibition du dégagement des goudrons au profit d'un fort dégagement de gaz incondensables avec un rendement relativement grand du résidu solide. Plus la concentration de l'acide phosphorique prend de l'importance, plus les rendements en charbon prennent de l'importance aussi. Nous avons constaté que, d'une part, contrairement à la pyrolyse du bois où la perte de masse ne commence qu'aux environs de 200°C, le bois imprégné réagit sous l'influence de la température à partir de 140°C, et ce, pour toutes les concentrations d'acide phosphorique utilisées.

Par ailleurs, les thermogrammes des quatre échantillons imprégnés de solutions d'acide phosphorique de différentes concentrations sont identiques et ne présentent aucune différence jusqu'aux environs de 200°C, et ce, pour toutes les concentrations en acide phosphorique. La différence se manifeste au-delà de cette température où les thermogrammes divergent en fonction de la concentration d'acide. Ceci laisse penser que le facteur concentration agit plus sur la lignine pour les températures élevées où la cellulose et le xylane

ne réagissent plus. En effet, la lignine possède différents types de liaisons dont certaines sensibles à l'acidité telles les liaisons éthers (groupement méthoxy) et les fonctions alcool (groupement hydroxy) qui sont fortement présents dans la molécule de la lignine.

Du point de vue thermique et se référant à la figure 26 qui représente les thermogrammes DSC de la pyrolyse du bois brut et du bois imprégné d'acide phosphorique, nous remarquons des différences dans le comportement énergétique qui se manifeste dans la nature de la thermicité de la réaction et dans la quantité de chaleur échangée. Nous notons que la quantité de chaleur échangée lors de la déshydratation est relativement grande quand le bois est imprégné d'acide. En effet, l'acide phosphorique est un catalyseur de la réaction de déshydratation qui, en agissant en tant que tel, exige au système une quantité d'énergie pour la réalisation de ladite réaction. D'autre part, pour les autres réactions (dégradation de la cellulose, du xylane et de lignine), la DSC a confirmé également l'apparition de réactions dans les basses températures, mais avec des changements dans le comportement énergétique. Comme cela est illustré dans la figure 26, le pic aux environs de 220°C et l'épaulement qui le suit vers 280°C sont imputables à la dégradation respectivement du xylane et de la cellulose. Là aussi, nous remarquons l'augmentation de la demande en énergie, vu que la réaction est endothermique. Par contre, nous constatons que la réaction exothermique relative à la décomposition de la lignine s'est transformée en une réaction légèrement endothermique aux environs de 340°C. Ceci nous amène à la même conclusion que la lignine est l'élément le plus touché par l'imprégnation qui est susceptible de détruire certaines liaisons, faisant ainsi des changements dans la matrice de la molécule, et par conséquent, de changer son comportement thermique et énergétique et par la suite ceux du bois.

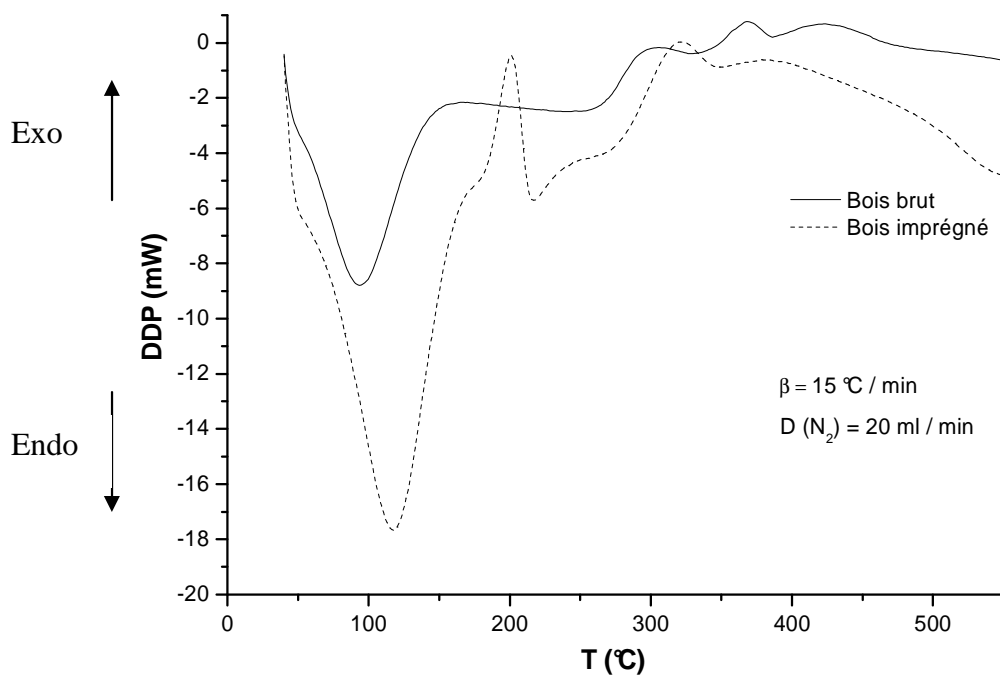


Figure 276: Thermogrammes DSC de la pyrolyse du bois brut et du bois imprégné avec 40 % d'acide phosphorique

Par ailleurs, et comme ce fut le cas dans l'analyse thermogravimétrique, le facteur concentration en acide phosphorique affecte fortement la conduite énergétique de la réaction de pyrolyse du bois d'arganier.

Comme nous le montre la figure 27, les thermogrammes DSC gardent à peu près la même allure. La différence se manifeste dans l'intensité des pics, et légèrement dans leur position. En effet, plus la concentration en acide phosphorique est grande, plus les pics gagnent en hauteur. Cela prouve que les réactions deviennent de plus en plus énergétiques quand la concentration en acide prend de l'importance. L'agent H_3PO_4 est un catalyseur qui agit sur le bois. Son action entraîne la destruction des liaisons qui est généralement un phénomène endothermique. Donc, plus l'agent chimique est présent dans le milieu réactionnel, plus son action est effective, et par conséquent, plus les phénomènes thermiques sont importants.

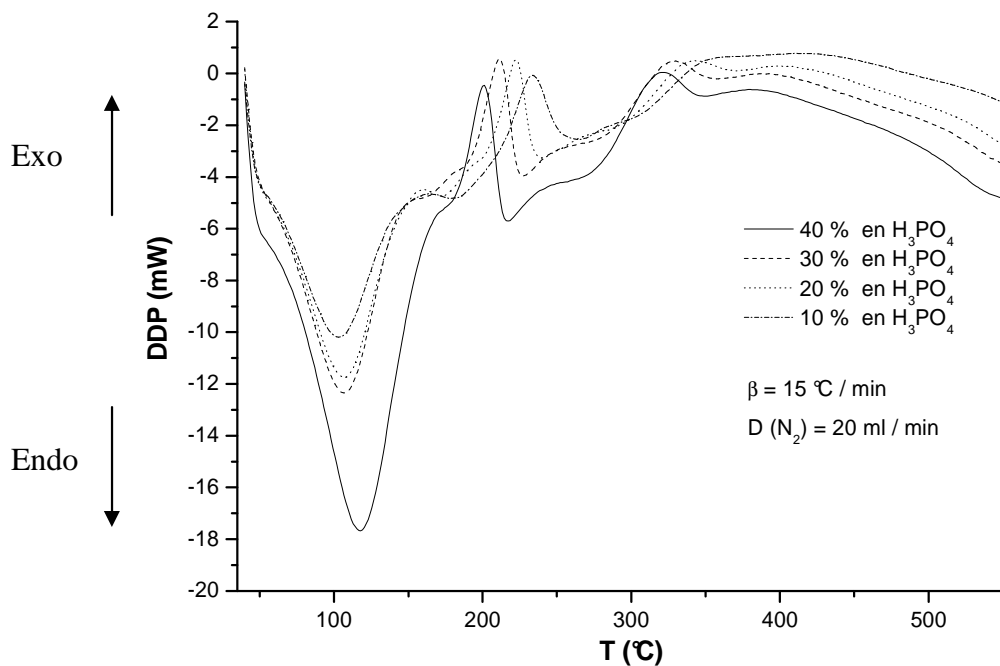


Figure 27 : Thermogrammes DSC de la pyrolyse du bois imprégné à différentes concentrations en acide phosphorique

D'autre part, nous remarquons que les pics relatifs aux réactions de dégradation thermique se déplacent vers les basses températures quand la concentration de l'acide prend de l'importance. Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'agent H_3PO_4 est un catalyseur ; son utilisation est sollicitée pour accélérer le processus et aussi pour diminuer l'énergie d'activation. Donc, la température de réaction diminue quand la concentration de l'acide augmente dans le milieu réactionnel.

VI- COMPORTEMENT THERMIQUE DU BOIS D'ARGANIER SOUS DIFFERENTES ATMOSPHERES

La nature de l'atmosphère régnante a toujours été un facteur primordial lors des conversions thermiques. En effet, le choix de l'atmosphère (type de gaz) ainsi que les conditions dans lesquelles elle réagit (pression, température...) sont cruciales pour orienter les réactions chimiques afin d'optimiser la nature et le rendement des produits.

Nous nous proposons dans ce paragraphe d'étudier le comportement du traitement thermique du bois sous différents gaz en l'occurrence, une atmosphère réductrice (hydrogène), une atmosphère partiellement oxydante (dioxyde de carbone) et une atmosphère totalement

oxydante (oxygène pur). Ceci a pour but de comparer l'effet que cela pourrait apporter lorsque nous changeons les gaz vecteurs par rapport à une atmosphère inerte.

La figure 28 représente les thermogrammes ATG du traitement thermique du bois d'arganier en régime dynamique, de la température ambiante à 600°C avec une vitesse de chauffe $\beta = 15^\circ\text{C} / \text{min}$ sous différents gaz vecteurs ayant un débit égal à $20 \text{ cm}^3 / \text{min}$.

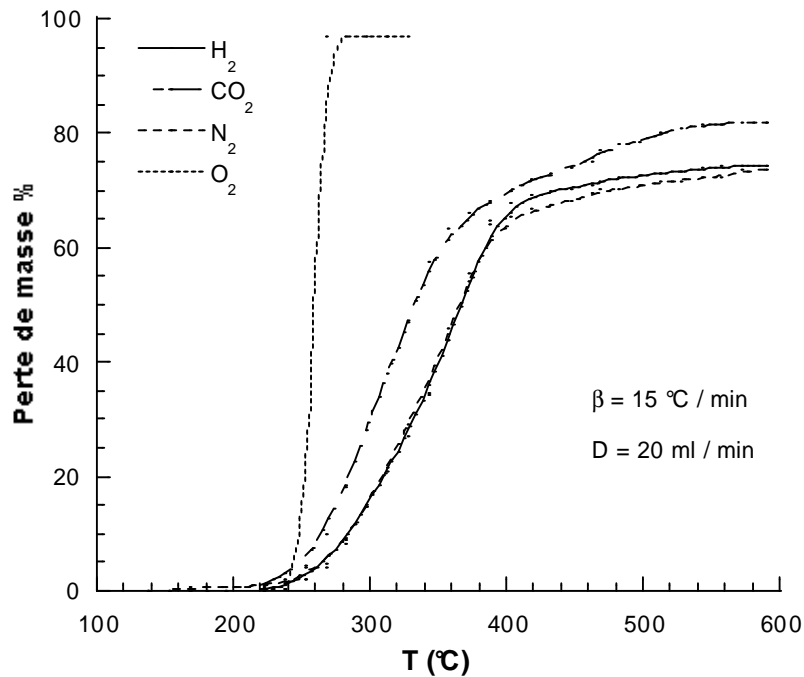


Figure 28 : Thermogrammes ATG du bois d'arganier sous différentes atmosphères

VI-1- COMPORTEMENT THERMIQUE DU BOIS D'ARGANIER SOUS HYDROGENE

Nous remarquons que les thermogrammes relatifs aux traitements thermiques du bois sous azote et sous hydrogène sont presque superposables, avec un petit décalage en fin de réaction que nous estimons négligeable, puisque la conversion en fin de réaction est quasiment la même. Nous pouvons avancer donc que l'hydrogène se comporte comme un gaz inerte dans ces conditions, vu qu'il n'apporte aucune modification par rapport à l'azote. En effet, pour la réalisation de la gazéification à l'hydrogène, dite aussi liquéfaction, il faut opérer à haute pression en hydrogène et en présence d'un catalyseur. Cette technique n'a pas donné d'application industrielle puisqu'elle s'avère très coûteuse.

VI-2- COMPORTEMENT THERMIQUE DU BOIS D'ARGANIER SOUS OXYGENE

La combustion est une réaction thermochimique d'un échantillon dans une atmosphère riche en oxygène. C'est un ensemble de réactions d'oxydations rapides, totales et exothermiques qui met en jeu les gaz qui sont produits par la pyrolyse et qui brûlent quand ils sont mélangés avec l'oxygène sous l'effet de la température.

Le comportement thermique du bois dans une atmosphère parfaitement oxydante (sous oxygène pur) est très différent de celui sous hydrogène ou sous azote. Les réactions de décomposition thermique du bois d'arganier sous oxygène et sous azote démarrent à la même température puisqu'il s'agit du même phénomène avant 240°C. Mais aussitôt après, elle devient très rapide, et presque la totalité de l'échantillon est consommée à 300°C. Contrairement à la réaction de pyrolyse qui a pour produits des gaz condensables et incondensables plus un résidu carboné, les produits de la réaction de combustion sont d'une part l'énergie calorifique, puisque la réaction est fortement exothermique et d'autre part, des gaz non condensables vu qu'ils sont constitués essentiellement de monoxyde et de dioxyde de carbone, plus un résidu solide qui ne représente qu'environ 3% sur une base sèche et qui n'est constitué que de la matière minérale du bois (cendres).

VI-3- COMPORTEMENT THERMIQUE DU BOIS D'ARGANIER SOUS DIOXYDE DE CARBONE

Nous nous sommes intéressés également à l'oxydation dite « ménagée », c'est-à-dire sous l'effet d'un agent oxydant doux tel le dioxyde de carbone. Le traitement thermique du bois d'arganier sous CO₂ a un effet non négligeable sur le comportement thermique de l'échantillon en question. En effet, substituer l'azote par le dioxyde de carbone apporte un changement sur l'allure du thermogramme. Nous remarquons que l'initiation de la réaction reste toujours dans la même zone de température notée dans les cas précédents (220°C). Mais juste après, la perte de masse prend de l'importance avec une vitesse de réaction moins importante que dans le cas de l'oxygène.

D'autre part, la réaction de pyrolyse commence à se stabiliser à partir de 450°C. Par contre, celle sous CO₂ progresse jusqu'à 550°C laissant un résidu solide de l'ordre de 20% sur une base sèche en fin de réaction.

Nous remarquons que le traitement thermique sous CO_2 produit une fraction de goudron moins importante que dans le cas de la pyrolyse. Par contre, la fraction des gaz incondensables est beaucoup plus abondante. En analysant ces données, nous pourrions avancer que le bois d'arganier réagit avec le CO_2 sous l'effet de la chaleur. Ce dernier, pourrait bien jouer un rôle oxydant en réagissant aussi bien avec le carbone des molécules du bois qu'avec celui des molécules produites au cours de la réaction pour donner ainsi des gaz riches en monoxyde de carbone et ce, suivant la réaction de Boudouard qui est favorisée au fur et à mesure que la température prend de l'importance.

Sur la base de ces résultats, nous allons effectuer une étude cinétique de la décomposition thermique du bois d'arganier sous une atmosphère inerte (azote) et sous une atmosphère oxydante (oxygène). L'étude cinétique de la décomposition thermique du bois d'arganier sous une atmosphère réductrice (hydrogène) s'avère inutile puisque l'hydrogène se comporte comme étant un gaz inerte dans le cas de notre système.

CONCLUSION

Afin de contribuer à la valorisation des espèces forestières marocaines, nous avons cherché à mieux comprendre le phénomène de la décomposition thermique du bois d'arganier en étudiant les facteurs expérimentaux susceptibles d'influencer la réaction de pyrolyse, l'effet qu'apporte l'acide phosphorique ainsi que le comportement thermique sous différentes atmosphères. L'étude de la pyrolyse des trois principaux constituants de la biomasse (cellulose, lignine et Xylane qui représente l'ensemble des hémicelluloses) nous a permis de déterminer approximativement la proportion de chacune de ces trois substances dans le bois d'arganier et qui est de 40 % en cellulose, 25 % en lignine et 35 % en hémicelluloses. L'imprégnation du bois d'arganier avec de l'acide phosphorique change radicalement son comportement thermique. En effet, il fait démarrer la réaction de dégradation prématurément laissant un résidu solide en fin de réaction en plus grande proportion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. R. Khan, A. C. S. Symp. Series 515 of American Chemical Society. Washington, D. C. 90 - 101 (1992).
- [2] R. Bilbao, A. Millera, J. Arauzo, *Thermochimica Acta*, 75 : 107 - 113 (1989).
- [3] R. Bilbao, J. Arauzo, A. Millera, *Thermochimica Acta*, 120 : 121 - 131 (1987).
- [4] R. Bilbao, A. Millera, J. Arauzo, *Thermochimica Acta*, 143 : 137 - 148 (1989).
- [5] R. Bilbao, A. Millera, J. Arauzo, *Thermochimica Acta*, 165 : 103 - 112 (1990).
- [6] A. Zeriouh, M. Boumahaza, L. Belkbir, Col. sur les Energies Ren. et Uti. Rat. de l'Energie, Marrakeche, 27-28 May 277 - 279 (1992).
- [7] J. J. Saastamoinen, R. K. Impola, *Drying Technology*, 13 : (5-7), 1305 - 1315 (1995).
- [8] J. J. Saastamoinen, *Advances in Thermochemical Biomass Conversion* (1), Ed. A. V. Bridgwater, Birmingham, UK 186 - 200 (1992).
- [9] J. J. Saastamoinen, J. R. Richard, *Combustion and flame*, 106 : 288 - 300 (1996).
- [10] J. J. Saastamoinen, M. J. Aho, *American Flame Research, Committee 1984 Int. on Alternative Fuels and Hazardous Wastes, Oklahoma*, 1 - 129 (1984).
- [11] J. J. Saastamoinen, J. P. Hamalainen, P. Kilpinen, *CLEAN, AK IV, Lisbon*, 1 - 11 (1997).
- [12] J. J. Saastamoinen, R. K. Impola, *Draying 96, Proc. Of the 10th Int. Drying Symp. (IDS 96) Karakow, Poland, Vol. (A) : 349 - 356* (1996).
- [13] B. Delmon, *Introduction à la cinétique hétérogène*, Ed. Technip. Paris (1969).
- [14] M. J. Safi, I. M. Mishra., B. Prasad, *Thermochimica Acta*, 412 : 155 - 162 (2004).
- [15] J. T. Sun a, Y. D. Huang a, G. F. Gong, H. L. Cao , *Polymer Degradation and Stability*, 91 : 339 - 346 (2006).
- [16] K. Yang, X. Wang, Y. Wang, B. Wu, Y. Jin, B. Yang, *European Polymer Journal*, 39 : 1567 - 1574 (2003).
- [17] M. C. C. Lucena, A. E. V. Alencar, S. E. Mazzeto, S. A. Soares, *Polymer Degradation and Stability*, 80 : 149 - 155 (2003).
- [18] H. Chen, N. Liu, W. Fan, *Acta Physico-Chimica Sinica*, Vol 22: Issue 7, (2006).
- [19] A. Zeriouh, L. Belkbir, *Thermochimica Acta*, 351 : 171 - 175 (2000).
- [20] F. Shafizadeh, *Introduction to pyrolysis of biomass, Journal of Analytical and applied of pyrolysis*, 3 : 283 - 305 (1982).
- [21] J. L. Banyasz, S. Li, J. L. Lyons-Hart, K. H. Shafer, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57 : 223 - 248 (2001).

- [22] F. Shafizadeh, P. S. Chem. Pro. 172 nd Nat. ACS. Meet., American Chemical Society. Washington USA (1976).
- [23] F. Alfani, M. Cantarella, « Thermal and catalytic process for direct conversion of biomass to liquid hydrocarbons », 269 - 281 (1985).
- [24] G. Dupont, « La distillation du bois », Ed. Masson Paris, (1924).
- [25] A. Slavjanskij, F. A. Mednikov, Technologie der Holzchemischen produktion, Moskau, lesnoya Promyslennost, 5-26 (1970).
- [26] A. Zeriouh, these Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences, Rabat (2000).
- [27] A. Zeriouh, L. Belkbir, Thermochemica Acta, 258 : 243 - 248 (1995).
- [28] F. S. García, A. M. Alonso, J. M. D. Tascón, Polymer Degradation and Stability, 75 : 375 - 383 (2002).
- [29] V. Fierro, V. T. Fernández, D. Montané, A. Celzard, Thermochemica Acta, 433 : 153 - 159 (2005).

Chapitre 4

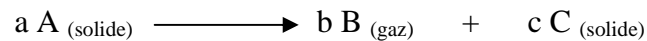
**Cinétique de dégradation thermique du bois
d'arganier**

Depuis plusieurs décennies, un grand nombre de travaux ont été menés pour étudier la cinétique de la décomposition thermique de la biomasse [1-9]. Une étude bibliographique a permis de noter une grande différence entre les paramètres cinétiques calculés. Ceci est dû, d'une part, à la nature de l'espèce étudiée, et d'autre part, aux modèles mathématiques utilisés et aux hypothèses adoptées.

Afin de déterminer les paramètres cinétiques de la décomposition thermique de la biomasse traitée (bois d'arganier) sous différentes atmosphères, les données fournies par les techniques expérimentales utilisées seront confrontées à des modèles mathématiques tels le modèle de Kissinger, le modèle de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) et celui de Friedman. Sur la base de ces résultats, et en utilisant le modèle mathématique de Coats-Redfern et celui de Phadnis-Deshpand, nous pourrions identifier le mécanisme cinétique de la dégradation thermique du bois d'arganier.

I- EXPRESSION CINÉTIQUE

Du point de vue cinétique, la décomposition thermique relève des réactions des systèmes solide/gaz qui obéissent au schéma réactionnel suivant:



En analyse thermogravimétrique, on a coutume de définir l'évolution de la réaction par son degré d'avancement ou degré de transformation α qui est défini comme suit:

$$\alpha = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_f) \quad (1)$$

Où m_0 , m_t et m_f représentent respectivement la masse initiale, la masse à l'instant t et la masse à la fin de réaction.

Toutes les informations de la cinétique de dégradation thermique peuvent être extraites des expériences thermogravimétriques en régime dynamiques au moyen de plusieurs méthodes.

D'une manière générale, l'expression de la vitesse peut être modélisée de la façon suivante :

$$d\alpha/dt = k(T) f(\alpha) \quad (2)$$

Où $k(T)$ est la constante de vitesse qui ne dépend que de la température, et $f(\alpha)$ une fonction du degré d'avancement qui ne dépend ni de la température, ni du temps. Dans le cas où $k(T)$ obéit à la loi d'Arrhénius, nous avons :

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

Avec A le facteur de fréquence dit aussi facteur pré exponentiel, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits et E_a l'énergie d'activation de la réaction ; l'expression (2) devient alors:

$$d\alpha/dt = A f(\alpha) \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

Si la température du système change linéairement en fonction du temps $\beta = dT/dt$, la variation du degré de conversion peut être analysée comme une fonction de température.

$$d\alpha/dt = (d\alpha/dT) \times (dT/dt) = \beta d\alpha/dT \quad (5)$$

En substituant (5) dans (4) nous obtenons:

$$d\alpha/dT = (A/\beta) f(\alpha) \exp(-E_a/RT) \quad (6)$$

Par intégration de l'équation (6) entre la température initiale T_0 (correspondant au degré d'avancement α_0) et la température T_i (correspondant au degré d'avancement à l'instant t_i), on obtient l'équation (7):

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_i} d\alpha/f(\alpha) = A/\beta \int_{T_0}^{T_i} \exp(-E_a/RT) dT \quad (7)$$

Quand T_0 est très petit, on peut alors considérer que la réaction n'a pas encore lieu entre 0 °C et T_0 , et par conséquent $\alpha_0 = 0$; ce qui nous donne :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_i} d\alpha/f(\alpha) = A/\beta \int_0^{T_i} \exp(-E_a/RT) dT \quad (8)$$

Où $g(\alpha)$ est la fonction de α qui dépend du mécanisme de dégradation thermique du système étudié.

L'équation (8) représente l'expression fondamentale pour calculer les constantes cinétiques après utilisation des différentes méthodes mathématiques.

II- MODELISATIONS MATHÉMATIQUES

La modélisation mathématique des processus de décomposition thermique permet d'atteindre les paramètres cinétiques. Cependant, pour interpréter la cinétique du traitement thermique de la biomasse, plusieurs hypothèses et approches ont été proposées dans la littérature. En conséquence, des différences importantes au niveau des résultats cinétiques ont été notées. En effet, la dégradation thermique des produits lignocellulosiques se déroule suivant une série de réactions chimiques complexes de transfert de masse et de chaleur, ce qui rend extrêmement difficile l'établissement d'un mécanisme clair de dégradation.

Comme il n'existe pas de méthode unique pour déterminer les paramètres cinétiques, plusieurs méthodes sont généralement employées. Compte tenu de la grande différence qui existe entre les paramètres cinétiques de la décomposition thermique des produits lignocellulosiques, nous suggérons de représenter nos résultats expérimentaux par les méthodes qui nous semblent assez simples. Ainsi, nous avons opté pour les modèles de Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa et Friedman, afin de déterminer les énergies d'activation et les comparer aux résultats des méthodes qui peuvent nous fournir le type de mécanisme de dégradation comme la méthode de Coats Redfern et celle de Phadnis Deshpande.

II-1- METHODE DE KISSINGER [10]

La méthode de Kissinger est utilisée dans la littérature pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction de dégradation thermique d'un solide.

L'énergie de l'activation peut être déterminée par la méthode de Kissinger sans une connaissance précise du mécanisme de la réaction de dégradation thermique (équation 9) :

$$\ln (\beta/T_m^2) = \{ \ln (AR/E_a) + \ln [n (1-\alpha_m)^{n-1}] \} - E_a/RT_m \quad (9)$$

Où β est la vitesse de chauffe, T_m et α_m sont respectivement la température absolue et le degré d'avancement quand la vitesse de perte en poids est maximale, c'est à dire quand $(d\alpha/dT)$ est maximale et quand $d(d\alpha/dT)/dt$ est nulle. A est le facteur pré exponentiel et n est l'ordre de la réaction.

Kissinger suppose que le produit $n (1-\alpha_m)^{n-1}$ est indépendant de la vitesse de chauffe β . Ainsi, en traçant $\ln (\beta/ T_m^2)$ en fonction de $1/T_m$, nous obtenons une droite dont la pente nous conduit au calcul de l'énergie d'activation.

II-2- METHODE DE FRIEDMAN [11]

Cette méthode est probablement la plus générale, puisque c'est une intégration directe de l'équation (4) après l'avoir portée au logarithme népérien, ce qui donne:

$$\ln A = \ln (d\alpha/dt) - n \ln f (\alpha) + E_a/RT \quad (10)$$

En traçant $\ln (d\alpha/dt)$ en fonction de l'inverse de la température à différentes vitesses de chauffe, nous obtenons une droite dont la pente peut nous conduire à l'énergie d'activation.

II-3- METHODE DE FLYNN-WALL-OZAWA [12-14]

Si on pose $x = E_a/ RT$ et en intégrant la seconde partie de l'équation (8), on obtient :

$$g(\alpha) = A/\beta \int_0^{Ti} \exp(-E_a/RT) dT = AE_a / \beta T p(x) \quad (11)$$

En portant l'équation (11) au logarithme décimal, on obtient :

$$\log \beta = \log AE_a / g(\alpha)R + \log p(x) \quad (12)$$

Avec

$$p(x) = e^{-x} / x^2 \sum (-1)^{n-1} (n! / x^{n-1}) \quad (13)$$

Pour de petites conversions ($\alpha < 60\%$), l'application de l'approximation de Doyle à la fonction $p(x)$ est valable et nous donne :

$$\log p(x) \approx -2.315 - 0.456 x \quad (14)$$

En substituant l'équation (14) dans l'équation (12), nous obtenons :

$$\log \beta = \log AE_a / g(\alpha)R - 2.315 - 0.457 E_a / RT \quad (15)$$

Ainsi, nous pouvons calculer l'énergie d'activation de la dégradation thermique à partir de la pente des droites obtenues en traçant $\log \beta$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) pour de faibles degrés d'avancement.

L'avantage des trois méthodes décrites est qu'elles permettent de calculer l'énergie d'activation sans le besoin de connaître le mécanisme de dégradation thermique.

II-4- METHODE DE COATS-REDFERN [15]

Cette méthode utilise une approximation asymptotique pour résoudre l'équation (8) afin d'aboutir à l'équation (16) :

$$\ln [g(\alpha) / T^2] = \ln (AR/\beta E_a) - E_a / RT \quad (16)$$

En traçant les courbes $\ln [g(\alpha) / T^2]$ en fonction de l'inverse de la température pour les différentes fonctions théoriques $g(\alpha)$ listées dans le tableau 1, nous pouvons définir le mécanisme de dégradation thermique en comparant les énergies d'activation obtenues avec celles obtenues par les trois précédentes méthodes.

D'autre part, connaissant la valeur de l'énergie d'activation via la pente de la droite, le calcul du facteur de fréquence est possible par extrapolation de la droite jusqu'à l'ordonnée à l'origine.

Tableau 1 : Expressions algébriques des fonctions $g(\alpha)$ représentant les mécanismes des dégradations thermiques les plus fréquents [16]

Symbole	$g(\alpha)$	Mécanisme de dégradation
A2	$[\ln(1 - \alpha)]^2$	Nucléation et croissance, Equation de Avrami (1).
A3	$[\ln(1 - \alpha)]^3$	Nucléation et croissance, Equation de Avrami (2).
A4	$[\ln(1 - \alpha)]^4$	Nucléation et croissance, Equation de Avrami (3).
R1	α	Réaction contrôlée par la phase limite (1).
R2	$2[1 - \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	Réaction contrôlée par la phase limite (2).
D1	α^2	Diffusion en une seule dimension.
D2	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	Diffusion en deux dimensions.
F1	$-\ln(1 - \alpha)$	Nucléation de Random, un nucleus sur particule individuelle.
F2	$1 / (1 - \alpha)$	Nucléation de Random, deux nucleus sur particule individuelle.
F4	$1 / (1 - \alpha)^2$	Nucléation de Random, trois nucleus sur particule individuelle.

II-5- METHODE DE PHADNIS-DESHPANDE [17]

A l'instar de la méthode de Coats-Redfern, le modèle de Phadnis-Deshpande est utilisé pour définir le mécanisme de dégradation thermique.

Phadnis et Deshpande appliquent une approximation à la fonction $p(x)$ pour arriver à l'équation suivante :

$$g(\alpha) = \frac{A R T^2}{\beta E_a} [1 - 2RT/E_a] \exp(-E_a/RT) \quad (17)$$

En tenant compte de l'équation (16), l'équation (17) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$f(\alpha) g(\alpha) = \frac{R T^2}{E_a} (1 - 2RT/E_a) d\alpha/dT \quad (18)$$

En négligeant $1/E_a^2$ devant $1/E_a$, on obtient après intégration l'équation suivante :

$$F(\alpha) = - E_a / RT \quad (19)$$

Avec $F(\alpha) = \int [1/ f(\alpha) g(\alpha)] d\alpha$.

L'énergie d'activation peut être déterminée en traçant les fonctions $F(\alpha)$ listées dans le tableau 2, et par conséquent on peut déduire le mécanisme de dégradation thermique comme ce fut le cas dans la méthode de Coats-Redfern.

Tableau 2 : Expressions algébriques des fonctions $g(\alpha)$ représentant les mécanismes de dégradations thermiques les plus fréquents

F(α)	Mécanisme de dégradation thermique
$\ln \alpha$	Loi de force (1)
$2 \ln \alpha$	Loi de force (2)
$\ln [1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	Phase limite
$2 \ln[- \ln (1 - \alpha)]$	Nucléation et croissance (1)
$4 \ln[- \ln (1 - \alpha)]$	Nucléation et croissance (2)
$\ln[(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha]$	Diffusion en deux dimensions.
$- 2 \ln (1 - \alpha)$	Nucléation de Random, trois nucleus sur particule individuelle.

III- RESULTATS

III-1 CINETIQUE DE LA PYROLYSE DU BOIS D'ARGANIER

III-1-1- CALCUL DES ENERGIES D'ACTIVATION

L'application de la loi de Kissinger à nos données expérimentales relatives à la pyrolyse du bois d'arganier nous conduit à une droite (figure 1) dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation qui vaut : $E_a = 19.29$ kcal / mole [18].

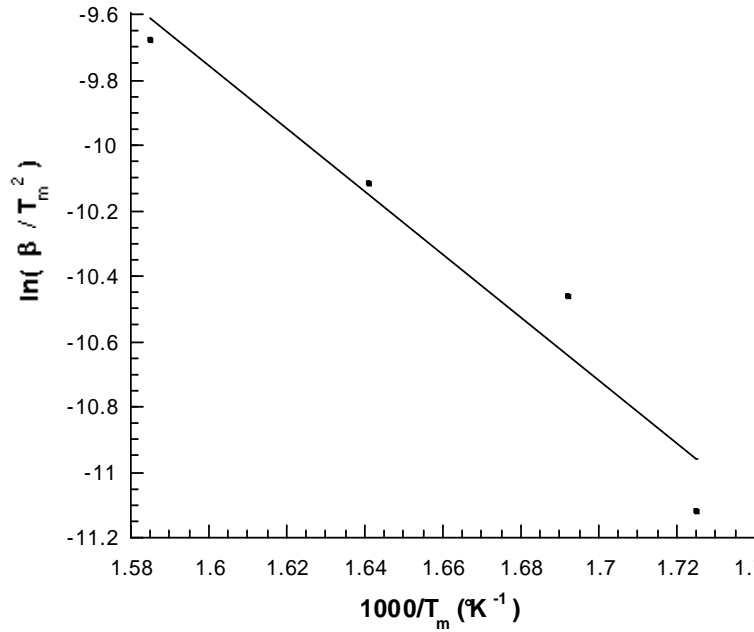


Figure 1 : Application de la méthode cinétique de Kissinger à la pyrolyse du bois d'arganier

L'énergie d'activation peut aussi être déterminée par utilisation de la méthode de Friedman, (équation 10).

En traçant $\ln(d\alpha/dt)$ en fonction de $1000/T_m$ à différentes vitesses de chauffe, nous obtenons des droites dont la pente peut nous conduire aux énergies d'activation (figure 2). Le tableau 3 regroupe ces énergies d'activation qui ont pour moyenne 19,83 kcal/mol. Cette valeur est en accord avec les résultats précédents [18].

Tableau 3 : Energies d'activation obtenues par la méthode de Friedman

β (°C/min)	E_a (kcal/mole)	coefficient Correlation
25	20.54	0.96722
15	21.06	0.95715
10	20.35	0.96655
5	17.17	0.94988
Moyenne	19.83	

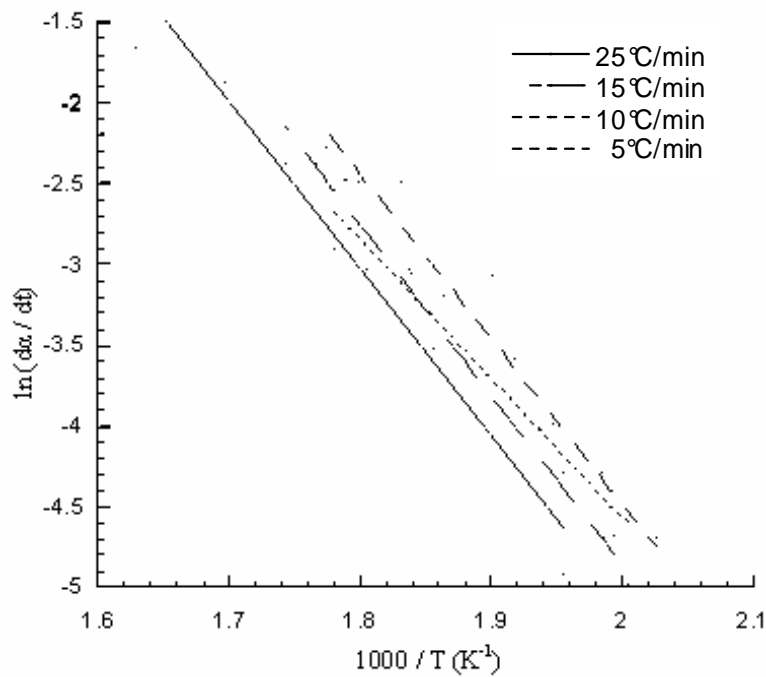


Figure 2 : Application de la méthode cinétique de Friedman à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

De plus, en utilisant aussi la méthode de Flynn-Wall-Ozawa, nous pouvons également déterminer l'énergie d'activation (équation 11). Les tracés de $\ln \beta$ en fonction $1000/T$ à différents degrés d'avancement nous donnent des droites quasiment parallèles (figure 3) ; ceci confirme le choix de l'application de cette méthode dans le cas de notre système (bois d'arganier).

Notons que l'approximation de Doyle n'est valable que dans le cas des faibles degrés d'avancement. Ainsi, nous avons utilisé les degrés d'avancement suivant :

$$\alpha = 0,09 ; 0,12 ; 0,15 ; 0,18 ; 0,21 ; 0,24 ; 0,27 ; 0,3.$$

Les énergies d'activation qui correspondent aux différentes conversions sont regroupées dans le tableau 4. La valeur moyenne calculée est égale à 17.53 kcal/mole [18].

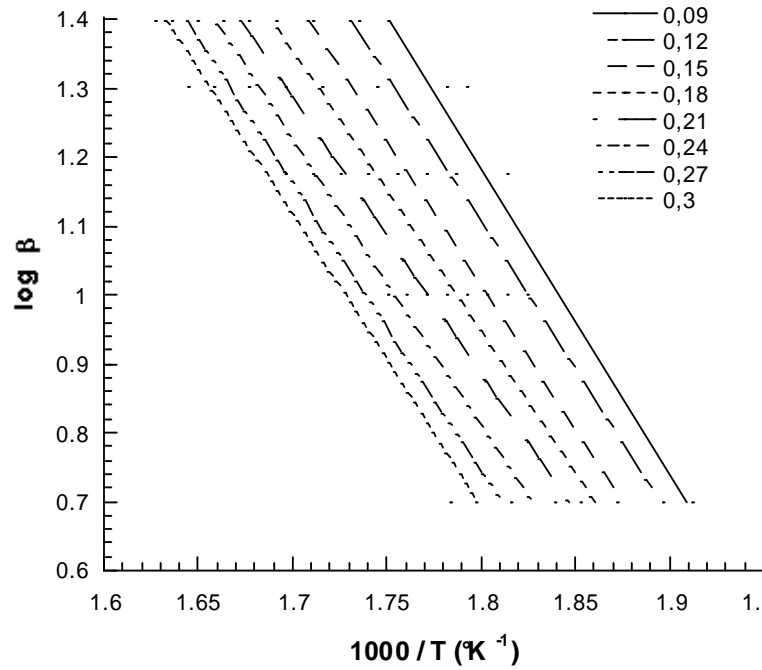


Figure 3 : Application de la méthode cinétique de Flynn-Wall-Ozawa à la pyrolyse du bois d'arganier

Tableau 4: Energies d'activation obtenues par la méthode de Flynn – Wall – Ozawa

α (%)	E_a (kcal/mole)	R: coefficient de corrélation
0,09	18.24	0.96755
0,12	17.28	0.96278
0,15	17.63	0.98375
0,18	17.53	0.98968
0,21	17.21	0.98959
0,24	17.51	0.98118
0,27	17.36	0.97337
0,3	17.48	0.9716

Les légères différences entre les résultats des énergies d'activation sont dues essentiellement aux hypothèses et aux approximations adoptées pour l'application de chacune des méthodes employées.

III-1-2- DETERMINATION DU MECANISME CINETIQUE DE LA PYROLYSE DU BOIS D'ARGANIER

Afin de déterminer le mécanisme cinétique de la pyrolyse du bois d'arganier, nous avons utilisé les modèles de Coats-Redfern et de Phadnis-Deshpande.

En utilisant le modèle de Phadnis-Deshpande, nous avons tracé les droites relatives aux mécanismes décrits dans le tableau 2 et ce, à différentes vitesses de chauffe (figures 4 à 10).

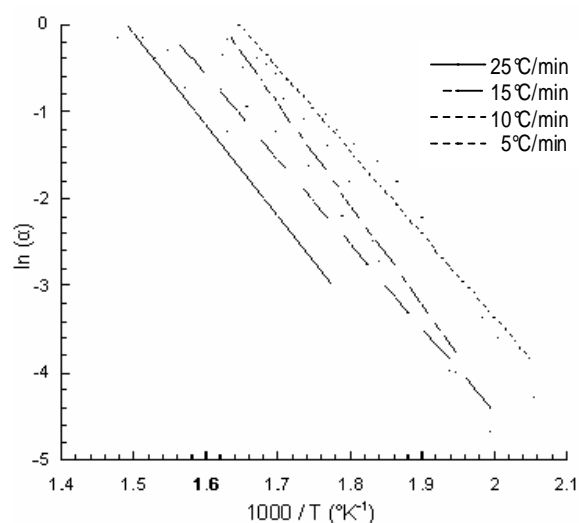


Figure 4 : Application du mecanisme $F(\alpha) = \ln(\alpha)$ de Phadnis-Deshpande à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

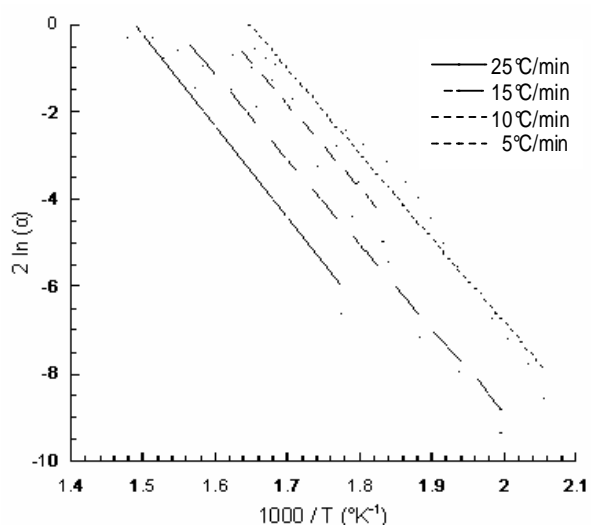


Figure 5 : Application du mécanisme $F(\alpha) = 2 \ln(\alpha)$ de Phadnis-Deshpande à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

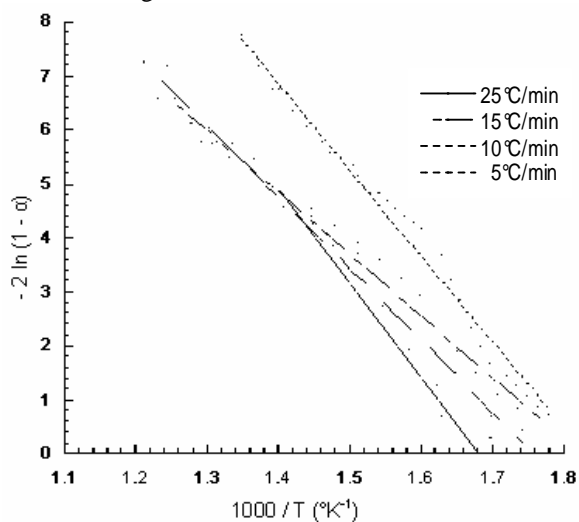


Figure 6 : Application du mecanisme $F(\alpha) = -2 \ln(1-\alpha)$ de Phadnis-Deshpande à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

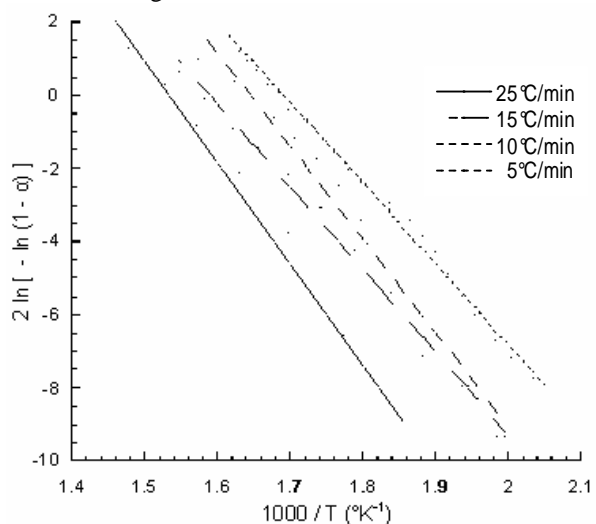


Figure 7 : Application du mécanisme $F(\alpha) = \ln[1 - (1-\alpha)^{1/2}]$ de Phadnis-Deshpande à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

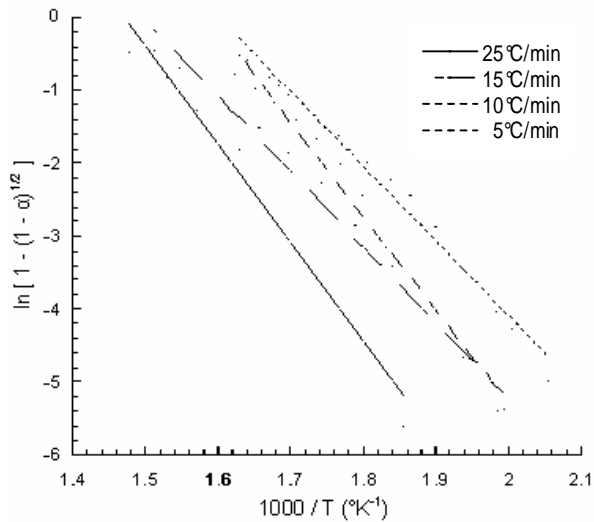


Figure 8 : Application du mécanisme $F(\alpha) = 2 \ln [- \ln (1-\alpha)]$ de Phadnis-Deshpande à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

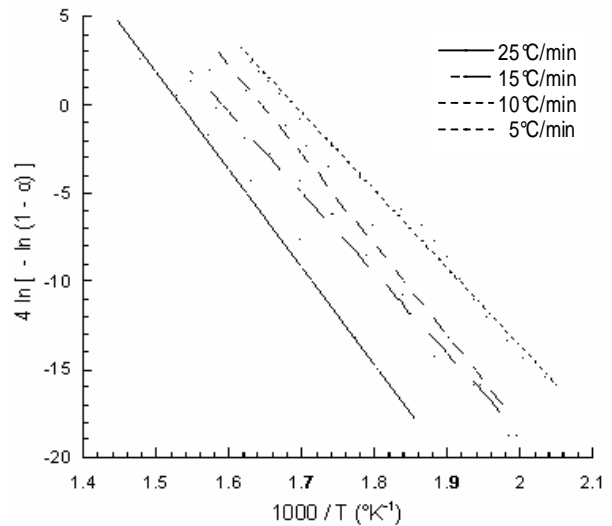


Figure 9 : Application du mécanisme $F(\alpha) = 4 \ln [- \ln (1-\alpha)]$ de Phadnis-Deshpande à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe.

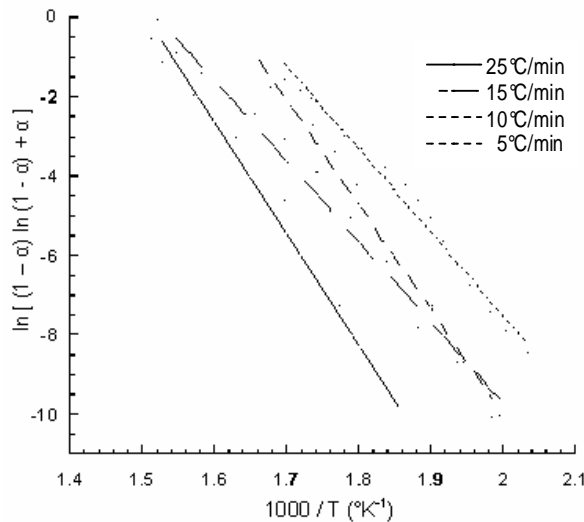


Figure 10 : Application du mécanisme $F(\alpha) = \ln [(1-\alpha) \ln (1-\alpha) + \alpha]$ de Phadnis-Deshpande à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

A partir des pentes de ces droites, nous avons abouti aux résultats présentés dans le tableau 5. En faisant la comparaison entre les valeurs obtenues par les trois premières méthodes cinétiques (Kissinger, Friedmann et F.W.O.) et celles représentées dans le tableau 5 ci-dessous, nous en concluons que le mécanisme (Loi de force 2), pour lequel $F(X) = 2 \ln \alpha$, est le plus probable, vu que l'énergie d'activation obtenue en utilisant ce mécanisme reste la plus proche des trois premières méthodes utilisées ci-dessus.

Tableau 5 : Energies d'activation de la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe pour différents mécanismes cinétiques selon la méthode de Phadnis-Deshpande

Mécanisme	Energie d'activation (kcal/mole)				Moyenne	Ecart type
	5 (°C/min)	10 (°C/min)	15 (°C/min)	25 (°C/min)		
$\ln(\alpha)$	9.48	11.5	9.65	10.52	10.29	0.794
$2\ln(\alpha)$	19.32	19.30	19.30	21.03	19.74	0.745
$-2\ln(1-\alpha)$	15.93	11.46	13.23	17.17	14.45	2.237
$\ln [1 - (1-\alpha)^{1/2}]$	10.24	10.85	10.34	13.45	11.22	1.308
$2\ln(-\ln(1-\alpha))$	22.08	25.43	22.62	27.59	24.43	2.224
$4\ln(-\ln(1-\alpha))$	44.16	50.86	45.24	55.19	48.86	4.451
$\ln [(1-\alpha) \ln(1-\alpha)+\alpha]$	20.95	26.29	20.17	28.39	23.95	3.481

D'autre part, le calcul de l'écart type entre les différentes valeurs obtenues pour chaque mécanisme nous montre que les valeurs obtenues pour le deuxième mécanisme ($F(X) = 2 \ln \alpha$) sont les plus homogènes entre elles puisque l'écart type obtenu pour ce mécanisme est le plus proche de zéro. Car, plus l'écart type est grand, plus la population étudiée est hétérogène.

Nous allons procéder de la même manière pour déterminer le mécanisme de dégradation thermique selon Coats – Redfern.

En se servant des expressions des mécanismes décrits dans le tableau 1, et en traçant les courbes $\ln [g(\alpha) / T^2]$ en fonction de $1000 / T$, nous obtenons des droites qui nous permettent de calculer les énergies d'activation (figures 11 à 20).

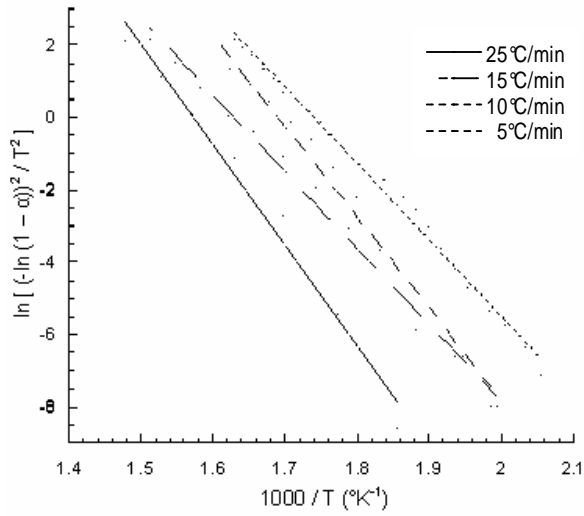


Figure 11 : Application du mécanisme A2 de Coats Redfern à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

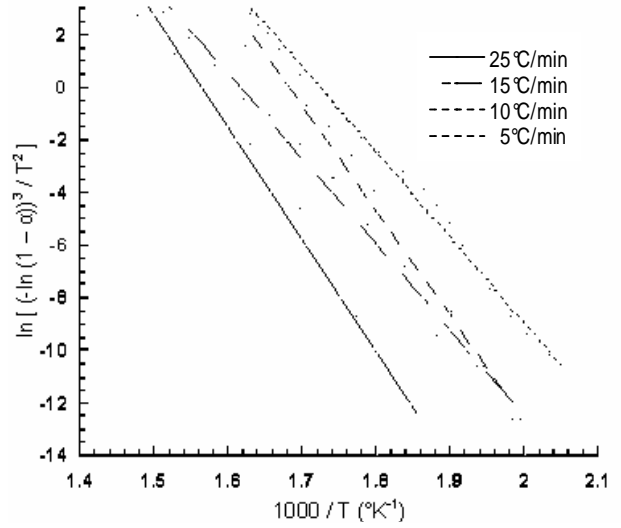


Figure 12 : Application du mécanisme A3 de Coats Redfern à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

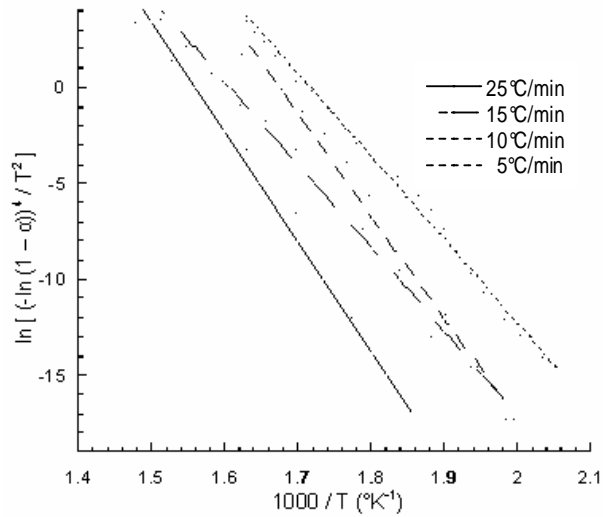


Figure 13 : Application du mécanisme A4 de Coats Redfern à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

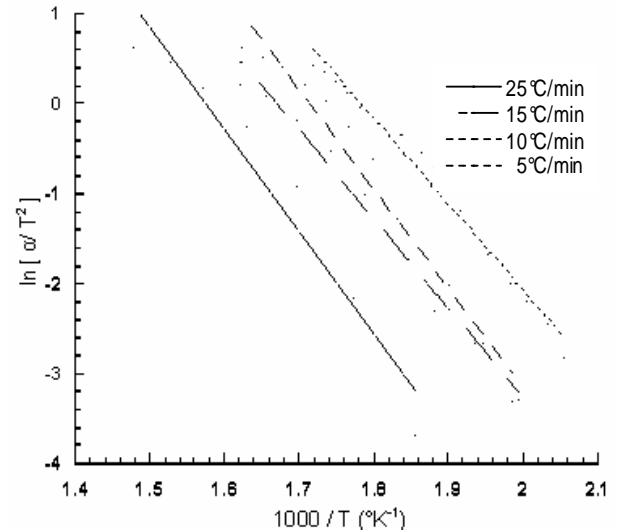


Figure 14 : Application du mécanisme R1 de Coats Redfern à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

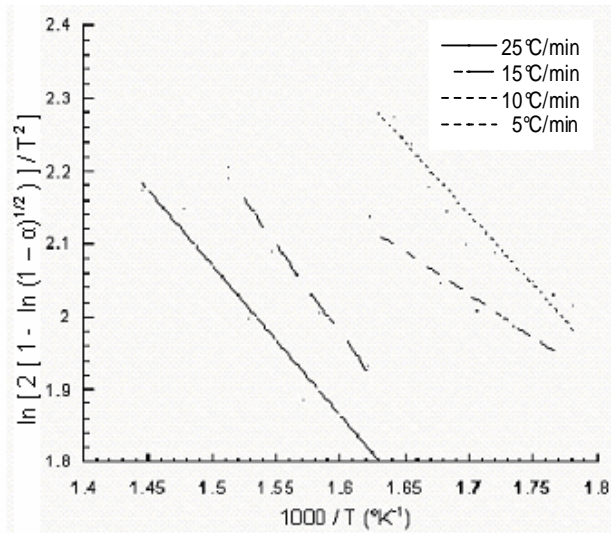


Figure 15 : Application du mécanisme R2 de Coats Redfern à la pyrolyse à du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

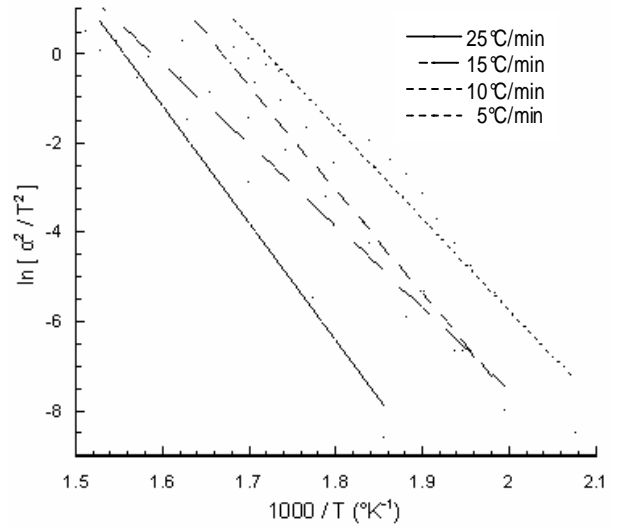


Figure 16 : Application du mécanisme D1 de Coats Redfern à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

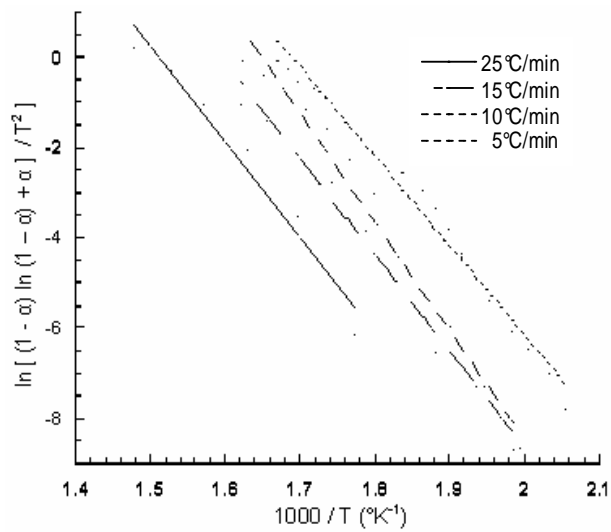


Figure 17 : Application du mécanisme D2 de Coats Redfern à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

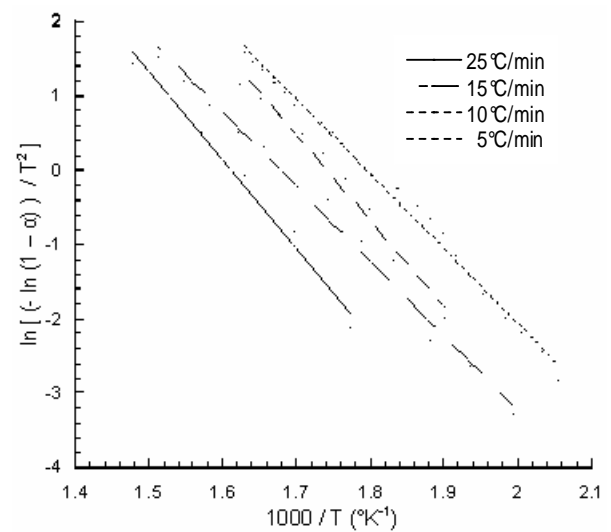


Figure 18 : Application du mécanisme F1 de Coats Redfern à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

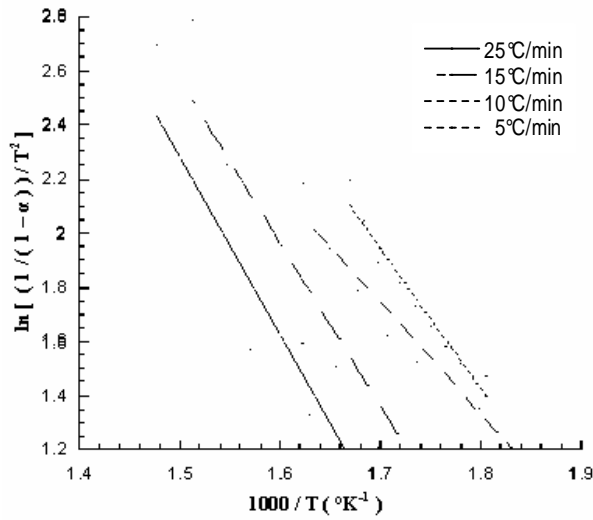


Figure 19 : Application du mécanisme F2 de Coats Redfern à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

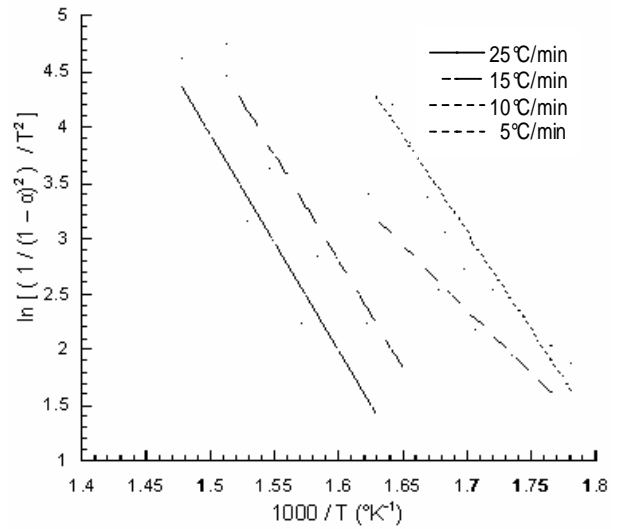


Figure 20 : Application du mécanisme F3 de Coats Redfern à la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe

La comparaison des valeurs obtenues par cette méthode (tableau 6) avec celles obtenues par les trois méthodes de Friedmann, de F.W.O. et de Kissinger, nous permet d'identifier le mécanisme cinétique de la pyrolyse du bois d'arganier selon Coats - Redfern.

Tableau 6 : Energies d'activation de la pyrolyse du bois d'arganier à différentes vitesses de chauffe pour différents mécanismes cinétiques selon la méthode de Coats-Redfern

Mécanisme	Energie d'activation (kcal/mol)					moyenne	Ecart type
	5 (°C/min)	10 (°C/min)	15 (°C/min)	25 (°C/min)			
A ₂	42.24	50.46	42.30	55.68	47.67	5.707	
A ₃	64.46	79.32	64.62	84.72	73.26	8.946	
A ₄	86.68	106.52	86.92	113.78	98.47	11.95	
R₁	19.20	22.14	19.74	22.66	20.93	1.149	
R ₂	3.90	2.34	4.85	4.15	3.81	0.917	
D ₁	40.8	46.48	36.3	52.61	44.05	6.120	
D ₂	39.39	48.21	42.70	42.52	43.21	3.175	
F ₁	20.03	23.08	20.01	23.70	21.7	1.699	
F ₂	10.43	8.22	11.96	13.30	10.98	1.697	
F ₃	35.05	23.11	38.00	39.18	33.84	6.487	

Les résultats obtenus par le modèle de Coats-Redfern représentés dans le tableau 6 montrent que le mécanisme cinétique R₁ est le plus probable pour représenter la pyrolyse du bois d'arganier. Même si l'écart type relatif aux valeurs obtenu par le mécanisme R2 est plus petit que celui du mécanisme R1, l'énergie d'activation obtenue par R1 se montre la plus proche de celles obtenues par les trois précédentes méthodes.

En extrapolant les droites jusqu'à l'ordonnée à l'origine, nous avons pu ainsi calculer les facteurs de fréquence de la pyrolyse du bois d'arganier que nous avons regroupés dans le tableau 7 ci-dessus :

Tableau 7 : Energies d'activations et facteurs de fréquence relatifs à la pyrolyse du bois d'arganier selon le mécanisme cinétique R₁ de Coats-Redfern

Vitesse de chauffe (°C/min)	Energie d'activation (kcal/mol)	Facteur de fréquence (min ⁻¹)
25	22.66	1.58.10 ¹⁰
15	19.74	2.13.10 ⁹
10	22.14	1.93.10 ¹⁰
5	19.20	1.29.10 ⁹

III-2- CINETIQUE DE LA COMBUSTION DU BOIS D'ARGANIER

La cinétique de la combustion du bois d'arganier se montre très différente de celle de la pyrolyse. D'un point de vue global, nous avons vu que la réaction est très rapide et totale concernant la matière organique. Afin d'étudier la cinétique de la combustion du bois d'arganier, nous avons utilisé deux méthodes cinétiques : la méthode de Kissinger et celle de F.W.O. L'application des trois autres méthodes s'est montrée très difficile en raison du matériel utilisé qui ne nous permet pas d'avoir des courbes continues, et vu la nature rapide de la réaction.

La figure 21 illustre l'application du modèle mathématique de Kissinger qui donne une droite dont la pente nous conduit au calcul de l'énergie d'activation qui vaut 57.83 kcal/mol.

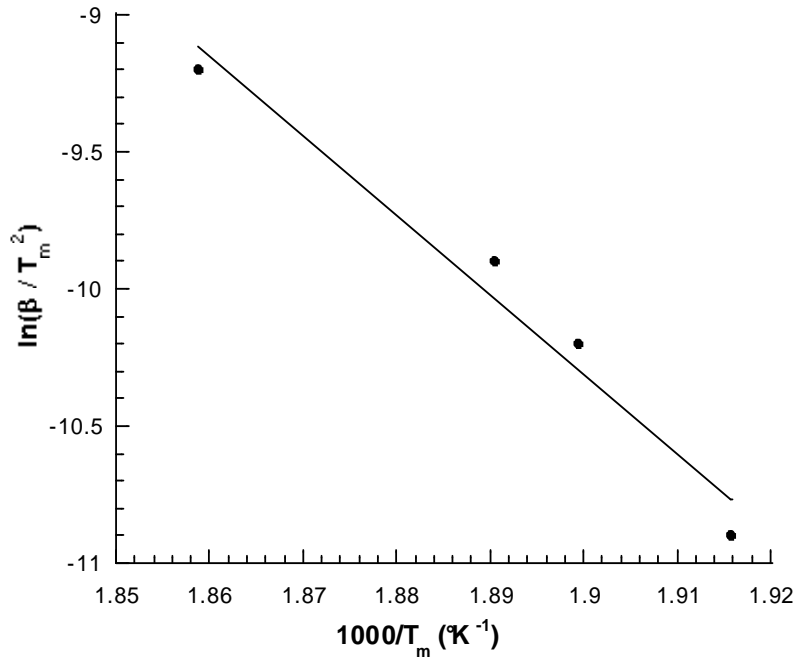


Figure 21 : Application de la méthode cinétique de Kissinger à la combustion du bois d'arganier

L'application du modèle de F.W.O. à la réaction de combustion du bois d'arganier est représentée dans la figure 22. Les pentes des droites nous conduisent au calcul des énergies d'activation que nous avons regroupées dans le tableau 8.

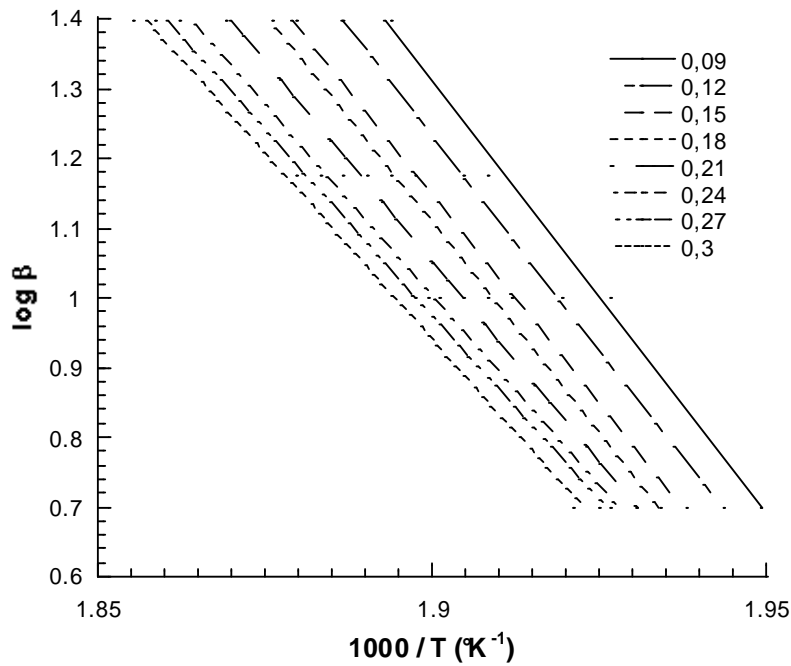


Figure 22 : Application de la méthode cinétique de Flynn-Wall-Ozawa à la combustion du bois d'arganier

Nous remarquons que les droites sont moins parallèles que dans le cas de la réaction de pyrolyse ; plus nous augmentons les degrés de conversion, plus les pentes sont petites et par conséquent, les énergies d'activation perdent de l'importance. Ceci est dû à la vitesse très rapide de la réaction de combustion.

Tableau 8 : Energies d'activation obtenues par utilisation de la méthode de Flynn – Wall – Ozawa

α	E_a (kcal/mol)	R: coefficient de corrélation
0,09	53.83	0.99710
0,12	53.78	0.99999
0,15	52.47	0.99984
0,18	52.67	0.99984
0,21	50.19	0.99952
0,24	47.74	0.9974
0,27	46.38	0.99777
0,3	46.16	0.99625

Les résultats des deux méthodes sont comparables et ont le même ordre de grandeur.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la cinétique de la dégradation thermique du bois d'arganier sous atmosphère inerte et oxydante.

Dans ce sens, nous avons eu recours à plusieurs modèles cinétiques (Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa et Friedman) pour calculer l'énergie d'activation. Les résultats obtenus ont le même ordre de grandeur. Les petites différences rencontrées sont dues aux hypothèses et aux approximations adoptées pour chaque modèle.

L'utilisation des deux modèles cinétiques de Phadnis-Deshpand et celui de Coats-Redfern nous a permis d'identifier le mécanisme de la dégradation thermique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo, *Thermochimica Acta*, 380 : 67 - 78 (2001).
- [2] J. A. Conesa, J. A. Caballero, A. Marcilla, R. Font, *Thermochimica Acta*, 254 : 175 - 192 (1995).
- [3] G. Vtirhegyi, M. J. Antal, Jr., E. Jakab, P. Szabo, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42 : 73 - 87 (1997).
- [4] Y. Wu, D. Dollimore, *Thermochimica Acta*, 324 : 49 - 57 (1998).
- [5] M. J. Safi, I. M. Mishra, B. Prasad, *Thermochimica Acta*, 412 : 155 - 162 (2004).
- [6] A. J. Tsamba, W. Yang, W. Blasiak, *Fuel Processing Technology* 87 : 523 - 530 (2006).
- [7] M. J. Prins, K. J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*, 77 : 28 - 34 (2006).
- [8] M. M. Hagedorn, H. Bockhorn, L. Krebs, U. Müller, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68, 69 : 231 - 249 (2003).
- [9] P. A. D. Rocca, E. G. Cerrella, P. R. Bonelli, A. L. Cukierman, *Biomass and Bioenergy*, 16 : 79 - 88 (1999).
- [10] H. E. Kissinger. *Analytical Chemistry*, 29 : 1702 (1957).
- [11] H. L. Friedman. *Journal of Polymer Science, Part C*, 6 : 183 (1964).
- [12] J. H. Flynn, L. A. Wall. *Journal of Research in Natural Bur Stand, A Phys Chem*, 70 A : 487 (1966).
- [13] J. H. Flynn, L. A. Wall. *Polymer Letter*, 4 : 323 (1966).
- [14] T. Ozawa. *Bull Chemical Society Japon*, 38 : 1881 (1965).
- [15] A. W. Coats, J. R. Redfern, *Nature*, 68 : 201 (1964).
- [16] E. Urbanovici, C. Popescu, E. Seqal, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 58 : 683 - 700 (1999).
- [17] B. Y. Liu, X. J. Zhao, X. H. Wang, F. S. Wang, *Journal of Applied Polymer Science* 90 : 947 - 953 (2003).
- [18] A. Elabed, A. Karouite, E. Khamlich, A. Zeriouh, L. Belkbir, "Pyrolysis kinetics of argan wood", *Asian Journal of Chemistry*, Article accepté et sous presse (2007).

Chapitre 5

Préparation et caractérisation du charbon actif du bois d'arganier

Le but essentiel de ce chapitre est d'étudier et déterminer les conditions optimales de l'activation du charbon du bois d'arganier par l'acide phosphorique. Plusieurs études ont montré que l'activation des produits lignocellulosiques par l'acide phosphorique conduit à des composés à distribution porosimétrique très étendue [1-3]. En effet, par sa nature acide, H_3PO_4 intervient comme catalyseur de la déshydratation. D'autre part, c'est un agent de dégradation des unités de la cellulose qui peut être aussi un promoteur de séparation entre cette dernière et la lignine [4].

Il existe deux manières de préparer le charbon actif à partir du bois d'arganier: soit imprégner la sciure de bois avec une solution d'acide phosphorique et le porter à la température d'activation durant un temps de séjour donné, soit faire subir les mêmes étapes au charbon brut du bois d'arganier au lieu du bois en poudre. Dans le présent travail, nous avons opté pour la seconde méthode pour ne pas contaminer les pyrolyseuses en vue de les récupérer [5].

I- PREPARATION DU CHARBON ACTIF DU BOIS D'ARGANIER

I-1- PREPARATION DU CHARBON BRUT DU BOIS D'ARGANIER

Le charbon brut du bois d'arganier est obtenu par pyrolyse de petits blocs de bois d'arganier sous une atmosphère inerte d'azote. Cette réaction appelée aussi "la carbonisation" a été faite avec une montée linéaire de température de 10 °C/min, de l'ambiante jusqu'à 450°C, où le charbon est maintenu pendant 30 min. Le charbon ainsi obtenu est broyé puis tamisé et stocké à l'abri de l'humidité.

I-2- EFFET DE H_3PO_4 SUR LA PYROLYSE DU CHARBON BRUT DU BOIS D'ARGANIER

Avant d'entamer l'étude des conditions opératoires de la réaction d'activation, nous avons jugé utile d'étudier le comportement thermique du charbon du bois d'arganier imprégné avec de l'acide phosphorique et le comparer au comportement thermique du charbon brut.

La figure 1 représente les thermogrammes ATG du charbon brut d'arganier préparé au laboratoire et celui du bois brut d'arganier imprégné avec 40% en poids d'acide phosphorique. Nous remarquons que le charbon brut du bois d'arganier subit sous l'action de

la température une petite perte de poids malgré le traitement de carbonisation qu'il a subi au préalable. Ceci a pour explication le fait que le bois utilisé pour la préparation du charbon brut est sous forme de blocs, et par conséquent, les transformations physicochimiques au voisinage de la surface et à l'intérieur du bloc ne sont pas pareilles, vu que le bois et le charbon de bois ne sont pas de bons conducteurs thermiques. Ceci dit, la quantité dégradée est si petite qu'elle ne peut perturber la réaction d'activation.

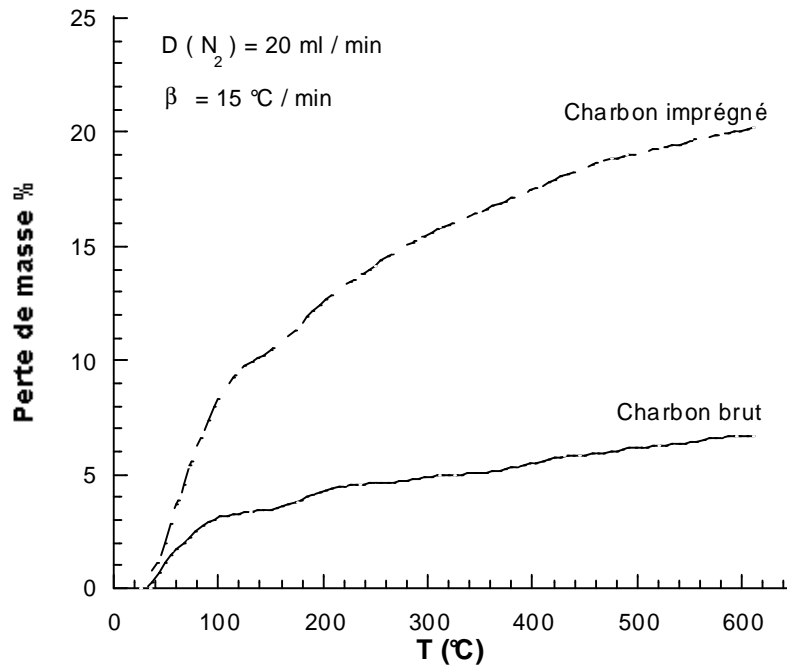


Figure 1 : Thermogrammes ATG du charbon de bois d'arganier brut et imprégné

Par ailleurs, la présence de l'acide phosphorique change radicalement le comportement thermique de la pyrolyse du charbon brut. En effet, nous remarquons bien le rôle catalytique de H_3PO_4 sur la réaction de déshydratation, vu que la perte de masse a atteint 10% rien que dans la zone de température comprise entre l'ambiante et 100°C. D'autre part, la perte continue au fur et à mesure que la température augmente jusqu'au voisinage de 500°C où elle se stabilise aux alentours de cette température laissant un résidu solide de l'ordre de 80% alors que le bois brut laisse 94% de résidu solide dans le même domaine de température. Cette perte n'est due qu'à la présence de l'acide phosphorique et à l'action de la température qui agrandissent et créent des pores dans la matrice du charbon brut.

Dans ce sens, nous avons pensé à activer le charbon brut du bois d'arganier chimiquement avec de l'acide phosphorique. Sur ce, nous avons étudié les trois principales

conditions opératoires qui agissent sur le rendement et la qualité du charbon actif obtenu, à savoir, la température d'activation, le temps de séjour dans le réacteur et la quantité d'acide phosphorique nécessaire à l'activation. Pour déterminer les conditions optimales du processus d'activation, nous avons choisi d'étudier la variation de la perte de masse dite aussi (Burn-Off) [6,7] et le volume apparent ou la densité apparente [8].

En effet, plus il y a consommation du charbon, plus le Burn-Off augmente. Cette consommation se fait à la surface du composé solide et surtout à l'intérieur de ce dernier pour créer de nouveaux pores et élargir ceux déjà existants. Ceci a une conséquence sur la densité apparente qui va diminuer au fur et à mesure que le charbon s'active.

I-3- ACTIVATION DU CHARBON BRUT DU BOIS D'ARGANIER PAR H_3PO_4

L'activation du charbon brut du bois d'arganier se fait en deux étapes, à savoir :

- l'imprégnation : c'est une étape où le charbon brut du bois d'arganier est mis en contact sous agitation mécanique constante avec une solution d'acide phosphorique de concentration adéquate pendant une durée de 24 heures. Ensuite, le mélange est mis dans l'étuve à 80°C. Le résidu sec est broyé puis tamisé avant d'être stocké à l'abri de l'humidité.
- Le traitement thermique : c'est une opération qui se fait quelle que soit la nature de l'activation et l'agent activant. Elle est influencée par plusieurs facteurs, parmi lesquels : la température d'activation et le temps de séjour dans le réacteur...

I-4- DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLE D'ACTIVATION

Le dispositif expérimental utilisé au cours de ces expériences a été conçu par le professeur L. Belkbir (figure 2). Il comporte un four électrique cylindrique horizontal lié à un régulateur de température. Une masse de l'ordre de 5g d'échantillon est mise dans un creuset en céramique, l'ensemble étant placé initialement dans la zone froide d'un réacteur en quartz. Ce réacteur est balayé par un courant d'azote ($15 \text{ cm}^3/\text{min}$) et chauffé à $10 \text{ C}^\circ/\text{min}$. Lorsque la zone chaude du réacteur atteint la température voulue, le creuset est immédiatement déplacé dans la zone chaude du réacteur par action magnétique. Au bout d'un temps donné, le creuset est ramené dans la zone froide par le déplacement de l'aimant permanent dans le sens inverse.

Ce dispositif comporte aussi un système d'injection automatique d'eau distillée dans la zone chaude du réacteur afin de créer une atmosphère riche en vapeur d'eau. Ainsi, nous avons un four à atmosphère contrôlée selon les besoins des expériences.

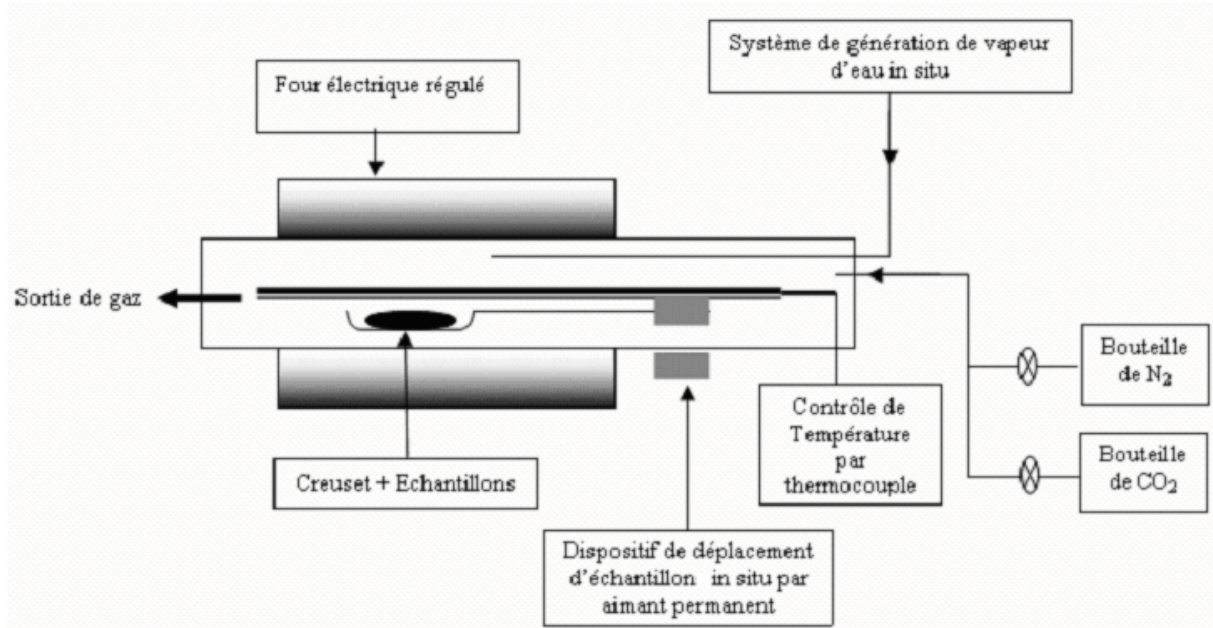


Figure 2 : Schéma du montage expérimental d'activation

Après refroidissement, le charbon traité est lavé avec de l'eau bouillante, séché dans l'étuve à 80°C, broyé puis tamisé avant d'être stocké.

I-5- EFFET DES CONDITIONS D'ACTIVATION

I-5-1- EFFET DE LA TEMPERATURE D'ACTIVATION

En se basant sur les résultats de l'analyse thermogravimétrique, nous avons choisi la zone de température comprise entre 300 et 500°C, vu que c'est dans cette zone là que la perte de masse du charbon imprégné se stabilise.

La figure 3 présente la variation du Burn-Off et celle de la densité apparente des charbons actifs préparés à différentes températures comprises entre 300 et 500°C. Nous remarquons que le Burn-Off augmente au fur et à mesure que la température d'activation augmente. Par contre, la densité apparente diminue avec cette dernière. Ces variations sont régulières et quasiment linéaires dans la zone de température comprise entre 300 et 450°C. A partir de 450°C, ces variations gardent leurs monotonies, mais elles se stabilisent et

deviennent négligeables au-delà de cette température. Cette augmentation du Burn-Off est due à la perte de l'eau, vu que l'acide phosphorique est un bon catalyseur de la réaction de déshydratation. D'autre part, la température favorise des réactions qui dégagent des gaz incondensables comme le méthane, le monoxyde et le dioxyde de carbone. Ces réactions touchent aussi bien le squelette carboné que les composés qui bloquent les pores.

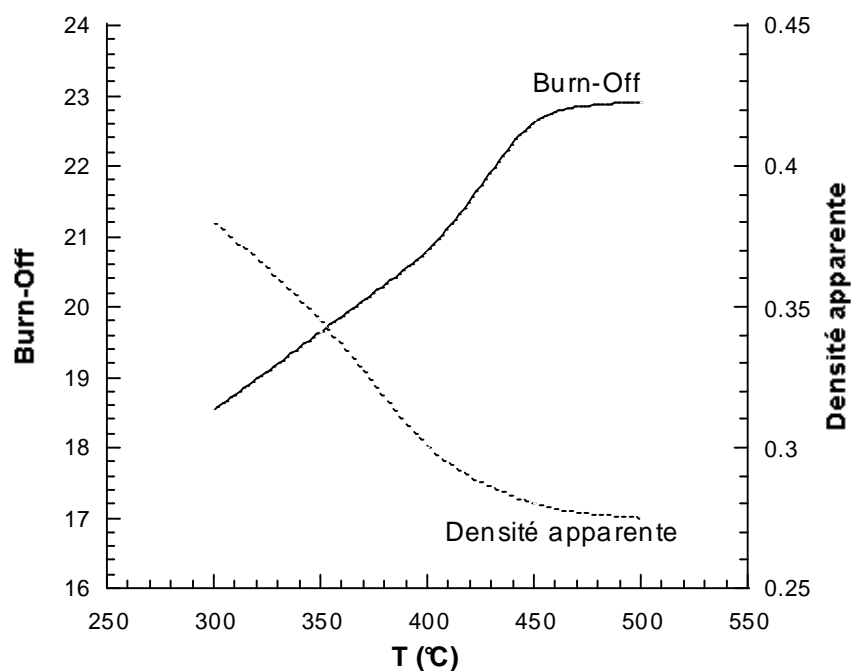


Figure 3 : Variation du Burn-Off et de la densité apparente en fonction de la température d'activation

Dans ce qui suit, les traitements thermiques pour l'élaboration des charbons actifs seront réalisés à une température de 450°C. Toute augmentation de la température serait considérée comme vaine, vu qu'au-delà de 450°C l'amélioration est négligeable.

I-5-2- EFFET DE LA DUREE D'ACTIVATION

La durée d'activation est un facteur très important lors du processus d'activation. En effet, ce facteur a augmenté de manière considérable le volume poreux lors de l'activation physique du charbon du bois d'arganier par la vapeur d'eau [9]. Dans ce sens, nous avons étudié son influence sur le Burn-Off et sur la densité apparente des charbons actifs élaborés.

La figure 4 représente la variation du Burn-Off et de la densité apparente en fonction de la durée d'activation. Nous remarquons que le Burn-Off augmente avec le temps de séjour dans le réacteur. Cela veut dire que plus la durée d'activation est grande, plus le rendement en résidu solide diminue. En effet, le phénomène d'activation par l'acide phosphorique est accompagné par un dégazage qui est à l'origine de cette diminution. Par contre, celle-ci se stabilise et reste quasiment constante après un temps de réaction de 60 min que nous pouvons considérer comme le temps de fin de réaction où l'acide phosphorique semble ne plus réagir avec le charbon.

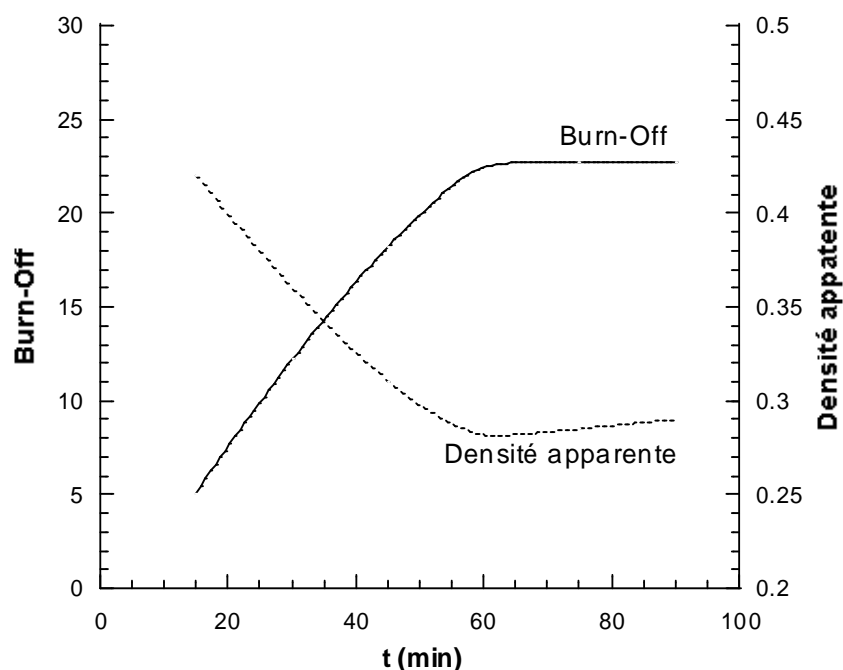


Figure 4 : Variation du Burn-Off et de la densité apparente en fonction de la durée d'activation

Par ailleurs, la variation de la densité apparente est décroissante tant que la durée d'activation est en augmentation. Vers un temps de réaction de 60 min, nous remarquons que la densité apparente se stabilise. Elle varie très légèrement si nous augmentons davantage la durée d'activation. Ceci pourrait être expliqué par le fait qu'au-delà d'une heure de traitement, les réactions d'incorporation du phosphore et d'oxygène commencent à se manifester dans la structure du solide carboné et sur sa surface. Ce qui entraîne une diminution de la porosité et par conséquent l'augmentation de la densité apparente du charbon actif [10].

Le même résultat (temps d'activation de 60 min) a été obtenu lors de l'activation de la bagasse par de l'acide phosphorique [3] ainsi que lors de l'activation du charbon du bois d'arganier sous dioxyde de carbone [11].

En raison de ces résultats, nous allons préparer nos charbons avec des durées d'activation de 60 min. Un temps de séjour inférieur à une heure s'avère insuffisant pour l'achèvement de la réaction entre l'acide et le charbon. Une heure semble être la durée de traitement idéale puisque, au-delà de cette dernière, la porosité du charbon diminue.

I-5-3- EFFET DE LA QUANTITE D'ACIDE PHOSPHORIQUE

Pour étudier l'influence de ce facteur, nous avons fixé la température d'activation à 450°C et la durée d'activation à 60 min. En effet, la quantité de l'agent chimique représente un facteur très important lors du processus d'activation. La figure 5 représente la variation du Burn-Off et de la densité apparente en fonction de la quantité d'acide phosphorique utilisée pour l'imprégnation de la poudre du charbon du bois d'arganier. Nous remarquons que le Burn-Off augmente avec la quantité d'acide phosphorique. Cette évolution se stabilise à partir de 40% d'acide phosphorique utilisé pour l'activation.

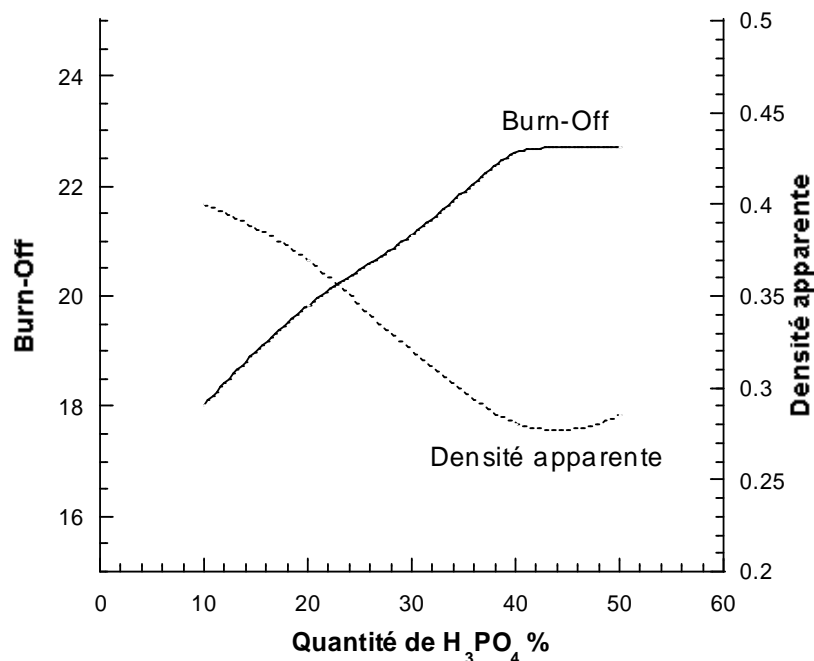


Figure 5 : Variation du Burn-Off et de la densité apparente en fonction de la quantité d'acide phosphorique

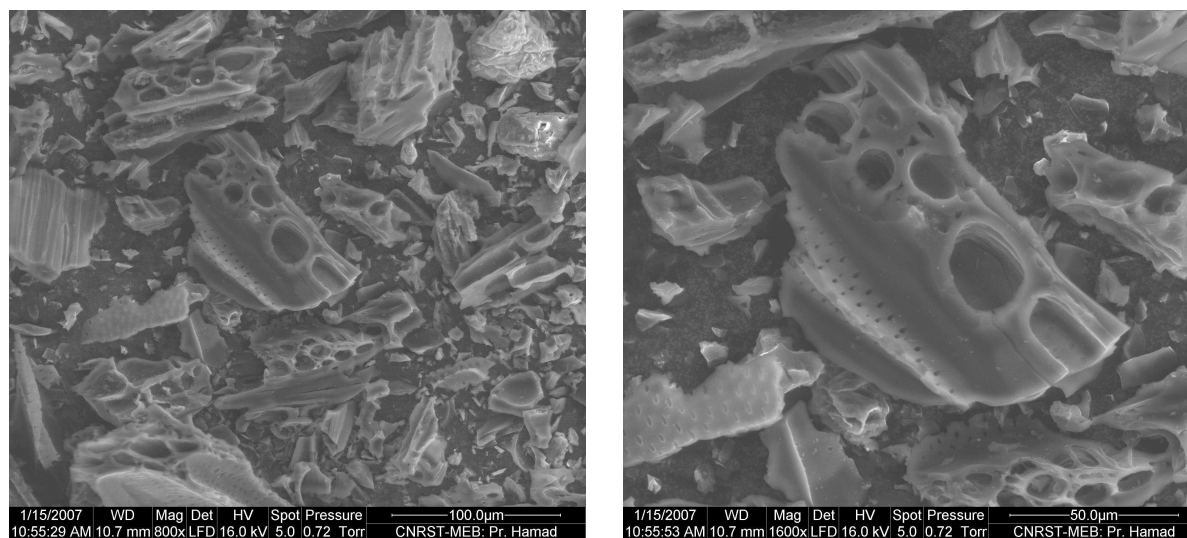
D'autre part, la densité apparente subit une évolution qui est en accord avec l'évolution du Burn-Off. En effet, la densité apparente diminue avec l'augmentation de la quantité d'acide phosphorique utilisée jusqu'à ce qu'elle atteigne un minimum de 40% en H_3PO_4 . Au-delà de cette valeur, la densité apparente prend de l'importance. Ce changement pourrait être expliqué par le fait qu'une grande concentration en H_3PO_4 favorise la formation de polyphosphates [12]. Ceci a pour conséquence un changement textural entraîné par le rétrécissement des pores.

En conclusion, nous pouvons avancer qu'une température d'activation de $450^\circ C$, une durée d'activation d'une heure et une quantité d'acide phosphorique égale à 40% en poids initial de matériau de base (charbon du bois d'arganier) sont les conditions optimales pour avoir un matériau poreux susceptible d'être un bon adsorbant qui pourrait être utilisé pour l'élimination d'entités considérées comme polluantes de l'eau. Ainsi, c'est dans les conditions susmentionnées que nous allons préparer notre charbon actif.

II- CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF

II-1- ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE À BALAYAGE

La microscopie électronique à balayage nous a permis de visualiser la morphologie extérieure du charbon brut et du charbon activé dans le but de faire une comparaison et voir l'effet de l'activation par l'acide phosphorique.



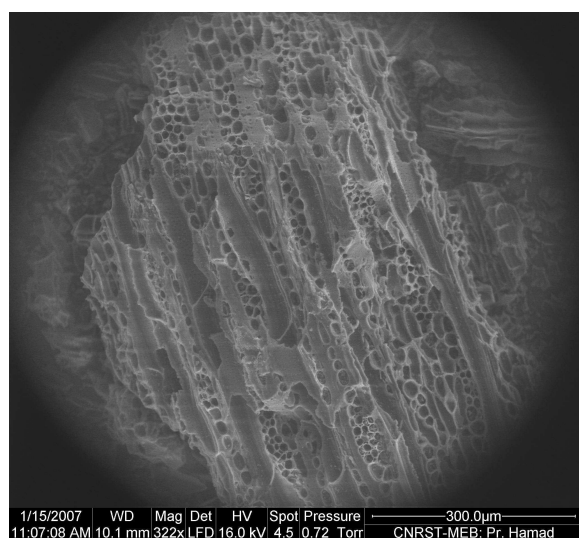
Cliché a

Cliché b

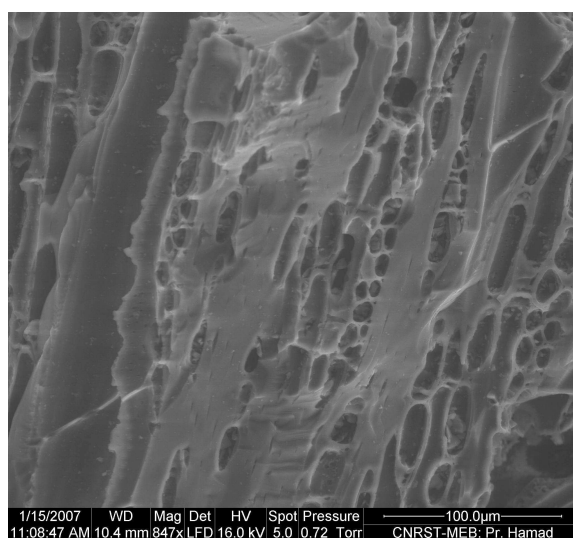
Figure 6 : Clichés MEB du charbon brut du bois d'arganier

Les clichés a et b de la figure 6 montrent que le charbon brut du bois d'arganier présente quelques pores de différentes tailles. Le contour arrondi de ces différents pores indique que ces derniers ont servi à l'évacuation de la matière organique volatile lors du traitement thermique. Ce résultat est similaire à celui observé sur le charbon brut de l'Acacia Mearncii où on a pu visualiser également, grâce à la microscopie électronique à balayage, des pores de différentes tailles [13].

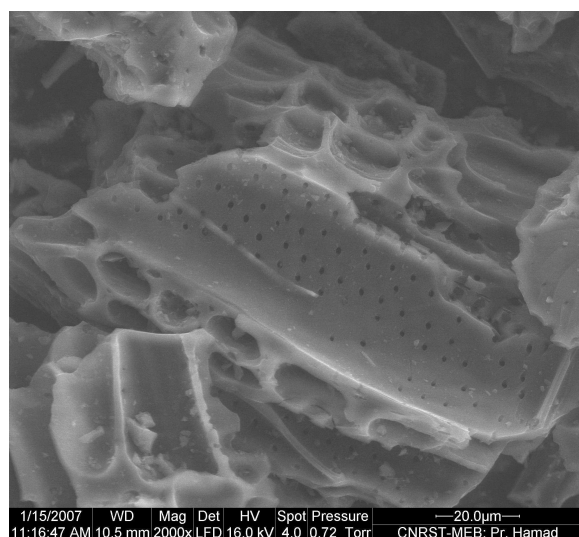
Par ailleurs, les clichés a, b, c et d de la figure 7 montrent que la réaction d'activation a créé des pores de différentes tailles. Nous avons pu identifier surtout des macro et des méso pores.



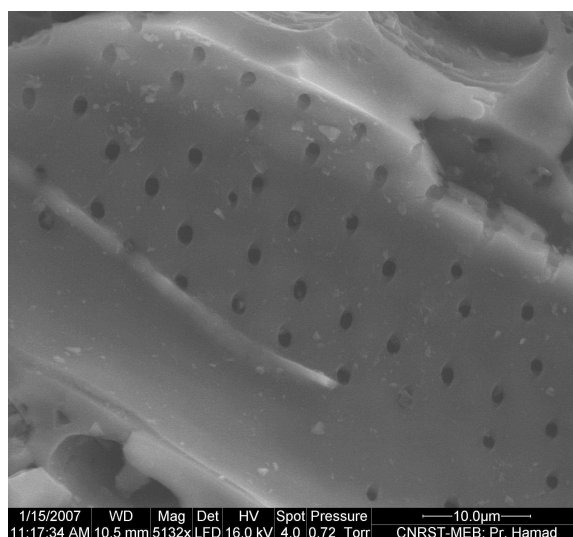
Cliché a



Cliché b



Cliché c



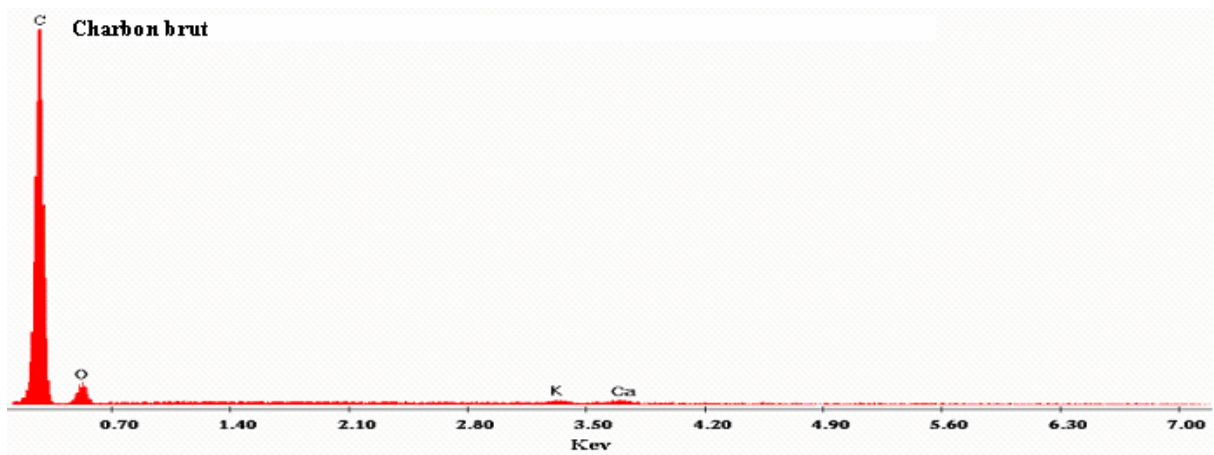
Cliché d

Figure 7 : Clichés MEB du charbon du bois d'arganier activé avec de l'acide phosphorique

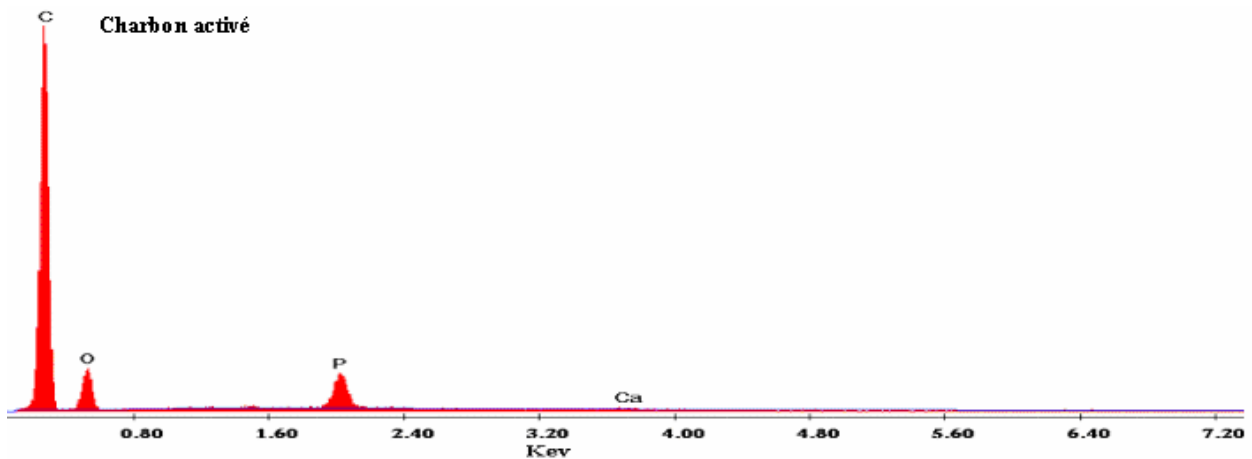
L'existence de plusieurs types de pores après l'activation chimique à l'acide phosphorique a été observée dans la littérature lors de la préparation des différents charbons actifs par la même méthode [14-17].

II-2- ANALYSE DES RAYONS-X DISPERSIFS EN ENERGIE (EDX)

Nous avons utilisé la technique d'analyse des Rayons-X Dispersifs en Energie pour doser les espèces minérales existantes à la surface du charbon brut et du charbon activé. Les spectres EDX relatifs au charbon brut et au charbon activé sont représentés sur les spectres a et b de la figure 8.



Spectre EDX a



Spectre EDX b

Figure 8 : Spectres EDX du charbon brut et du charbon du bois d'arganier activé avec de l'acide phosphorique

Nous avons regroupé dans le tableau 1 les teneurs des différents éléments contenus dans le charbon brut et dans le charbon activé.

Tableau 1 : Composition atomique du charbon brut et du charbon activé en % massique déterminée par EDX

Eléments	Charbon brut	Charbon activé
Carbone	85.98	80.97
Oxygène	11.69	14.63
Phosphore	-	3.86
Calcium	1.25	0.55
Potassium	1.08	-

D'après les résultats obtenus, nous constatons que le charbon brut préparé est très riche en carbone avec la présence de la matière minérale sous forme de traces (Ca, K). Ce qui fait de ce matériau un très bon précurseur pour la préparation du charbon actif. Après l'activation, nous remarquons la présence du pic relatif au phosphore. Ceci est tout à fait légitime, puisque l'agent activant utilisé est l'acide phosphorique. Ceci prouve aussi que le lavage n'élimine pas complètement l'acide phosphorique de la surface du charbon activé qui pourrait bien être incorporé dans la matrice du matériau [8]. Par ailleurs, nous remarquons une nette augmentation de la proportion de l'oxygène qui est due au greffage des ions PO_4^{3-} à la surface du charbon actif.

II-3- ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Afin d'étudier les fonctions chimiques présentes à la surface du charbon actif préparé, nous avons fait appel à la spectroscopie Infrarouge. Nous avons fait une comparaison entre le spectre du charbon brut et celui du charbon activé en vue de comprendre l'action de l'acide phosphorique lors de la réaction d'activation.

L'étude du comportement vibrationnel des liaisons chimiques et des fonctions oxygénées est réalisée sur des pastilles à base de KBr où nous avons dispersé 1% en poids de l'échantillon à analyser. Cette action est suivie d'une compression sous une pression de 10

atm. La comparaison des deux spectres IR représentés dans les figures 9 et 10 montre la disparition ou la diminution de l'intensité de certaines bandes et l'apparition de quelques autres.

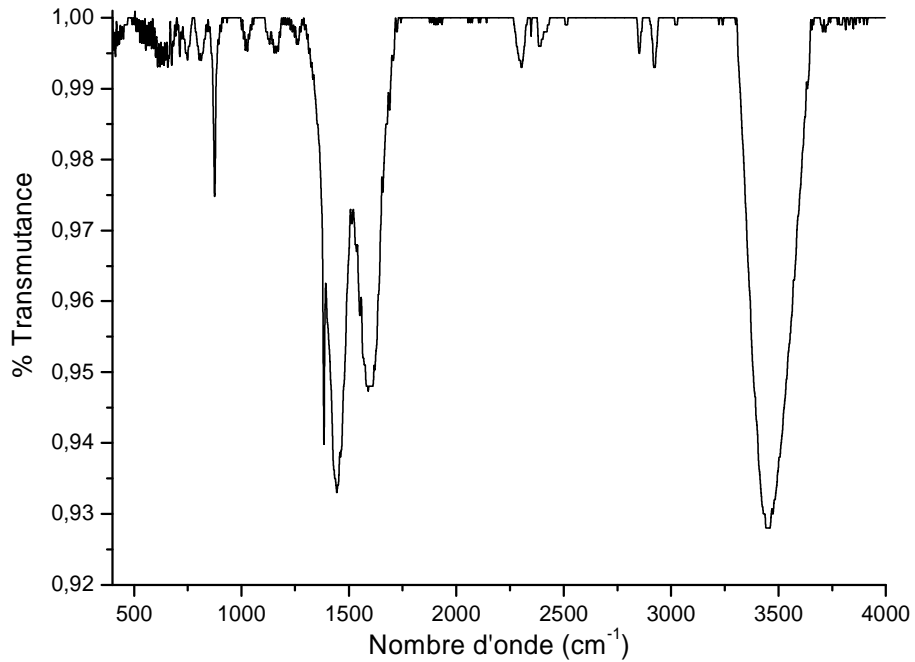


Figure 9 : Spectre Infra Rouge du charbon brut du bois d'arganier

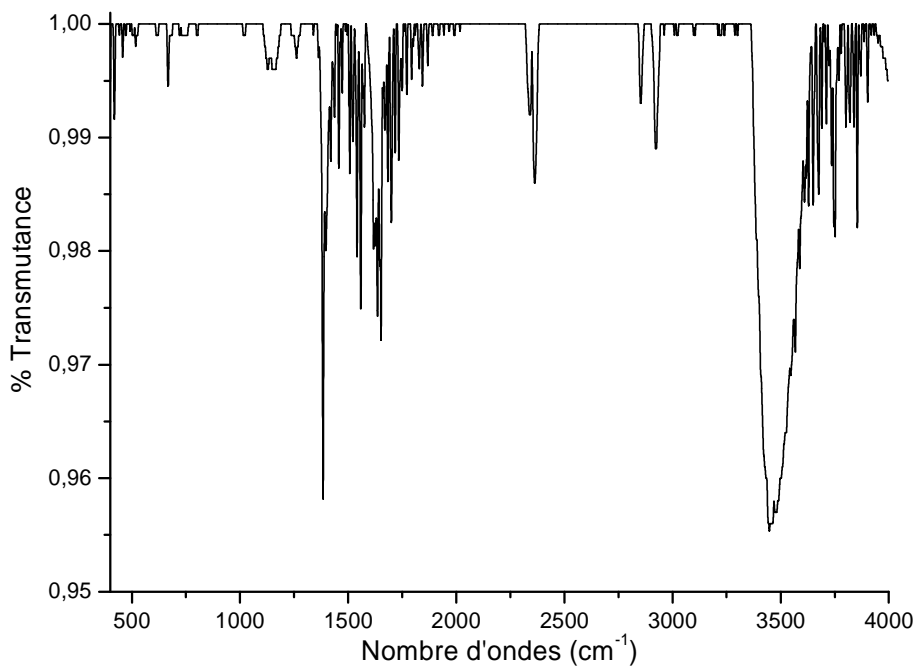


Figure 10 : Spectre Infra Rouge du Charbon du bois d'arganier activé avec de l'acide phosphorique

Le tableau 2 regroupe l'ensemble des principales bandes présentes dans les spectres des figures 9 et 10 avec leurs attributions.

Tableau 2 : Attributions des bandes des spectres IR du charbon brut et du charbon actif

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution
3300 – 3680	Fréquence de vibration des groupements O-H des fonctions alcool libre et lié.
2850 – 2920	Fréquence de vibration des groupements C _{sp3} -H et C _{sp2} -H.
2360	Fréquence de vibration des groupements C=C.
1210-1230	Fréquence de vibration des groupements C-O.
1710-1730	Fréquence de vibration des groupements C=O.
1100 - 1250	Zone correspondante aux fréquences d'élongations C-C (alcène, aliphatique et aromatique).
1030	Fréquence de vibration des groupements C-O-C.

D'après les valeurs des fréquences et leurs attributions, nous remarquons une nette diminution de l'intensité de la bande large aux environ de 3400 cm⁻¹ relative au groupement O-H. Cette diminution est imputable au rôle catalytique de la réaction de déshydratation exercée par l'acide phosphorique.

La réaction de déshydratation peut se faire par le départ d'un groupement O-H et un hydrogène adjacent. Ce départ crée une insaturation qui donne naissance aux groupements C=C, d'où l'augmentation de l'intensité de la bande à 2360 cm⁻¹ relative à ces derniers.

Nous remarquons aussi un massif dans la zone 1350 à 1700 cm⁻¹ où coexistent plusieurs groupements oxygénés. La diminution de l'intensité de ce massif pourrait être expliqué par la présence de réactions de déshydratations, d'aromatisations ou de réarrangements dû à l'action de l'acide phosphorique [8].

III- CINETIQUE D'ADSORPTION

III-1- ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant organique ; il est souvent utilisé pour étudier la performance des adsorbants en général [18-21] et des charbons actifs en particulier [22-25], Pour caractériser les adsorbants et pour évaluer leur performance. Le choix de ce colorant vient du fait qu'il est à la fois de nature organique, cationique, basique et de taille moyenne.

La figure 11 représente l'évolution de la quantité de bleu de méthylène adsorbée et son rendement d'adsorption en fonction du temps. Ces facteurs sont définis comme suit :

- Rendement d'adsorption : $R = 100 (C_i - C_f) / C_i$

- Quantité adsorbée : $q_t = (C_i - C_f) / m$

Avec : C_i , la concentration initiale ; C_f , la concentration finale et m , la masse de charbon par litre de solution.

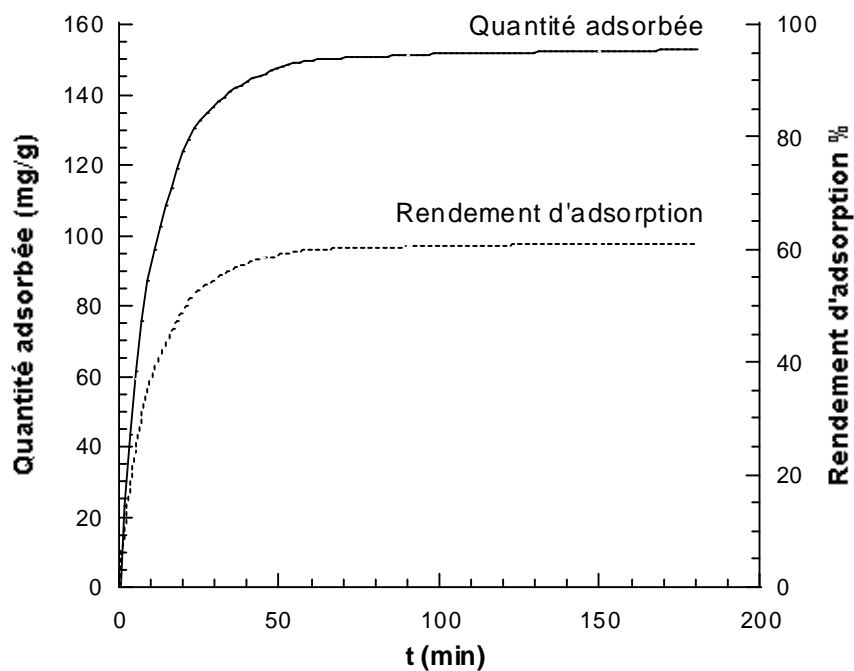


Figure 11 : Evolution du rendement d'adsorption et de la quantité de bleu de méthylène adsorbée sur charbon actif du bois d'arganier en fonction du temps

Ces résultats ont été obtenus par introduction d'une quantité de 500 mg de charbon actif dans 500 ml d'une solution de bleu de méthylène de concentration massique de 250 mg/l. L'ensemble est maintenu sous une agitation mécanique constante et à température ambiante. A l'instant voulu, nous prélevons 10 ml de solution et nous la dosons par spectrophotométrie UV - Visible.

III-2- EFFET DU TEMPS DE CONTACT

Nous remarquons que la rétention des molécules du bleu de méthylène se fait dès les premiers instants de contact entre la solution et le charbon actif. La présente réaction d'adsorption se fait en trois parties :

- $t < 10$ min : durant cet intervalle, le processus de rétention est extrêmement rapide, d'où une augmentation très rapide de la quantité adsorbée.
- $10 < t < 45$ min : cette étape marque une régression progressive de la quantité adsorbée.
- $t > 45$ min : le phénomène de rétention n'est plus significatif. La cinétique devient très lente et n'évolue presque plus. Nous en concluons que, dans ces conditions, l'équilibre est atteint après un temps de contact d'une heure et que le charbon actif utilisé tend vers la saturation.

Le temps de saturation diffère d'un système à un autre ; il dépend de l'adsorbant étudié et de la nature du polluant selon sa taille, son acidité et sa charge.

III-3- APPLICATION DES MODELES CINETIQUES D'ADSORPTION

D'après la figure 11, la cinétique d'adsorption du système Bleu de methylene – Charbon actif est de forme exponentielle du premier ordre concernant la nature du processus d'adsorption. Afin de confirmer ce comportement, nous avons employé l'équation générale du premier ordre proposée par Annadurai et Krishnan [26].

$$1/q_t = (k/q_{\max}) 1/t + 1/q_{\max}$$

Où q_t est la quantité de bleu de méthylène adsorbée à l'instant t , q_{\max} la capacité d'adsorption maximale et k la constante du processus d'adsorption en (min^{-1}). La figure 12 montre que le tracé de $1/q_t$ en fonction de $1/t$ est bel est bien une droite confirmant une cinétique du premier ordre.

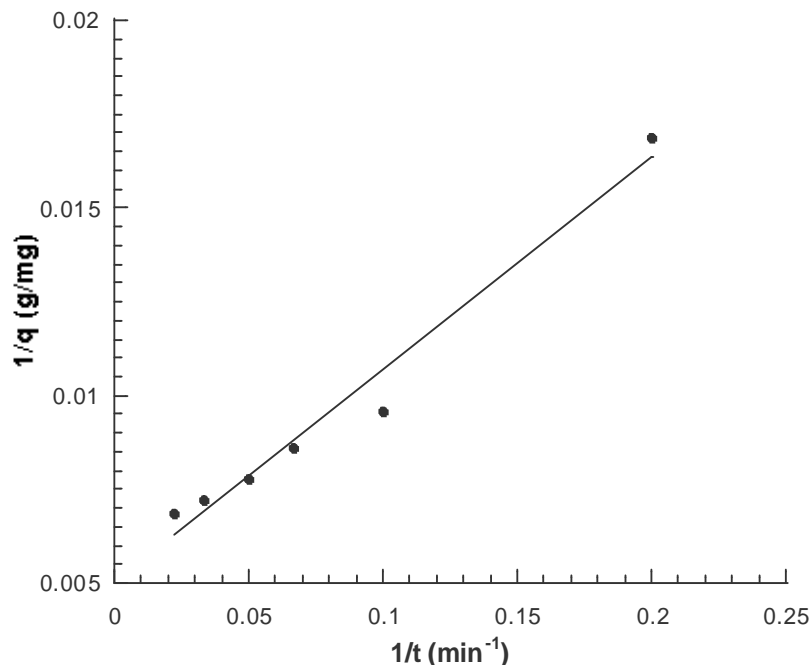


Figure 12 : Application de l'équation de Annadurai et Krishnan à l'adsorption du BM sur charbon du bois d'arganier activé avec de l'acide phosphorique

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur notre charbon actif, nous avons utilisé les équations cinétiques suivantes :

L'équation de Kannan et Vanangamudi [27] : $\log (C_i / C_t) = (k / 2.303) t$

L'équation de Trivedi [28] : $\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_{ad} / 2.303)t$

L'équation de Bhattacharya et Venkobachar [29] : $\log [1 - U(t)] = (k_{ad} / 2.303) t$

Où C_i et C_t sont respectivement les concentrations du bleu de méthylène à l'instant zéro et à l'instant t , q_e et q_t sont respectivement les quantités du colorant adsorbé à l'équilibre et à l'instant t , $U(t) = [(C_i - C_t) / (C_i - C_e)]$ avec C_e qui représente la concentration de bleu de méthylène à l'équilibre et k_{ad} la constante cinétique d'adsorption. Les tracés relatifs aux trois équations susmentionnées sont représentés dans les figures 13, 14 et 15.

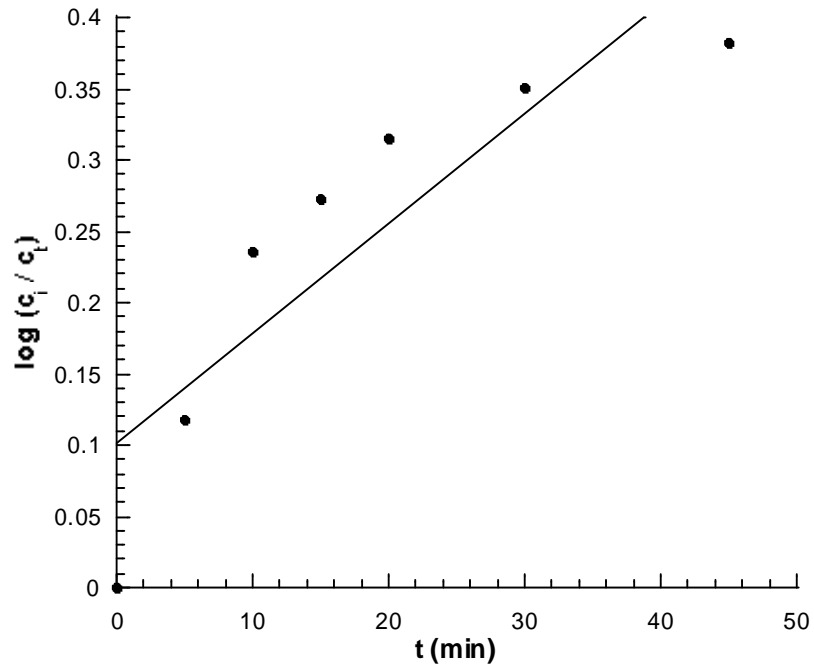


Figure 13 : Application de l'équation cinétique de Kannan et Vanangamudi à l'adsorption du BM sur charbon du bois d'arganier activé avec de l'acide phosphorique

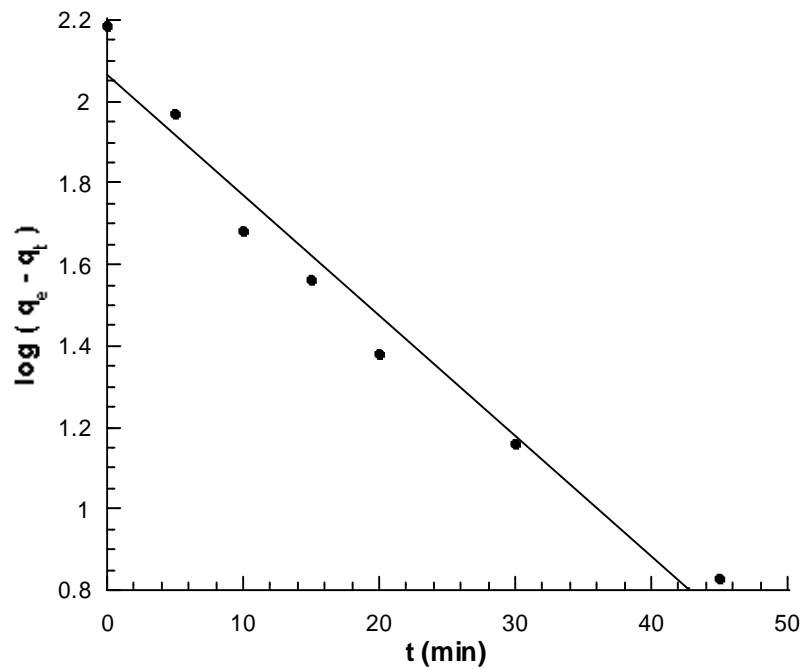


Figure 14 : Application de l'équation cinétique de Trivedi à l'adsorption du BM sur charbon du bois d'arganier activé avec de l'acide phosphorique

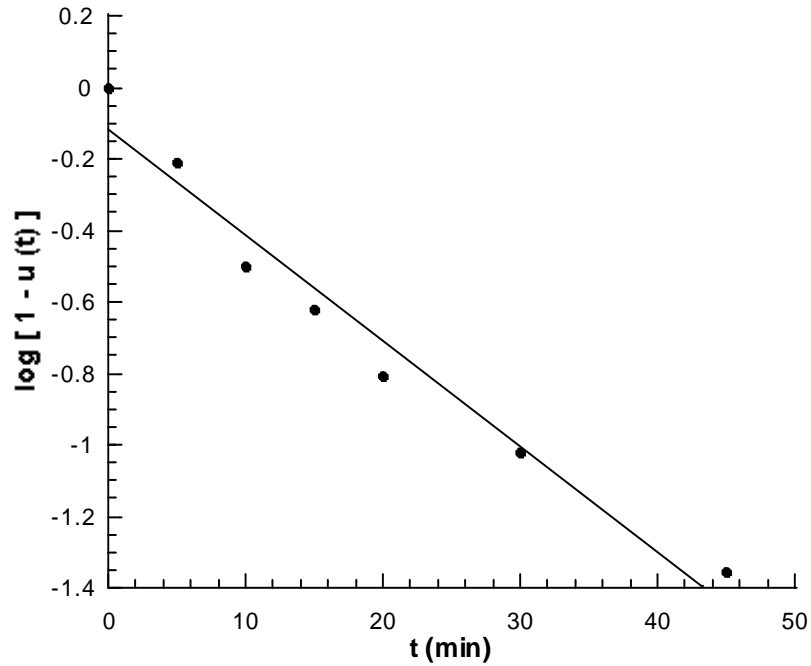


Figure 15 : Application de l'équation cinétique de Bhattacharya et Venkobachar à l'adsorption du BM sur charbon du bois d'arganier activé avec de l'acide phosphorique

Dans notre cas, l'application des trois équations susmentionnées aboutit aux résultats regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Résultats de l'application des équations cinétiques sur le système BM – Charbon actif

Equation	Constante d'adsorption (min^{-1})	Coefficient de corrélation
Kannan et Vanangamudi	0,018	0,87886
Trivedi	0,068	0,98209
Bhattacharya et Venkobachar	0,067	0,98210

Tenant compte de la représentation graphique des droites obtenues par l'application des équations cinétiques sur le système Bleu de méthylène – Charbon actif, nous remarquons que l'équation de Kannan et Vanangamudi ne correspond pas au système étudié, vu la faible valeur du coefficient de corrélation correspondant. Par contre, les équations de Trivedi et celle de Bhattacharya et Venkobachar pourraient bien représenter la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur notre charbon actif, vu la valeur de leurs coefficients de corrélation assez satisfaisants et qui sont assez proches entre eux. En plus, les valeurs de la constante cinétique

d'adsorption obtenues par l'application de ces deux équations sont quasiment égales et valent à peu près 0.068 min^{-1} .

Les résultats de notre étude sont en accord avec ceux obtenus pour d'autres systèmes similaires (bleu de méthylène – charbons actifs) [30].

IV- EVALUATION DES PERFORMANCES DU CHARBON ACTIF ELABORE

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie bibliographique, le charbon actif trouve son utilisation dans la dépollution des gaz et des eaux. Cette dépollution se fait par adsorption des molécules polluantes sur la surface du charbon actif utilisé. Sachant bien que les échanges à l'interface solide-liquide lors du phénomène d'adsorption dépendent fortement de la nature du couple adsorbant-adsorbat, le rendement d'adsorption varie selon la nature du polluant. Ceci est une conséquence de la dimension des diamètres des pores du matériau adsorbant ainsi que de la taille des molécules polluantes, des fonctions chimiques à la surface du charbon activé, de la charge et de l'acidité du polluant...etc. Il en résulte que certaines molécules ont plus d'affinité vis-à-vis de certains charbons actifs. Dans ce sens, nous avons décidé d'étudier l'adsorption de certains polluants rencontrés dans l'industrie, tels des ions métalliques et des colorants industriels.

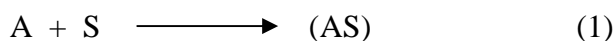
Pour réaliser cette étude, nous avons eu recours à l'utilisation des isothermes d'adsorption et à l'application de modèles mathématiques tels celui de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich.

D'une manière générale, les isothermes d'adsorption traitent le partage de l'adsorbat entre la solution et la surface du matériau adsorbant. Ce partage obéit à des relations précises qui représentent la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'équilibre.

IV-1- ISOTHERMES D'ADSORPTION

IV-1-1- ISOTHERME DE LANGMUIR [31]

La réaction (1) représente l'adsorption d'une molécule A sur un site S de la surface adsorbante



Soit θ la fraction de ce solide recouverte par des molécules de sorte que :

$$\theta = N/N_m \quad (2)$$

Où N est la surface occupée par les molécules et N_m , la surface du solide dite aussi monocouche. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide inoccupée et à la concentration du colorant. La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface occupée. Quand il y a équilibre entre les molécules de la solution et celles qui sont adsorbées, on peut écrire :

$$\text{Vitesse d'adsorption} = \text{vitesse de désorption}$$

avec :

$$V_{ad} = k_{ad} C_{eq} (1-\theta) N_m \quad \text{et} \quad V_{des} = k_{des} \theta N_m \quad (3)$$

Ce qui se traduit par :

$$k_{ad} C_{eq} (1-\theta) N_m = k_{des} \theta N_m \quad (4)$$

k_{ad} et k_{des} représentent les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption. L'équation (4) devient :

$$\theta = KC_{eq} / (1 + KC_{eq}) \quad (5)$$

Sachant que $K = k_{ad}/k_{des}$ est le coefficient d'adsorption qui ne dépend que de la température.

En tenant compte de l'équation (2) et de l'équation (5), on obtient :

$$C_{eq}/N = C_{eq}/N_m + 1/KN_m \quad (6)$$

En traçant C_{eq}/N en fonction de C_{eq} et si le système obéit au modèle de Langmuir, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'accéder aux paramètres N_m et K .

Par ailleurs, connaissant la taille de la molécule adsorbée, on peut calculer approximativement la surface spécifique en utilisant l'équation suivante :

$$S = \sigma N_{av} N_m \quad (7)$$

Où S est la surface spécifique du solide poreux, N_{av} est le nombre d'Avogadro, σ est la surface d'une molécule adsorbée et N_m , la monocouche.

IV-1-2- ISOTHERME DE FREUNDLICH [32]

Le modèle de Freundlich est un modèle non linéaire dont l'équation est donnée par la forme suivante :

$$N = K_f C_e^n \quad (8)$$

Où N est la quantité adsorbée à l'équilibre, K_f est la constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption et n un paramètre compris entre 0 et 1 qui traduit l'état de surface de l'adsorbant (degré d'homogénéité). Plus n s'approche de l'unité et plus la surface est homogène.

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

$$\text{Log } N = \text{Log } K_f + n \text{Log } C_e \quad (9)$$

En représentant $\text{Log } q_e$ en fonction de $\text{Log } C_e$, et si le système obéit au modèle de Freundlich, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent d'accéder à K_f et à n .

IV-1-3- EQUATION D'ELOVICH [33]

La relation d'Elovich prend en compte l'évolution des sites d'adsorption en fonction du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant. Cette évolution peut se faire en couches multiples. Selon Elovich, le nombre de sites disponibles varie exponentiellement avec le taux de recouvrement θ , soit :

$$S = S_0 e^{-\theta} \quad (10)$$

Cette équation rejoint celle de Langmuir « $S = S_0 (1 - \theta)$ » quand le recouvrement se réalise en couche monomoléculaire.

Comme se fut le cas pour l'équation de Langmuir, nous avons :

$$V_{\text{ads}} = K_{\text{ads}} C S = K_{\text{ads}} C S_0 e^{-\theta} \quad (11)$$

Alors que :

$$V_{\text{dés}} = K_{\text{dés}} \theta S_0 \quad (12)$$

Quand l'équilibre est atteint, la vitesse d'adsorption et celle de désorption deviennent égales, alors :

$$K_{\text{ads}} C_e S_0 e^{-\theta} = K_{\text{dés}} \theta S_0 \quad (13)$$

Par ailleurs,

$$b = K_{\text{ads}} / K_{\text{dés}} \quad (14)$$

et vu que $\theta = N/N_m$, nous obtenons :

$$b C_e e^{N/N_m} = N/N_m \quad (15)$$

le passage aux coordonnées logarithmiques conduit à :

$$\text{Log } N / C_e = \text{Log } (bN_m) - N/N_m \quad (16)$$

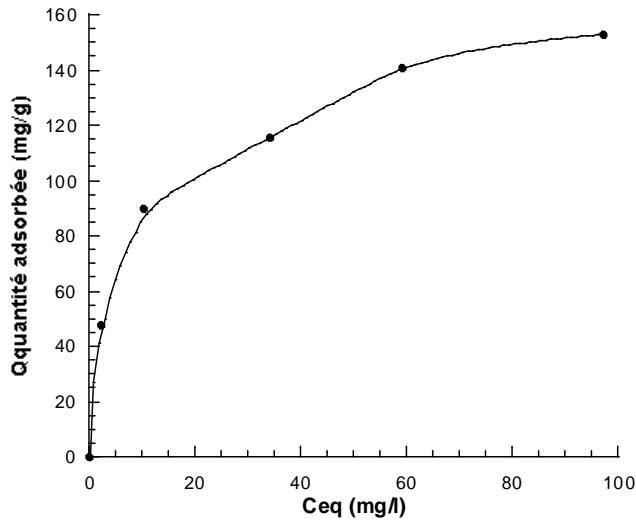
Si l'on trace $\text{Log } N / C_e$ en fonction de N et si le système obéit à la loi d'Elovich, on obtient une droite dont la pente nous conduit à la monocouche et l'ordonnée à l'origine nous mène à la constante d'équilibre b .

En se basant sur ces trois modèles, et en exploitant les résultats des isothermes d'adsorption de plusieurs polluants industriels, nous allons évaluer les performances du charbon du bois d'arganier activé avec de l'acide phosphorique.

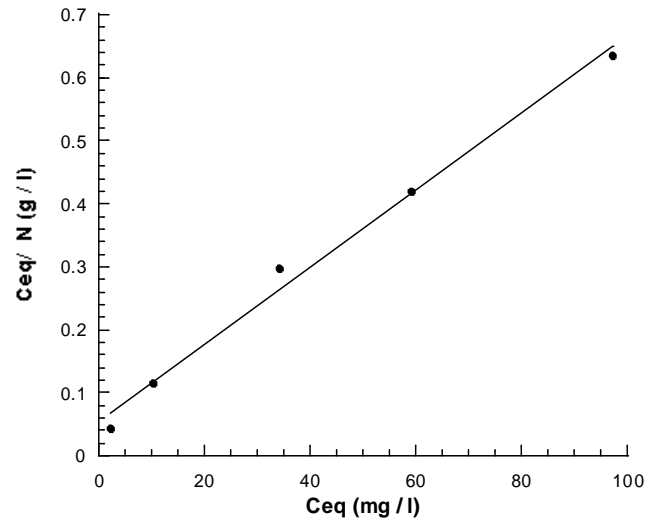
IV-2- RESULTATS

Les polluants choisis pour tester notre charbon actif sont des ions de métaux lourds (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) et des colorants utilisés dans l'industrie du tannage et dans l'industrie agroalimentaire et qui sont le Brun SS, le Bleu R, le Jaune Tartrazine (J. T.) , le Bleu Patenté (B. P.) et finalement le Bleu de Méthylène (B. M.).

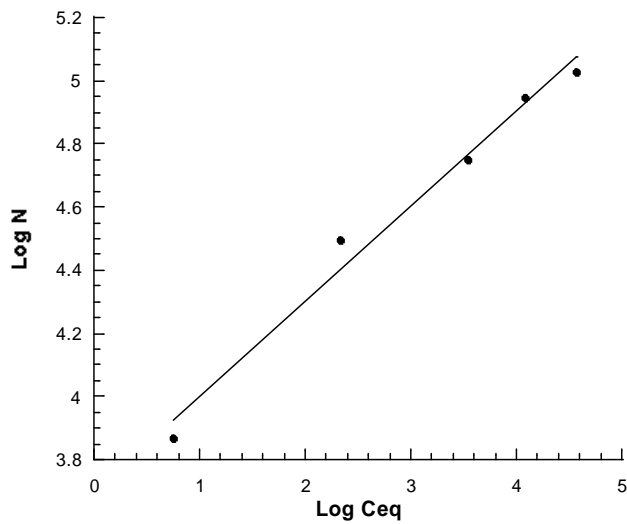
Les figures 16 à 25 illustrent les représentations des isothermes d'adsorption et les tracés des droites issues de l'application des modèles d'adsorption selon Langmuir, Freundlich et Elovich.



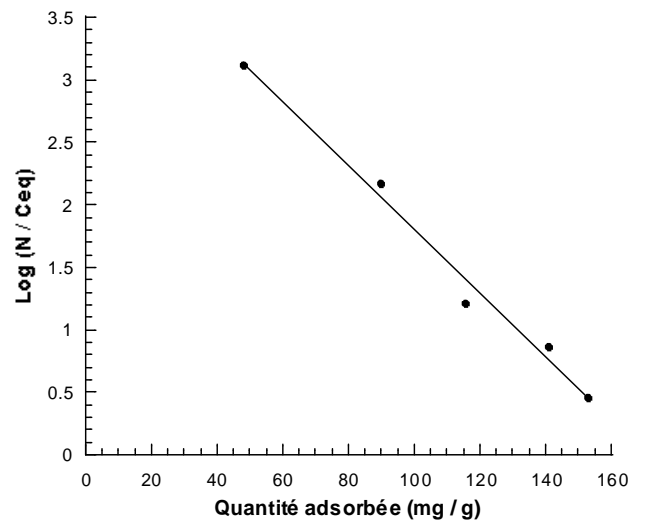
Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène



Isotherme de Langmuir relative à l'adsorption du Bleu de Méthylène

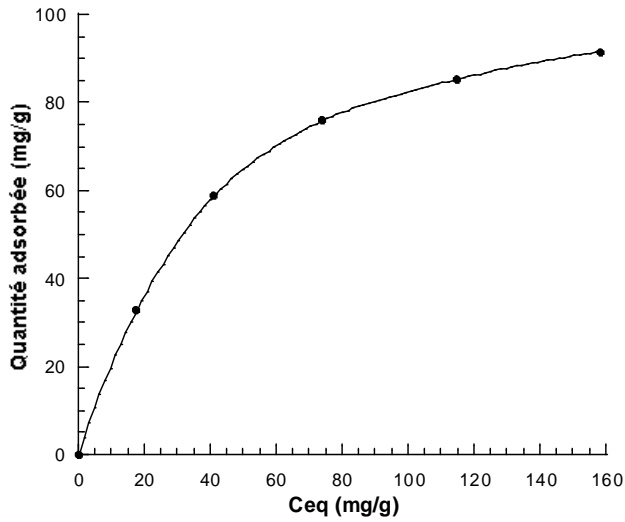


Isotherme de Freundlich relative à l'adsorption du Bleu de Méthylène

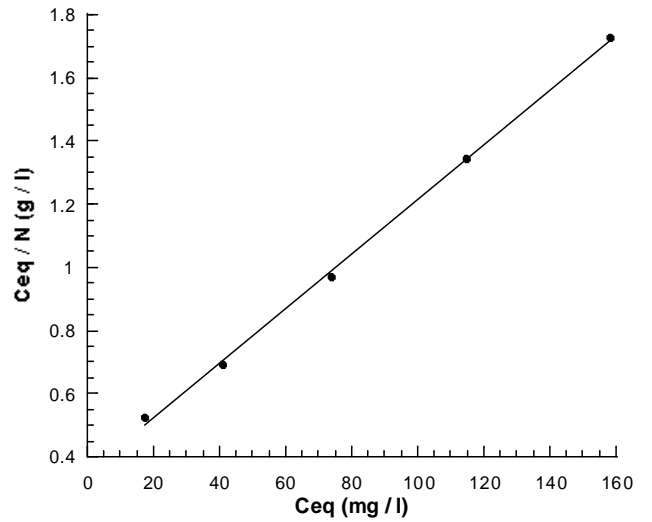


Isotherme d'Elovich relative à l'adsorption du Bleu de Méthylène

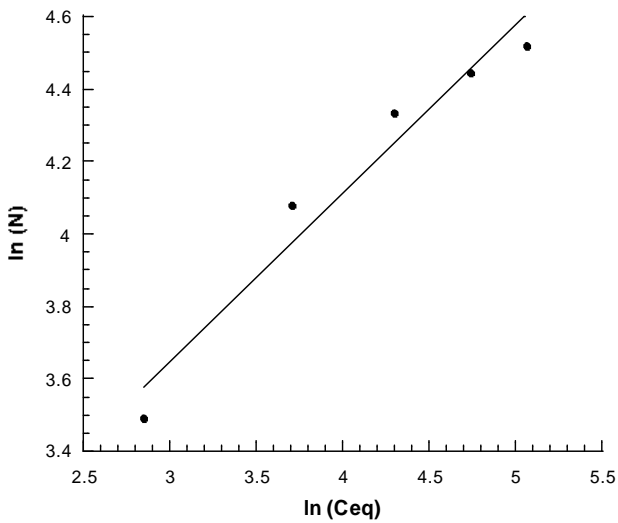
Figure 16 : Isotherme d'adsorption du Bleu de Méthylène sur charbon actif d'arganier et application des modèles de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich



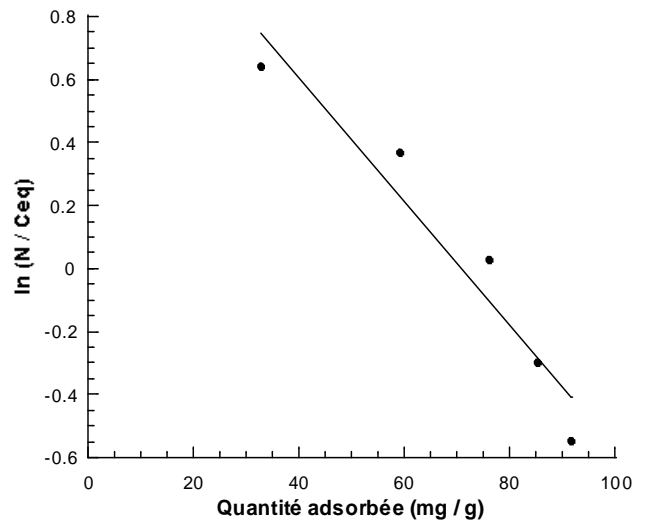
Isotherme d'adsorption du Jaune Tartrazine



Isotherme de Langmuir relative à l'adsorption du Jaune Tartrazine

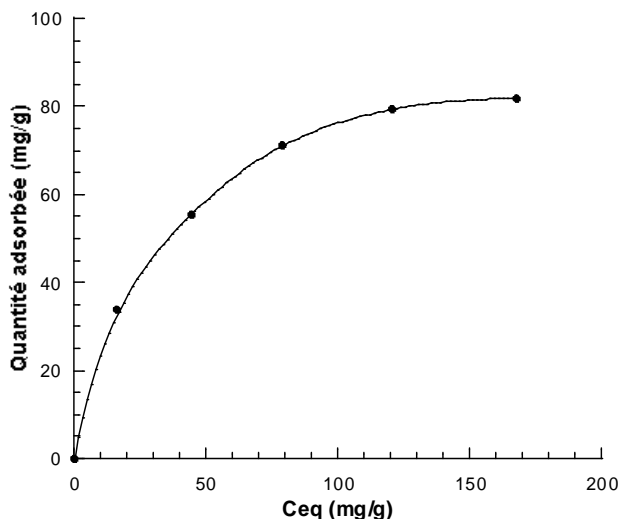


Isotherme de Freundlich relative à l'adsorption du Jaune Tartrazine

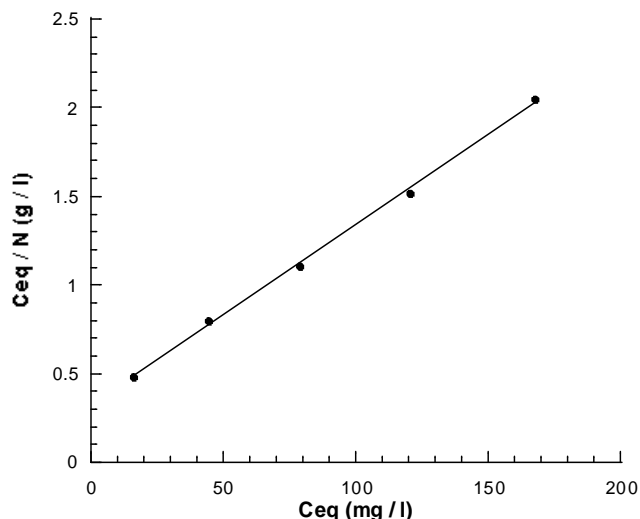


Isotherme d'Elovich relative à l'adsorption du Jaune Tartrazine

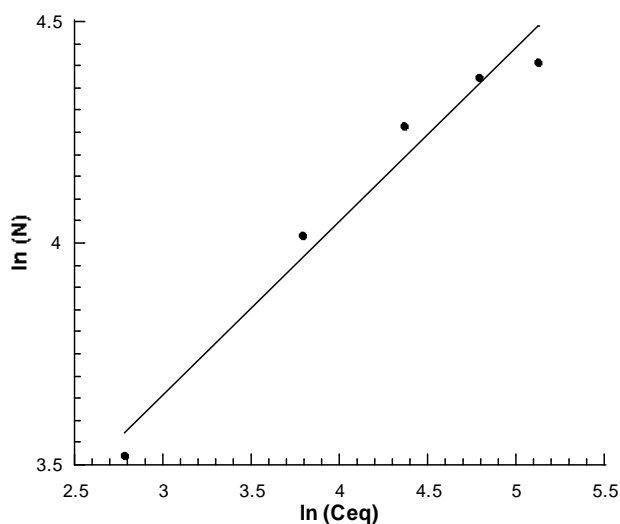
Figure 17 : Isotherme d'adsorption du Jaune Tartrazine sur charbon actif d'arganier et application des modèles de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich



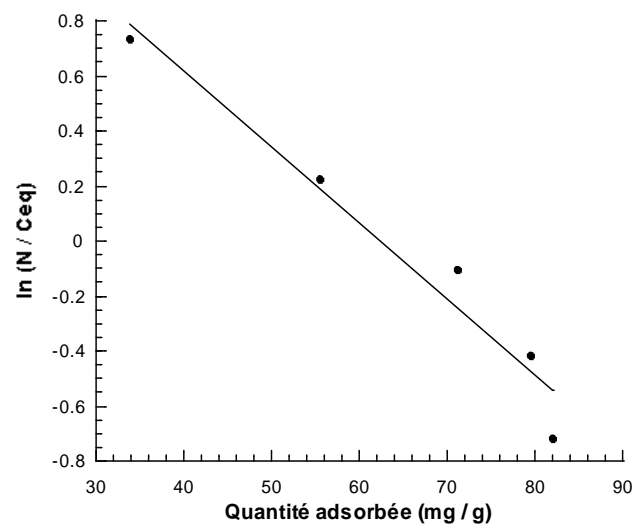
Isotherme d'adsorption du Bleu Patenté



Isotherme de Langmuir relative à l'adsorption du Bleu Patenté

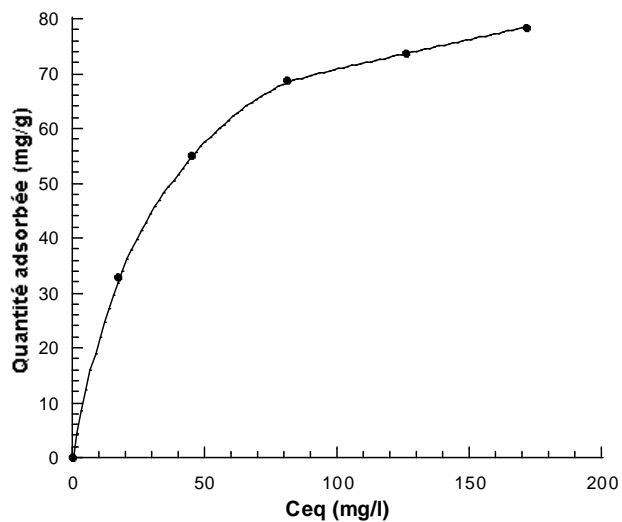


Isotherme de Freundlich relative à l'adsorption du Bleu Patenté

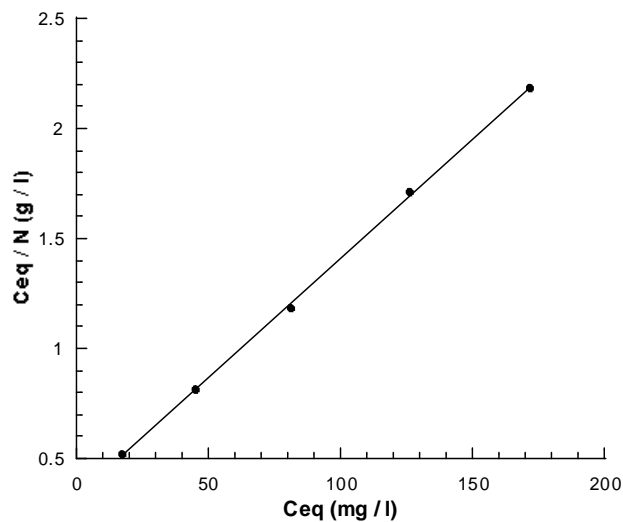


Isotherme d'Elovich relative à l'adsorption du Bleu Patenté

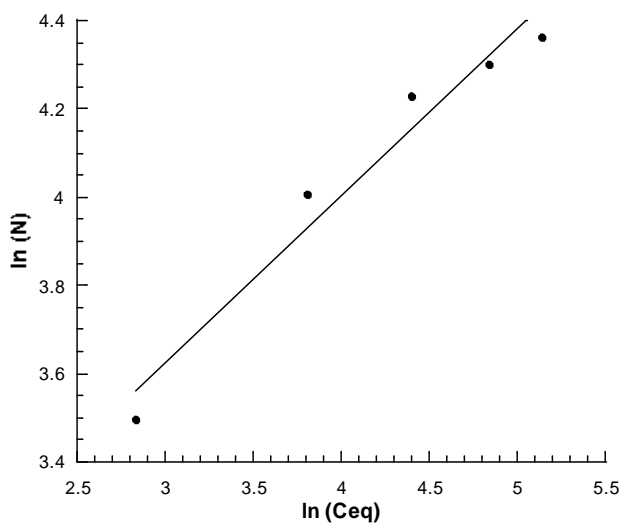
Figure 18 : Isotherme d'adsorption du Bleu Patenté sur charbon actif d'arganier et application des modèles de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich



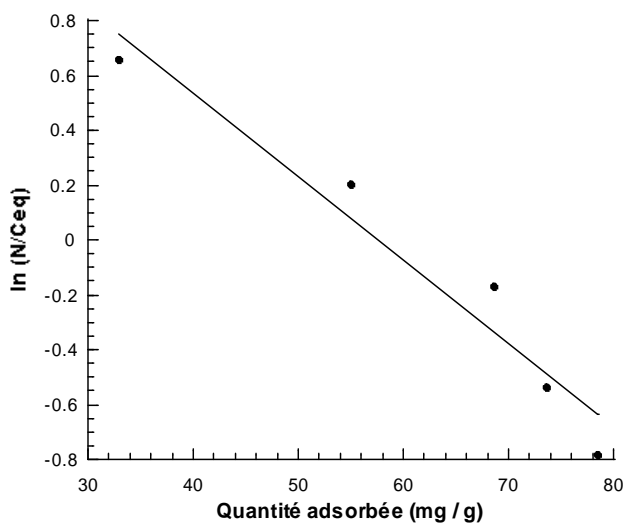
Isotherme d'adsorption du Brun R



Isotherme de Langmuir relative à l'adsorption du Brun R

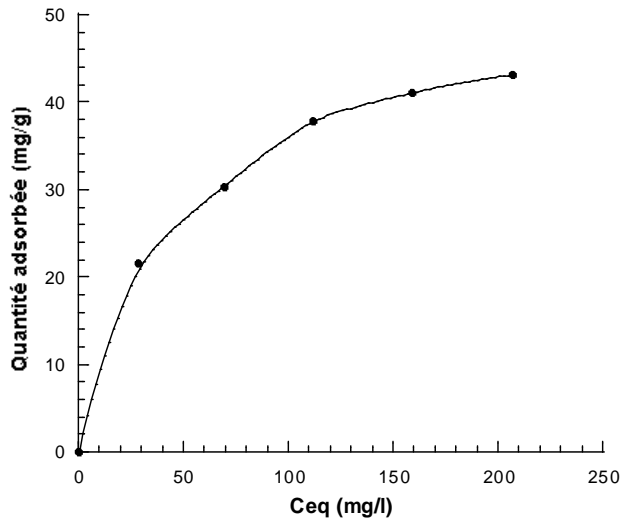


Isotherme de Freundlich relative à l'adsorption du Brun R

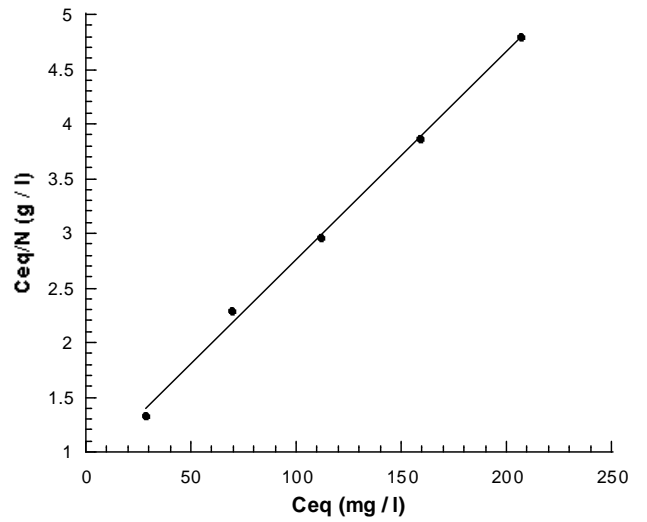


Isotherme d'Elovich relative à l'adsorption du Brun R

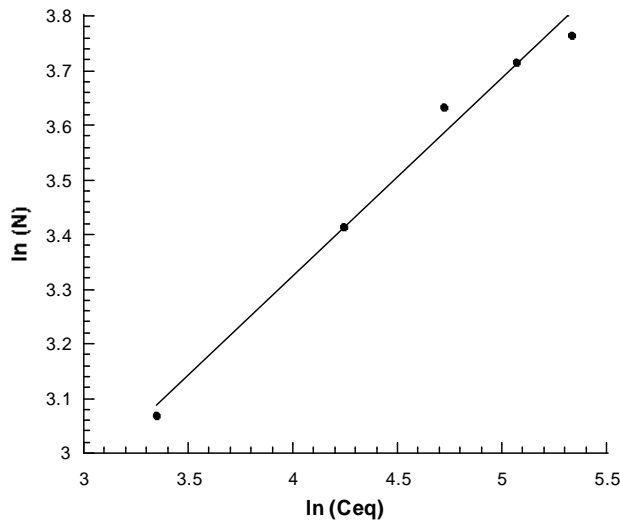
Figure 19 : Isotherme d'adsorption du Brun R sur charbon actif d'arganier et application des modèles de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich



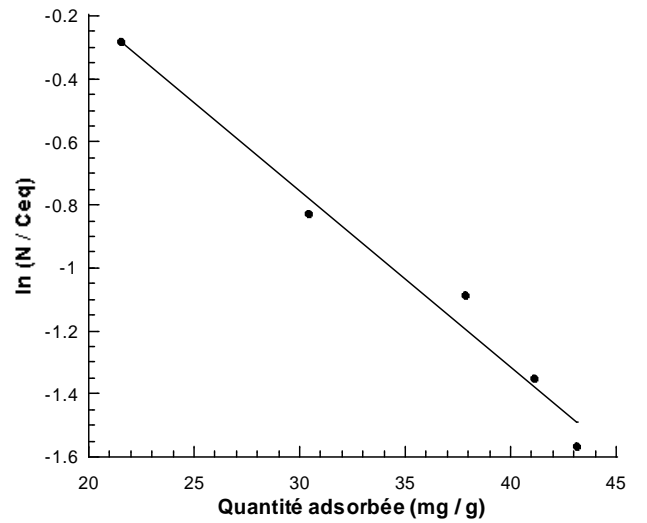
Isotherme d'adsorption du Bleu SS



Isotherme de Langmuir relative à l'adsorption du Bleu SS



Isotherme de Freundlich relative à l'adsorption du Bleu SS



Isotherme d'Elovich relative à l'adsorption du Bleu SS

Figure 20 : Isotherme d'adsorption du Bleu SS sur charbon actif d'arganier et application des modèles de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich

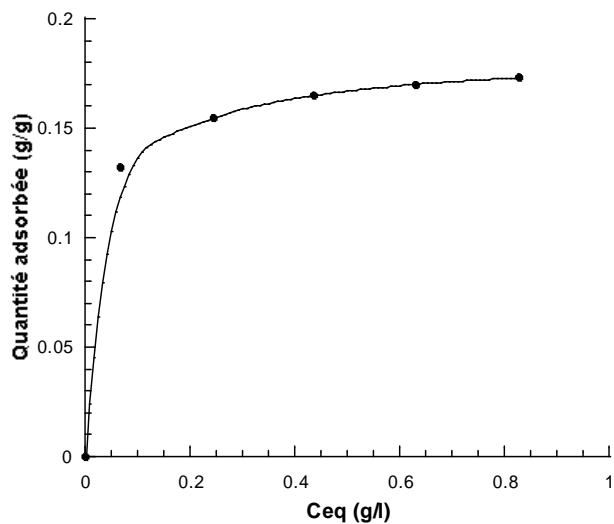
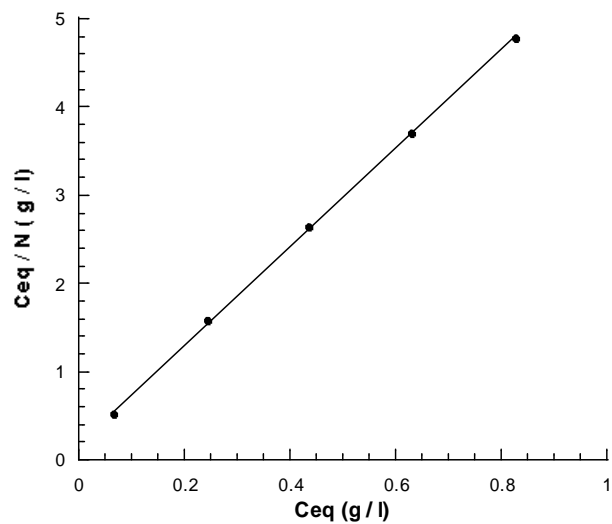
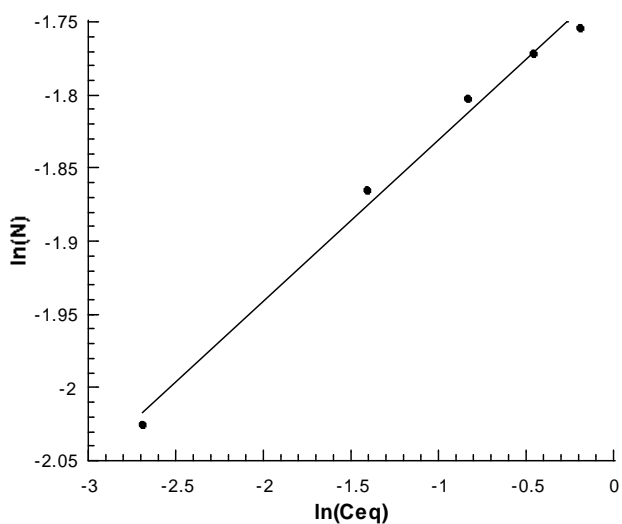
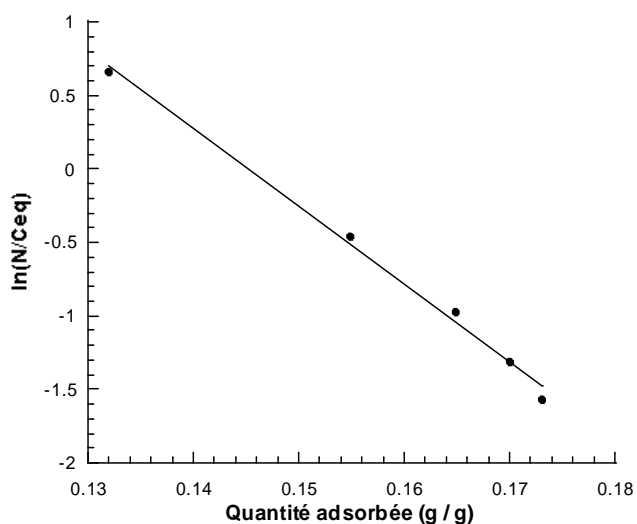
Isotherme d'adsorption de MnO_4^- Isotherme de Langmuir relative à l'adsorption de MnO_4^- Isotherme de Freundlich relative à l'adsorption de MnO_4^- Isotherme d'Elovich relative à l'adsorption de MnO_4^-

Figure 21 : Isotherme d'adsorption de MnO_4^- sur charbon actif d'arganier et application des modèles de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich

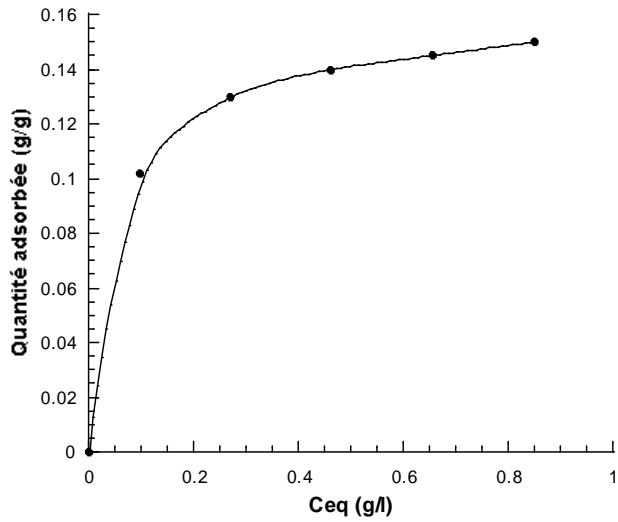
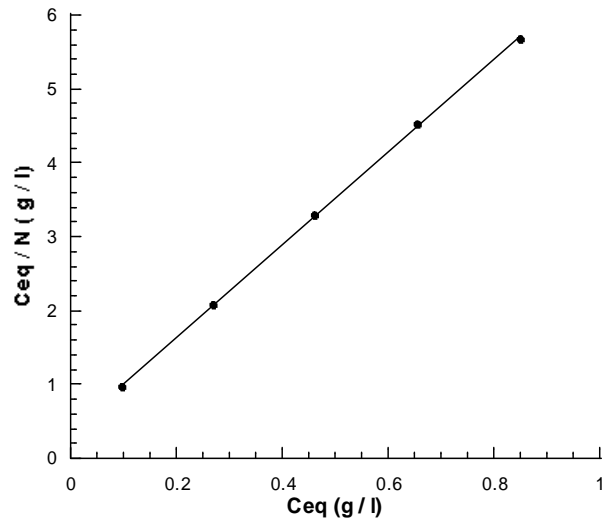
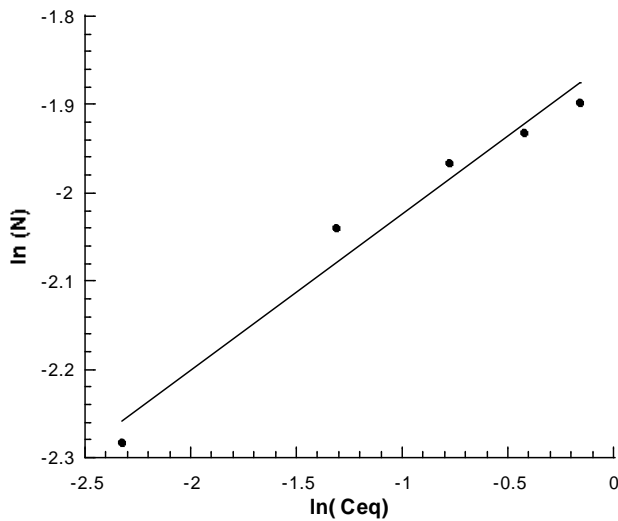
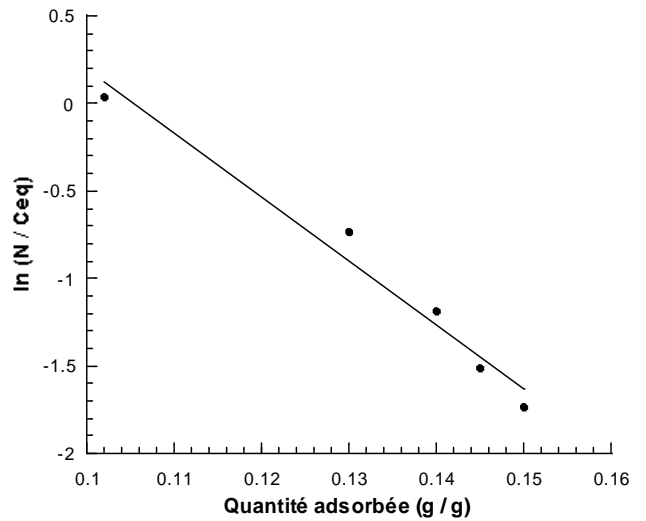
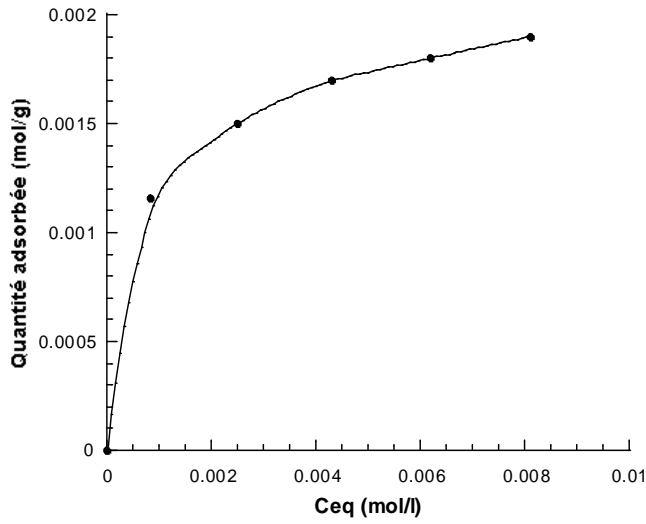
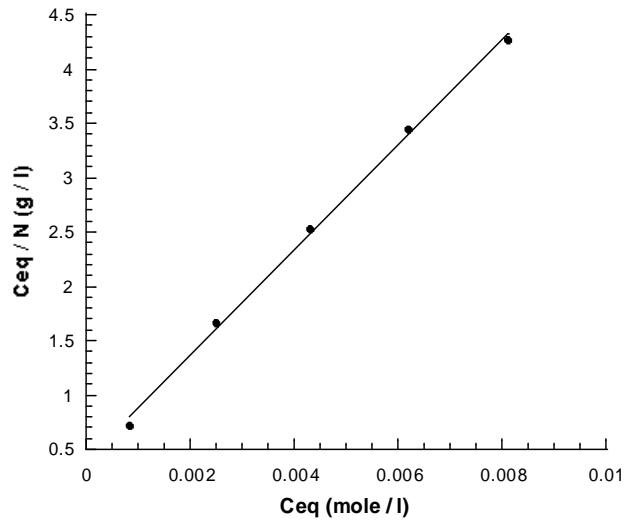
Isotherme d'adsorption de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Isotherme de Langmuir relative à l'adsorption de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Isotherme de Freundlich relative à l'adsorption de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Isotherme d'Elovich relative à l'adsorption de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

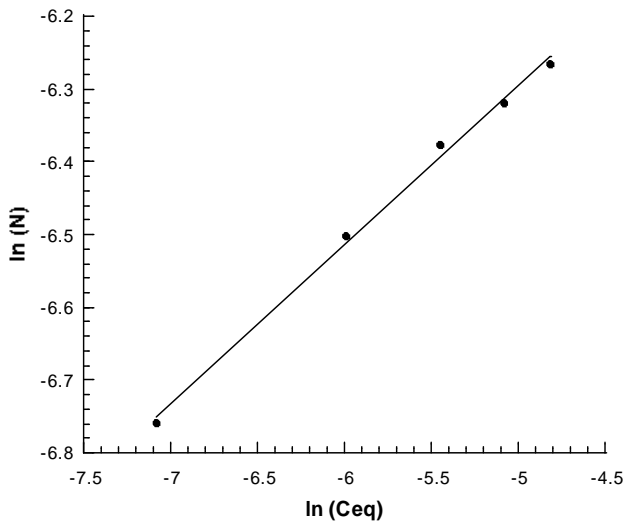
Figure 22 : Isotherme d'adsorption de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sur charbon actif d'arganier et application des modèles de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich



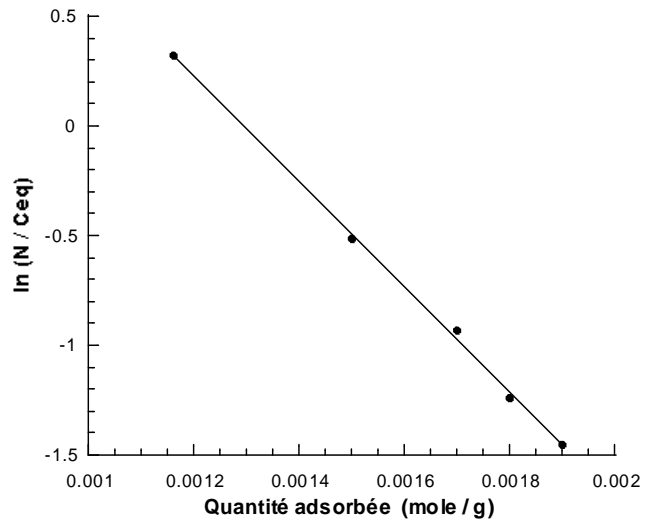
Isotherme d'adsorption de Cu²⁺



Isotherme de Langmuir relative à l'adsorption de Cu²⁺

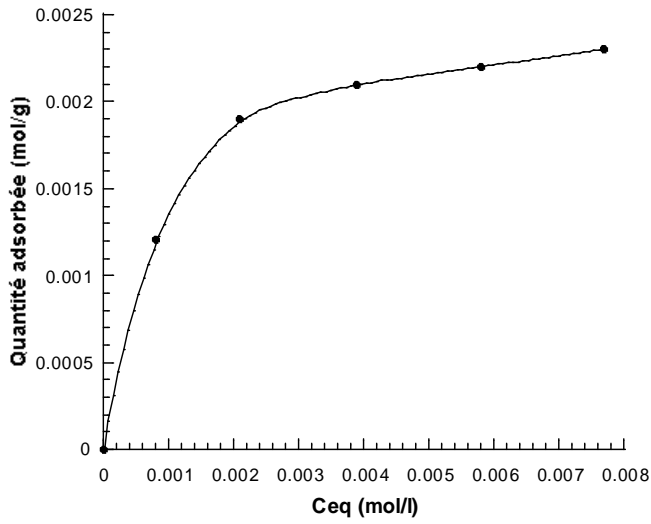


Isotherme de Freundlich relative à l'adsorption de Cu²⁺

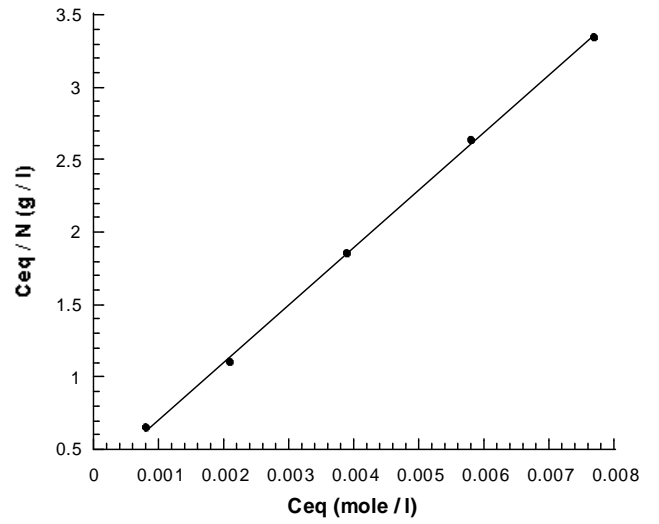


Isotherme d'Elovich relative à l'adsorption de Cu²⁺

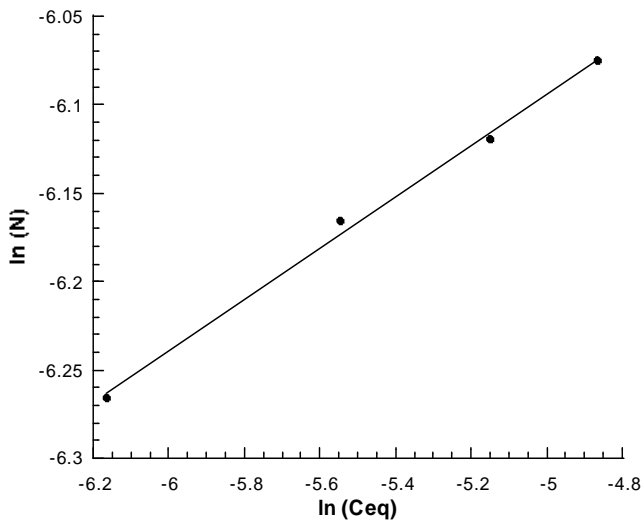
Figure 23 : Isotherme d'adsorption de Cu²⁺ sur charbon actif d'arganier et application des modèles de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich



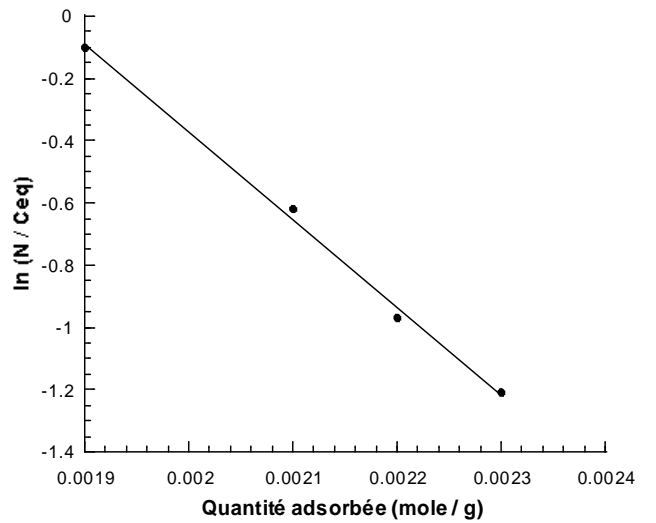
Isotherme d'adsorption de Co^{2+}



Isotherme de Langmuir relative à l'adsorption de Co^{2+}

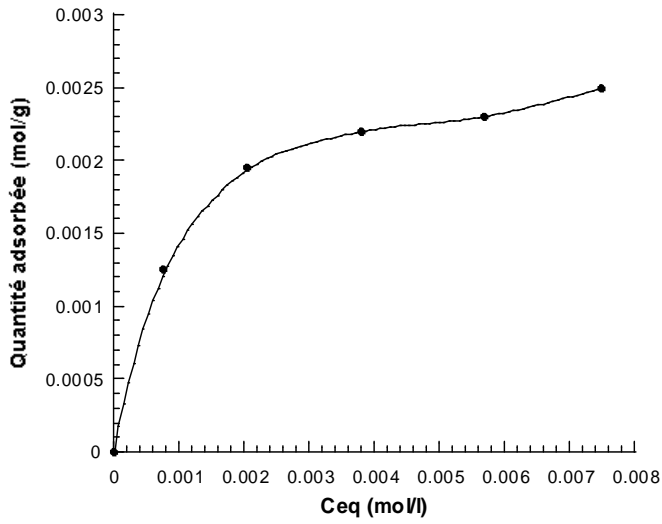


Isotherme de Freundlich relative à l'adsorption de Co^{2+}

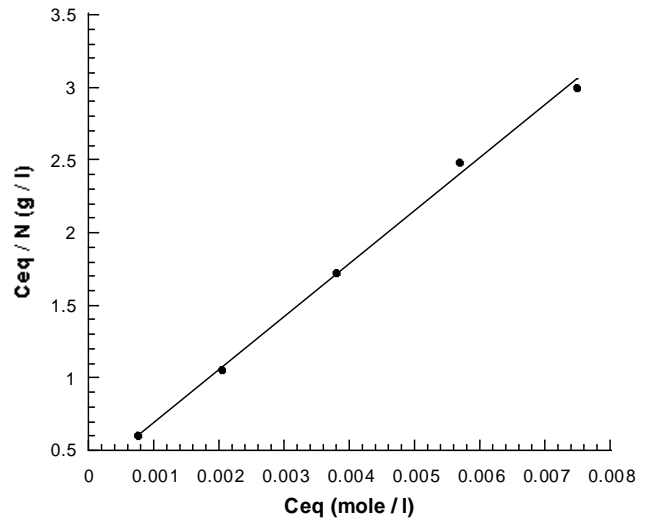


Isotherme d'Elovich relative à l'adsorption de Co^{2+}

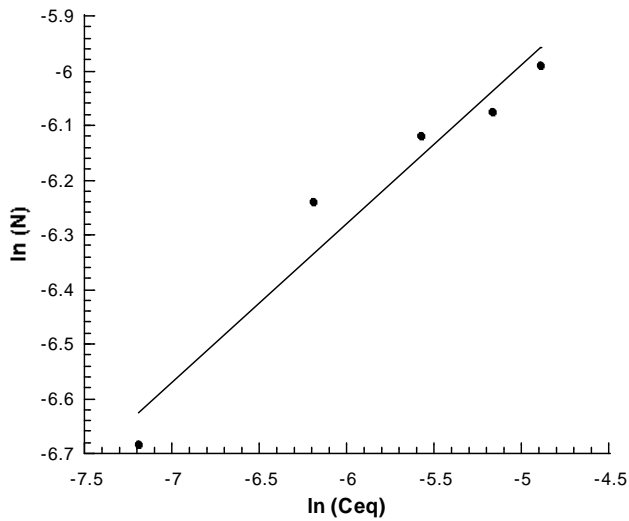
Figure 24 : Isotherme d'adsorption de Co^{2+} sur charbon actif d'arganier et application des modèles de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich



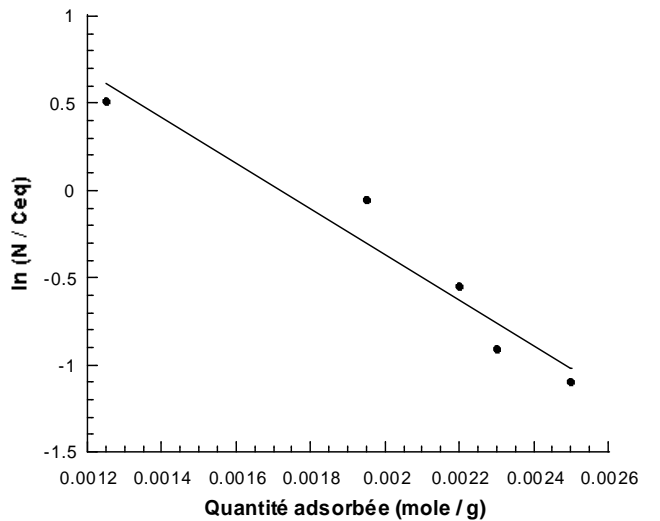
Isotherme d'adsorption de Ni²⁺



Isotherme de Langmuir relative à l'adsorption de Ni²⁺



Isotherme de Freundlich relative à l'adsorption de Ni²⁺



Isotherme d'Elovich relative à l'adsorption de Ni²⁺

Figure 25: Isotherme d'adsorption de Ni²⁺ sur charbon actif d'arganier et application des modèles de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich

L'exploitation des données obtenues grâce aux isothermes d'adsorption nous conduit aux résultats suivants (tableau 4) :

Tableau 4 : Paramètres d'adsorption des différents polluants par les modèles de Langmuir, Freundlich et d'Elovich

	Langmuir		Freundlich		Elovich	
	N_m (mg/g)	K	K_f	n	N_m (mg/g)	b
B. M.	163.05	0.115	40.37	0.30	39.41	1.94
J. T.	115.99	0.024	9.59	0.46	50.98	0.08
B. P.	98.34	0.032	11.95	0.39	36.26	0.15
Brun R	92.17	0.033	12.09	0.38	32.87	0.18
Bleu SS	52.37	0.022	6.50	0.36	17.95	0.14
MnO_4^-	178.68	31.78	0.18	0.11	18.86	-
$Cr_2O_7^{2-}$	159.43	16.73	0.16	0.18	27.43	-
Cu^{2+}	130.91	1227.53	0.005	0.22	26.56	-
Co^{2+}	149.02	1254.49	0.005	0.14	20.95	-
Ni^{2+}	161.74	1087.18	0.011	0.29	44.8	-

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption maximale diffère d'un polluant à un autre. Elle s'est montrée importante pour certains polluants et relativement faible pour d'autres. Ce comportement est dû essentiellement à la nature du polluant, en l'occurrence sa charge, son acidité et surtout sa taille puisque, si cette dernière dépasse celle des pores, la molécule ne peut pas y accéder et par conséquent, il n'y aurait pas d'adsorption.

D'autre part, le résultat obtenu diffère selon le modèle mathématique utilisé. Cette différence est due aux hypothèses adoptées pour chaque modèle.

Nous remarquons que, parmi les colorants utilisés, le bleu de méthylène est la molécule la plus adsorbée. Vu que le jaune tartrazine et le bleu patenté sont des molécules de taille plus grande que celle du bleu de méthylène, il semble normal que ce dernier soit la molécule qui présente la plus grande quantité adsorbée et qui a atteint 163.05 mg/g d'adsorbant selon le modèle de Langmuir.

Les colorants industriels Brun R et Bleu SS présentent de faibles capacités d'adsorption sur notre charbon actif. Ceci est probablement dû à leur taille que nous n'avons pu identifier puisque la structure moléculaire est tenue secrète par le fabricant.

En ce qui concerne les ions métalliques, nous remarquons que les ions permanganate et bichromate sont les plus adsorbés mais ne présentent pas de grandes différences par rapport aux autres ions métalliques de cuivre, de cobalt et de nickel. La capacité d'adsorption des ions métalliques varie entre 178.68 mg/g pour l'ion permanganate et 130.91 mg/g pour Cu^{2+} .

Par ailleurs, le paramètre n , selon le modèle de Freundlich, qui traduit l'état de surface du matériau adsorbant, n'a pas dépassé 0.5. Ceci montre que la surface du charbon actif préparé n'est pas homogène.

Connaissant la taille de la molécule du bleu de méthylène ($\sigma = 197,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) [34], et connaissant la surface qu'elle occupe sur un adsorbant, on peut calculer, grâce à l'équation (7) la surface spécifique du matériau adsorbant.

$$S = \sigma N_{av} N_m \quad (7)$$

Ce calcul nous donne que la surface spécifique du charbon actif préparé est approximativement : $S = 605.45 \text{ m}^2/\text{g}$. Notons bien que cette valeur concerne les méso et les macro pores. La taille du bleu de méthylène ne lui permet pas d'accéder aux micros pores.

Les résultats ainsi obtenus nous permettent de dire que le charbon du bois d'arganier activé chimiquement avec de l'acide phosphorique est plus poreux que son homologue activé physiquement sous vapeur d'eau et sous dioxyde de carbone dont les surfaces spécifiques calculées par la même méthode valent respectivement $521.85 \text{ m}^2/\text{g}$ et $468.39 \text{ m}^2/\text{g}$ [35]. De ce

fait, le charbon du bois d'arganier activé à l'acide phosphorique pourrait bien être utilisé pour l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques dans les systèmes solide - liquide.

CONCLUSION

L'optimisation des conditions d'activation chimique du charbon du bois d'arganier par l'acide phosphorique a été réalisée sur la base de l'évolution du Burn-Off et de la densité apparente.

Les conditions optimales pour préparer notre charbon actif à partir du bois d'arganier se résumant comme suit :

- une température d'activation de 450°C,
- une durée d'activation de 60 min,
- une quantité d'acide phosphorique de 40 % de charbon brut.

Le charbon actif élaboré a été caractérisé par Microscopie Electronique à Balayage, par Rayons X dispersifs en Energie (EDX) et par Spectroscopie Infra Rouge.

La Microscopie Electronique à Balayage nous a permis de visualiser des macro et des méso pores dans le charbon actif.

L'EDX nous a montré l'existence du phosphore à la surface du charbon actif préparé ; ceci voudrait dire que le lavage effectué avec de l'eau bouillante est insuffisant pour l'élimination de l'acide phosphorique.

La Spectroscopie Infra Rouge a permis de reconnaître les fonctions chimiques à la surface du charbon brut et du charbon activé.

Enfin, les isothermes d'adsorption réalisées à l'aide de la Spectroscopie UV – Visible nous ont permis d'évaluer les performances du charbon actif à éliminer les entités polluantes en milieu aqueux et de calculer approximativement la surface spécifique relative aux macro et aux méso pores qui vaut 605.45 m²/g.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, « Active carbon », Marcel Dekker Ed. New York, 8-18 (1988).
- [2] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Carbone*, 31 : 1185 (1993).
- [3] N. Al Himidi, Thèse de Doctorat National, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca, (2005).
- [4] M. S. Solum, R. J. Pugmire, M. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Carbon*, 31 : 1089 (1992).
- [5] **A. Elabed**, L. Belkbir, A. Zeriouh, E. G. Khamlich, N. Rais, A. Karouite, « Procédé de fabrication de l'huile de cade a partir du bois d'arganier », Brevet d'invention déposé le 15 Juillet 2005 sous le N° 28394, délivré et publié le 01 Février 2007 sous le N° 28411.
- [6] C. Aguilar, M. R. Sun-Kou, H. Zapata, O. Carmona, L. Valderrama, *Tecnia*, 8 : 02, 17-22 (1998).
- [7] F. S. García, A. M. Alonso, J. M. D. Tascón, *Fuel Processing Technology*, 77 - 78 : 237 - 244 (2002).
- [8] J. Guo, A. C. Lua, *Materials Chemistry and Physics*, 80 : 114 - 119 (2003).
- [9] A. Karouite, **A. Elabed**, A. Zeriouh, E. Khamlich, L. Belkbir, Effect of the conditions of activation on the morphological aspect of the activated carbon of the arganier wood, *Asian Journal of Chemistry*, Article in press, (2006).
- [10] J. B. Castro, P. R. Bonelli, E. G. Carrella, A. L. Cukierman, *Industrial Engineering Chemistry Research* 39 : 4166 - 4172 (2000).
- [11] E. Khamlich, Thèse de Doctorat d'état, Faculté des Sciences, Rabat (2002).
- [12] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Carbon*, 36 : 1085 (1998).
- [13] A. Zeriouh, Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences, Rabat (2000).
- [14] F. S. García, A. M. Alonso, J. M. D. Tascón, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63 : 283 – 301 (2002).
- [15] M. C. Baquero, L. Giraldo, J. C. Moreno, F. Suárez-García, A. M. Alonso, J. M. D. Tascón, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70 : 779 - 784 (2003).
- [16] M. A. D. Díez, V. G. Serrano, C. F. González, E. M. C. Correa, A. M. García, *Applied Surface Science*, 238 : 309 - 313 (2004).
- [17] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. M. Alonso, F. S. García, J. M. D. Tascón, *Carbon*, 40 : 1507 - 1519 (2002).

- [18] A. Boukerroui, M. S. Ouali, *Anlytical Chemistry Science of Mater*, 25 : 583 - 590 (2000).
- [19] A. Gücek, S. Sener, S. Bilgen, M. A. Mazmanci, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 : 53 - 60 (2005).
- [20] S. Senthilkumaar, P. R. Varadarajan , K. Porkodi , C. V. Subbhuraam, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284 : 78 - 82 (2005).
- [21] V. K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, *Dyes and Pigments*, 63 : 243 - 250 (2004).
- [22] J. Avom, J. K. Mbadcam, C. Noubactep, P. Germain, *Carbon*, 35 : 365 - 369 (1997).
- [23] C. Pelekani, V. L. Snoeyink, *Carbon*, 38 : 1423 - 1436 (2000).
- [24] F. Rozada, L. F. Calvo, A. I. Garcia, J. M. Villacorta, M. Otero, *Bioresource Technology*, 87 : 221 - 230 (2003).
- [25] S. Wang, Z. H. Zhu, Anthony Coomes, F. Haghseresht, G. Q. Lu, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284 : 440 - 446 (2005).
- [26] N. Deo, M. Ali, *Indian Journal of Environ Protec*, 17 : 5, 328 (1997).
- [27] N. Kannan, A. Vanangamudi, *Indian Journal of Environ Protec*, 11 : 4, 241 (1991).
- [28] H. C. Trivedi, V. M. Patel, R. D. Patel, *European Polymer Journal*, 9: 525 (1973).
- [29] A. Bhattacharya, C. Venkobacher, *Journal American of Institute Civil Engineering*, 110 : 1, 110 (1984).
- [30] N. Kannan, M. M. Sundaram, *Dyes and Pigments*, 51 : 25 - 40 (2001).
- [31] I. Langmuir, *Journal of American Chemical Society*, 40 : 1361 (1918) .
- [32] H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*. Methuen, London (1926).
- [33] S. Y. Elovich, O. G. Lavinov, I. Z. V. A. Nauk, S. S. S. R. Ord. *Khim Nauk*, 2 : 209-216 (1962).
- [34] D. Graham, *Journal Physics Chemistry*, 59 : 896 - 900 (1955).
- [35] A. Karouite, **A. Elabed**, E. Khamlich, A. Zeriouh, L. Belkbir, *Physical and Chemical News*, 34 : 108-114 (2007).

Conclusion Générale

Afin de contribuer à la valorisation des espèces forestières marocaines, nous nous sommes intéressés à l'étude de la réactivité thermique du bois de l'arbre d'arganier en nous inspirant des résultats de l'analyse thermique des trois constituants du bois séparément et dans les mêmes conditions expérimentales.

Le comportement thermique du bois d'arganier a été étudié essentiellement par analyse thermogravimétrique qui nous précise l'évolution de la perte de masse en fonction de la température et du temps. Par contre, la calorimétrie différentielle met en évidence la nature de la thermicité des réactions qui se produisent lors du traitement thermique.

Au terme de cette recherche, nous pouvons avancer que la décomposition thermique du bois d'arganier s'accompagne d'un important changement au niveau de la composition produisant ainsi des gaz condensables, des gaz incondensables et un résidu solide en fin de réaction (charbon). Afin de mieux comprendre le phénomène de décomposition thermique, nous avons fait subir aux trois principaux constituants du bois (la cellulose, la lignine et le xylane qui représente l'ensemble des hémicelluloses) le même traitement thermique et dans les mêmes conditions.

La pyrolyse du xylane se produit à faibles températures (180 – 220°C). Cette décomposition est responsable de l'apparition de l'épaulement noté sur le thermogramme DTG du bois. La cellulose, vu sa cristallinité, est plus stable thermiquement que le xylane ; elle se décompose dans un domaine de température variant entre 280 et 400°C. Le sommet du pic DTG relatif à la dégradation du bois est imputable à celle de la cellulose. La lignine, plus complexe que les deux précédents constituants, se décompose plus lentement et en trois étapes dans différents domaines de température. Les pics relatifs aux réactions de décomposition thermique de la lignine n'apparaissent pas dans le thermogramme DTG parce qu'ils sont masqués par ceux relatifs à la dégradation du xylane et de la cellulose, puisque les vitesses de réaction de ces derniers sont plus grandes que la vitesse de dégradation thermique de la lignine.

En exploitant les résultats obtenus par l'analyse thermogravimétrique, nous avons pu déterminer approximativement la proportion des trois constituants de la biomasse dans le bois d'arganier et qui se présente comme suit : 40 % en cellulose, 35 % en hémicelluloses et 25 % en lignine.

Par ailleurs, l'atmosphère régnante influe beaucoup sur le comportement thermique du bois d'arganier. En effet, sous hydrogène (atmosphère réductrice), le comportement du bois est quasiment identique à celui de la pyrolyse sous atmosphère parfaitement inerte. Par contre, sous dioxyde de carbone (atmosphère oxydante), la réactivité thermique du bois change avec un rendement en charbon moins important que dans le cas de la pyrolyse. C'est une oxydation douce par rapport à la combustion sous oxygène pur qui est une réaction très rapide qui ne laisse en fin de réaction que des cendres.

Du point de vue cinétique de dégradation thermique, nous avons opté pour trois méthodes (Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa et Friedman) pour calculer l'énergie d'activation. Les résultats obtenus ont le même ordre de grandeur et les légères différences rencontrées sont dues aux hypothèses et aux approximations adoptées pour chacune des méthodes utilisées.

Pour déterminer le mécanisme de dégradation thermique, nous avons comparé les résultats des trois méthodes précédemment citées avec ceux obtenus par la méthode Phadnis-Deshpand et celle de Coats-Redfern, et ce, pour les différents mécanismes de dégradations thermiques connus dans la littérature.

Par ailleurs, l'imprégnation de la sciure du bois d'arganier avec l'acide phosphorique change radicalement son comportement thermique. En effet, et grâce à l'action catalytique de déshydratation, le démarrage de la réaction de pyrolyse est prématuré, mais avec une vitesse de réaction moins rapide laissant un rendement en résidu solide (charbon) plus important.

En nous inspirant de la réactivité thermique du bois d'arganier imprégné par de l'acide phosphorique, nous avons imprégné le charbon de bois et nous l'avons traité thermiquement en vue d'activation. L'étude des conditions opératoires nous amène à conclure qu'une température d'activation de 450°C, une durée d'activation de 60 min et une quantité d'acide phosphorique de 40 % de la masse du matériau de base sont les conditions optimales pour préparer le charbon actif du bois d'arganier.

Afin de caractériser le charbon actif ainsi préparé, nous avons visualisé sa morphologie grâce au microscope électronique à balayage qui a révélé l'existence de macro et de méso pores.

La spectroscopie Infra Rouge nous a donné une idée sur les fonctions chimiques à la surface du charbon brut et du charbon actif

L'étude de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur notre charbon actif obéit à l'équation générale du premier ordre proposée par Annadurai et Krishnan.

L'exploitation des données tirées des isothermes d'adsorption par différents modèles d'adsorption tels ceux de Langmuir, de Freundlich et d'Elovich montre que notre charbon actif est doté d'une grande capacité d'adsorption de plusieurs polluants rencontrés dans l'industrie (colorants alimentaires, colorants industriels et ions métalliques).

Le calcul de la capacité d'adsorption du Bleu de Méthylène par la méthode de Langmuir permet de calculer la surface spécifique relative aux macro et aux méso pores et qui vaut dans notre cas $605,45 \text{ m}^2 / \text{g}$.

Ceci nous amène à conclure que le charbon du bois d'arganier activé chimiquement avec de l'acide phosphorique pourrait bien être utilisé pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux.

Annexes

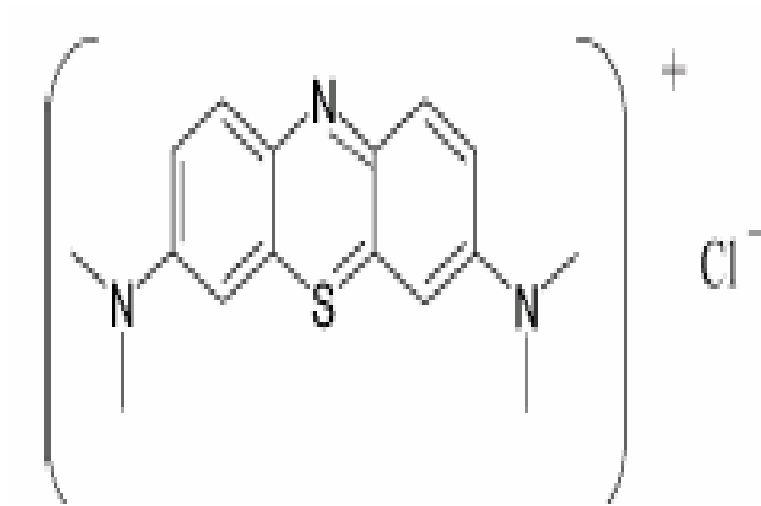


Figure 1 : Formule développée de la molécule du bleu de méthylène

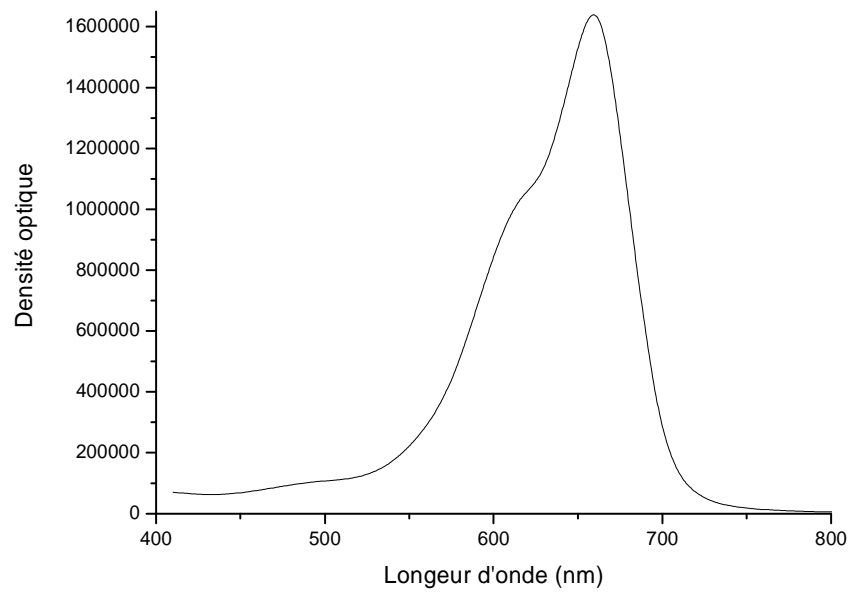


Figure 2 : Spectre UV – Visible du bleu de méthylène

Annexes

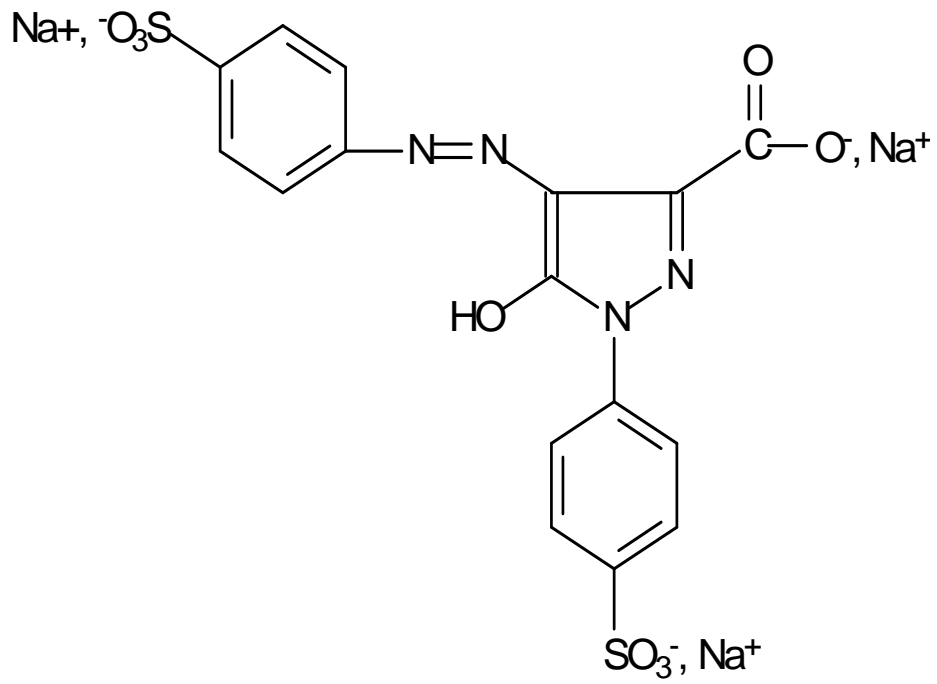


Figure 3 : Formule développée de la molécule du jaune tartrazine

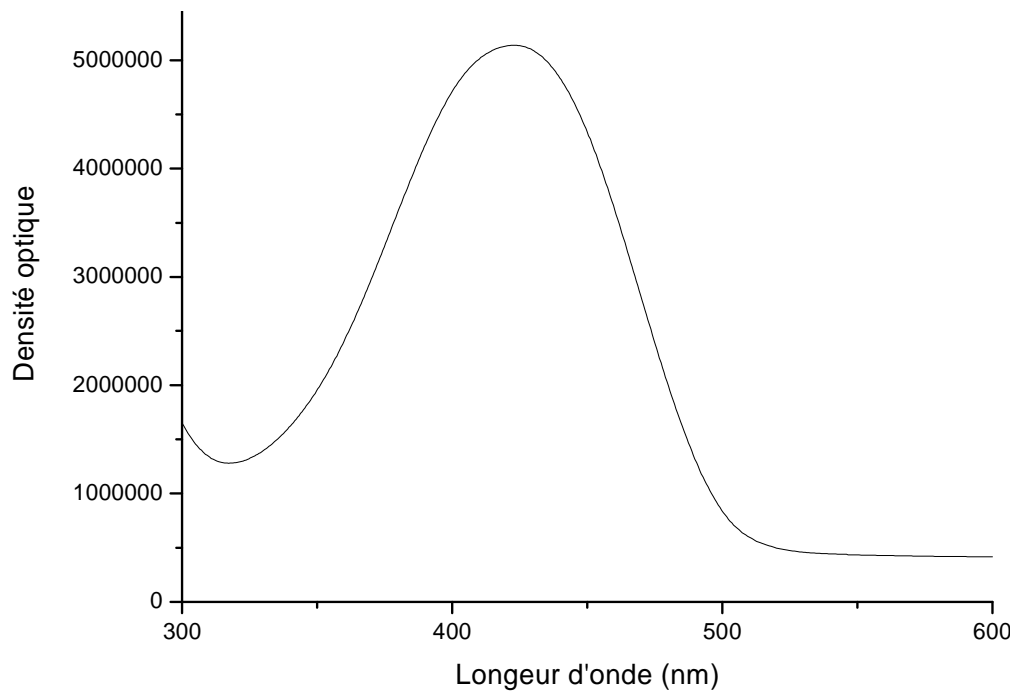


Figure 4 : Spectre UV – Visible du jaune tartrazine

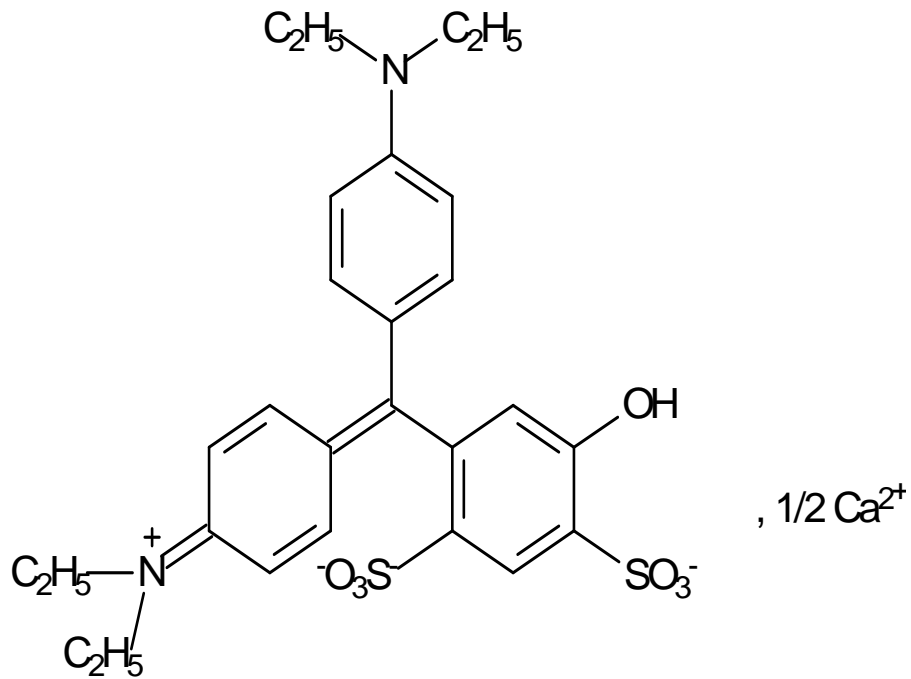


Figure 5 : Formule développée de la molécule du bleu patenté

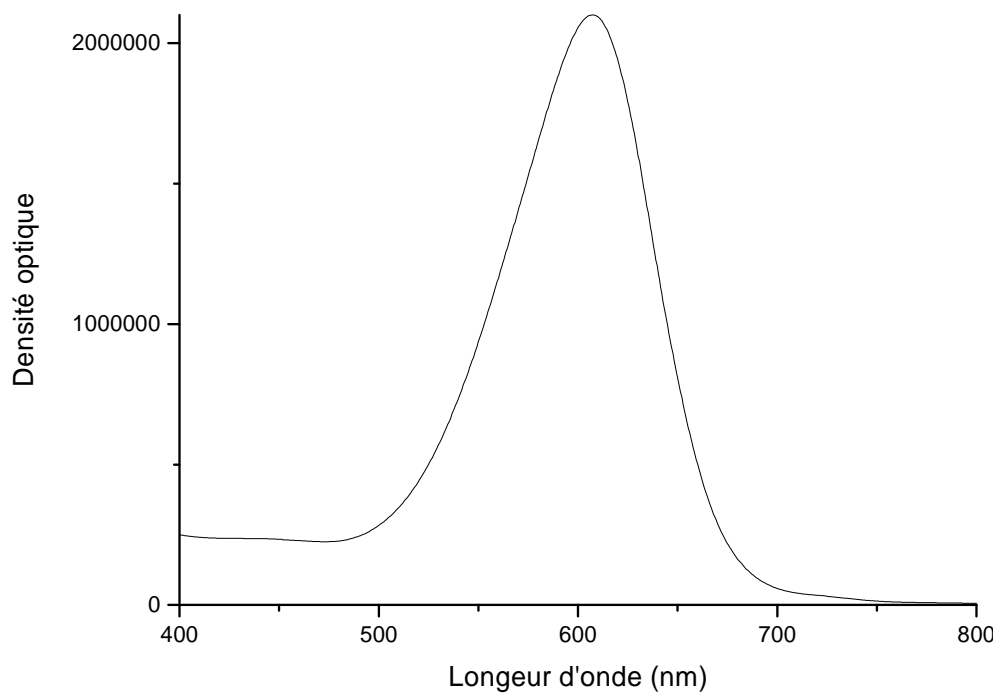


Figure 6 : Spectre UV – Visible du bleu patenté

Annexes

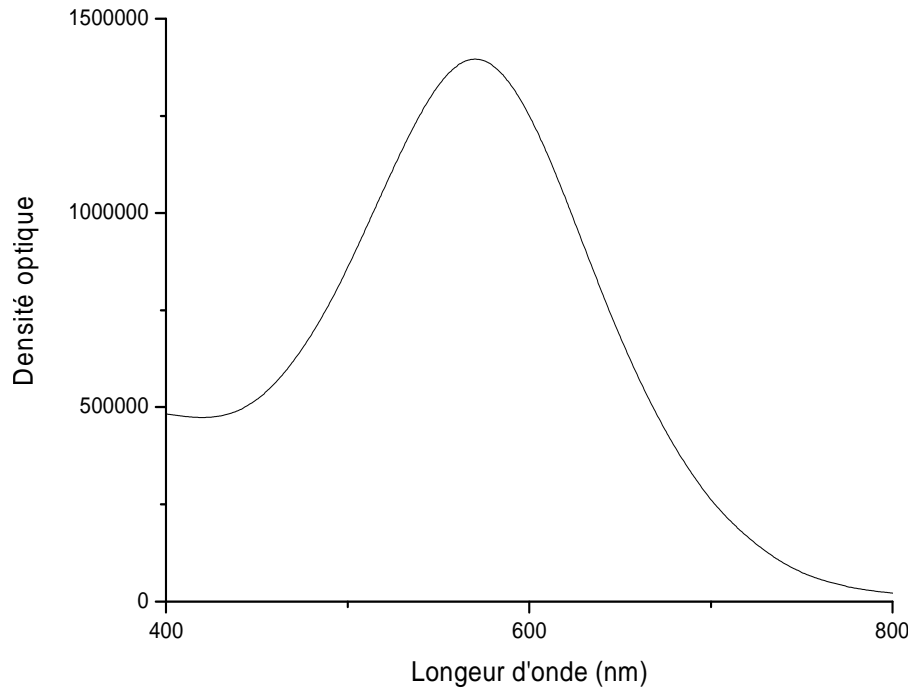


Figure 7 : Spectre UV – Visible du bleu SS

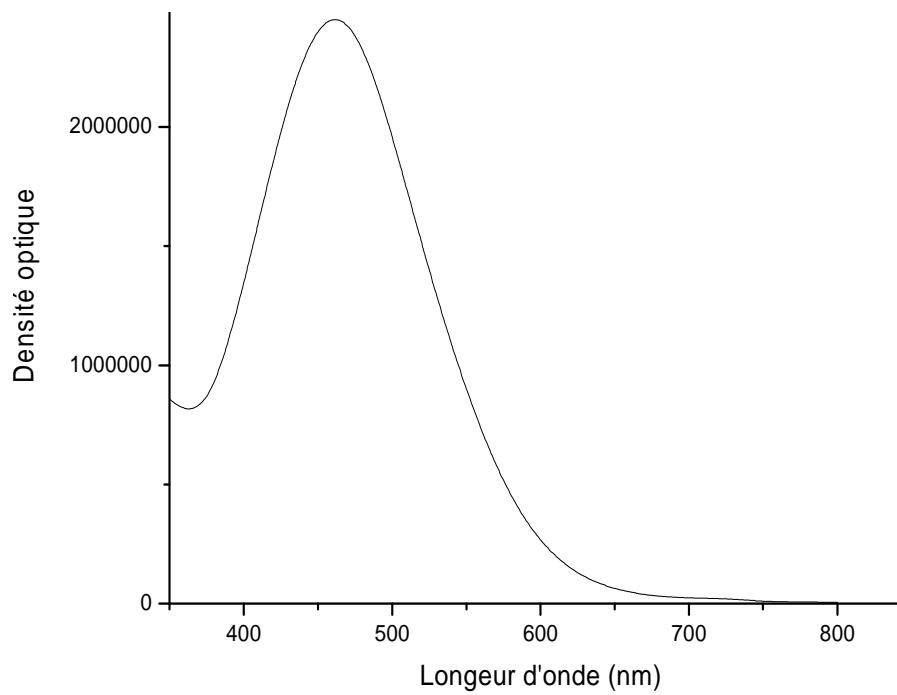
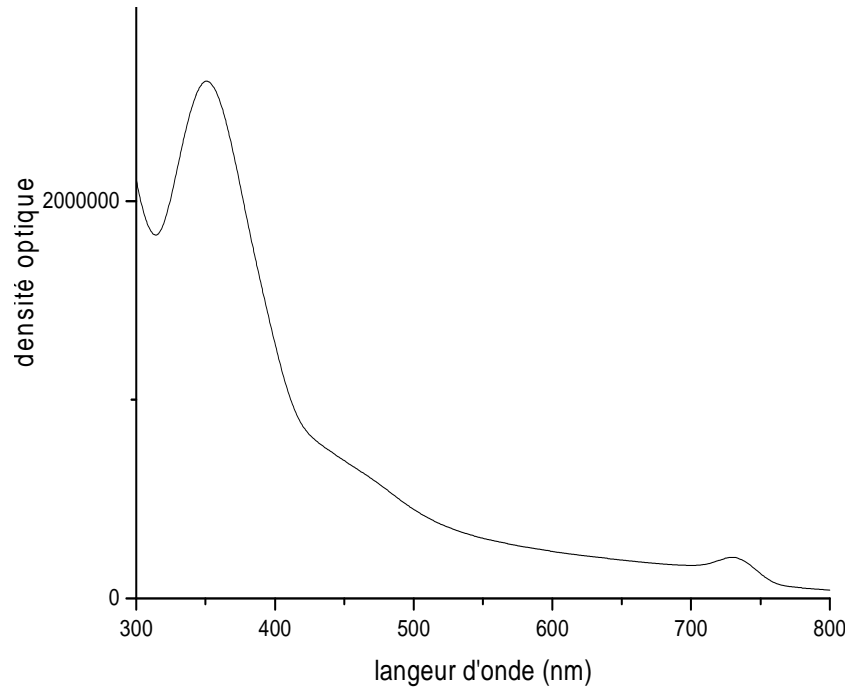
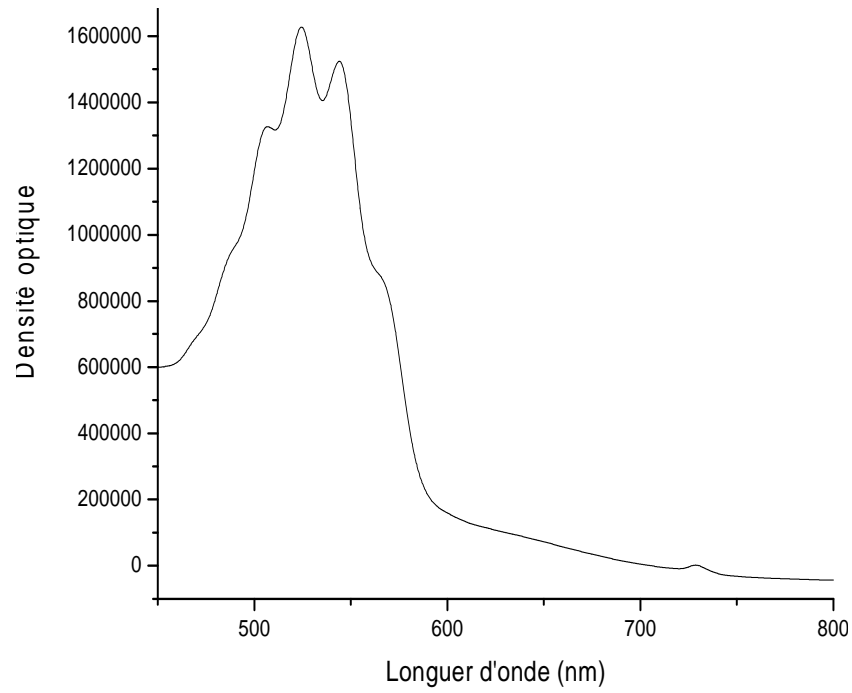
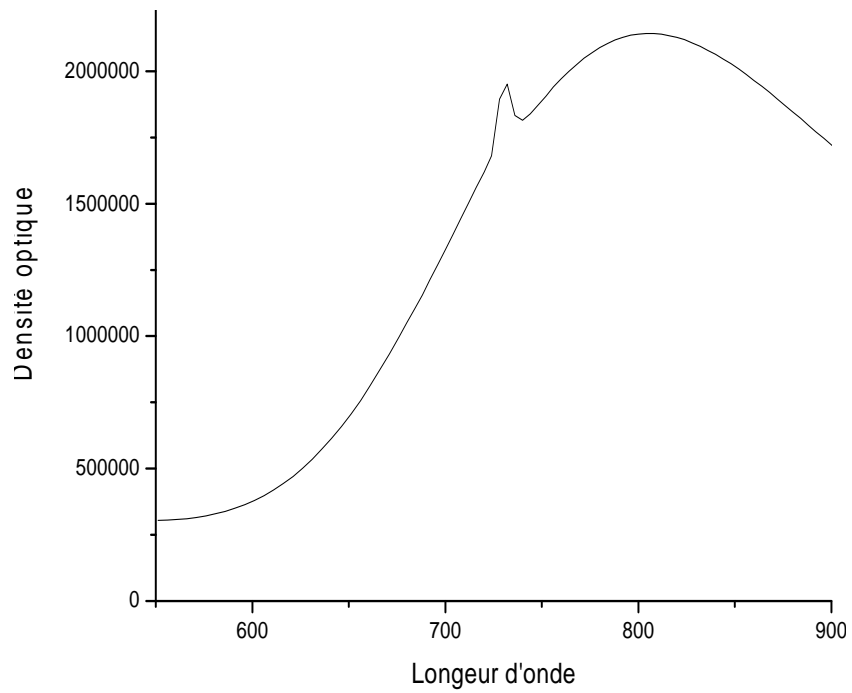
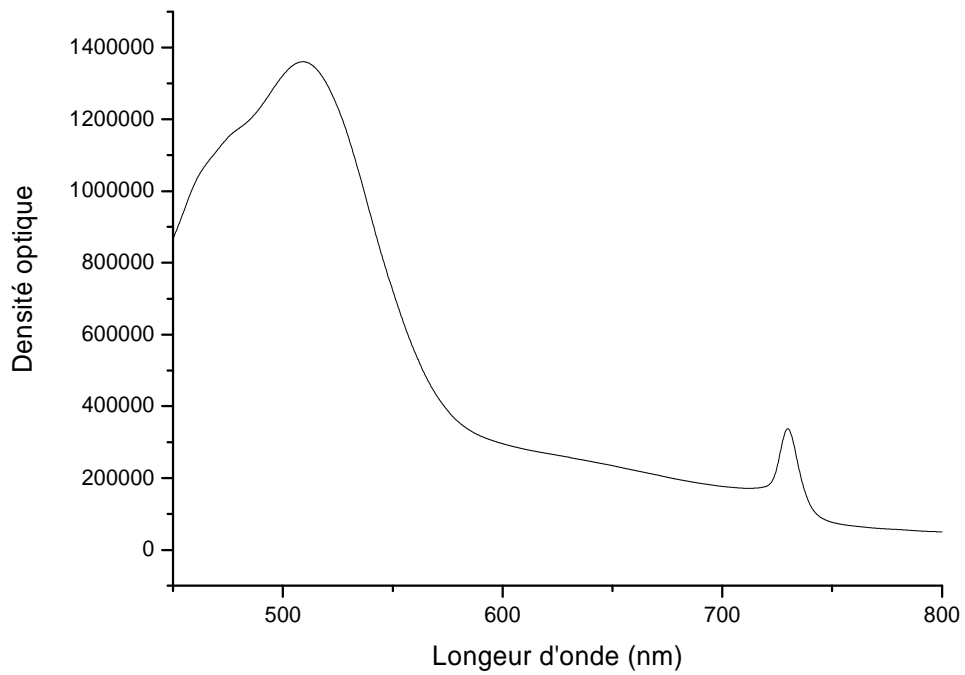


Figure 8 : Spectre UV – Visible du brun R

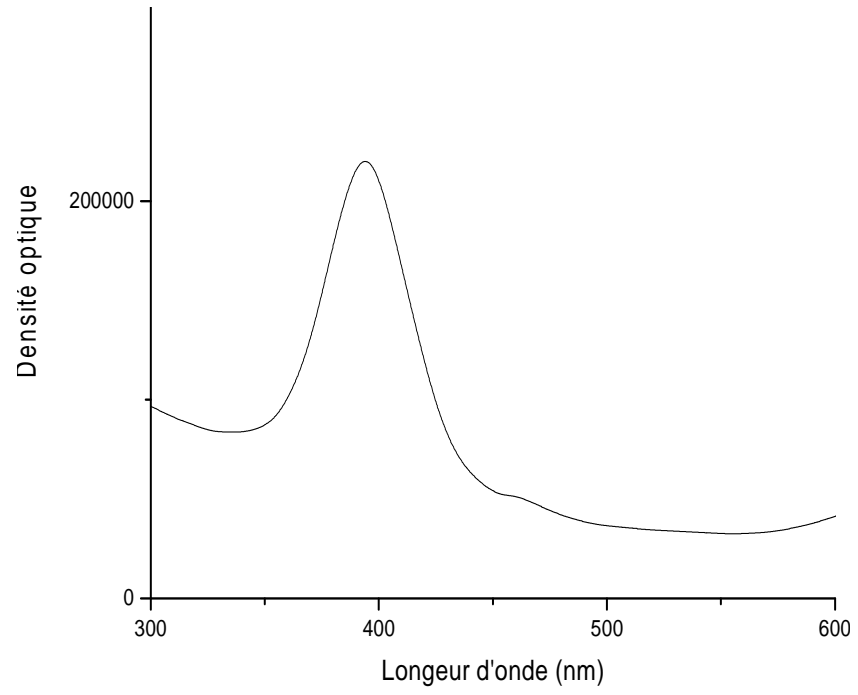
Annexes

Figure 9 : Spectre UV – Visible de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Figure 10 : Spectre UV – Visible de MnO_4^-

Annexes

Figure 11 : Spectre UV – Visible de Cu^{2+} Figure 12 : Spectre UV – Visible de Co^{2+}

Annexes

Figure 13 : Spectre UV – Visible de Ni²⁺

ANNEE 2007

DOCTORAT NATIONAL

Titre de la thèse : Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier
Application à l'élaboration du charbon actif par activation chimique à
l'acide phosphorique

Nom et Prénom : Anwar ELABED
Spécialité : Chimie – Physique

Résumé :

L'étude de la réactivité thermique des principaux constituants du bois et du bois d'arganier post et pré imprégnés avec de l'acide phosphorique en régime dynamique et sous différentes atmosphères (azote, oxygène, hydrogène et dioxyde de carbone) a été réalisée essentiellement par thermogravimétrie (ATG) et par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette réactivité thermique dépend de plusieurs facteurs expérimentaux qui agissent sur le rendement des produits finaux ainsi que sur la cinétique de dégradation thermique. L'exploitation des résultats de l'étude de la réactivité thermique a servi à l'élaboration du charbon activé chimiquement avec de l'acide phosphorique et qui a été caractérisé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), par Rayons X Dispersifs en Energie (EDX) et par Spectroscopie Infra – rouge. Les testes d'adsorption du Bleu de méthylène et d'autres polluants organiques et minéraux rencontrés dans l'industrie sur le charbon actif du bois d'arganier se sont montrés très encourageants, vu la grande capacité du charbon actif élaboré à retenir les molécules indésirables.

Mots clés : Adsorption, analyse thermique, Bois d'arganier, Charbon actif, Cinétique, Réactivité thermique.