

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

*Paix – Travail – Patrie*

\*\*\*\*\*

UNIVERSITE DE YAOUNDE I  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE  
INORGANIQUE

\*\*\*\*\*



REPUBLIC OF CAMEROUN

*Peace – Work – Fatherland*

\*\*\*\*\*

UNIVERSITY OF YAOUNDE I  
FACULTY OF SCIENCES  
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

\*\*\*\*\*

**ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES  
CHARBONS OBTENUS APRES ACTIVATION  
CHIMIQUE DES RESIDUS LIGNEUX DU DIBETOU  
(LOVOA TRICHILIOIDES HARMS-, DE L'IROKO  
(MILICIA EXCELSA C. C. BERG-, ET DU MOABI  
(BAILLONELLA TOXISPERMA PIERRE.**

Doctorat/PhD en Chimie

Par :

**NKO'O ABUIBOTO Morvan Clotaire**  
**D.E.A. Chimie Inorganique**

Sous la direction  
AVOM Jérôme  
Maître de Conférences

Année Académique  
2014-2015





## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire de Yaoundé I. Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [biblio.centrale.uyi@gmail.com](mailto:biblio.centrale.uyi@gmail.com)

## WARNING

This document is the fruit of an intense hard work defended and accepted before a jury and made available to the entire University of Yaounde I community. All intellectual property rights are reserved to the author. This implies proper citation and referencing when using this document.

On the other hand, any unlawful act, plagiarism, unauthorized duplication will lead to Penal pursuits.

Contact: [biblio.centrale.uyi@gmail.com](mailto:biblio.centrale.uyi@gmail.com)

## **DEDICACE**

A

Salomé Chantal,

Clément Francky, Berthe Babette, Anne Blandine, Salomé Andréa, Murielle Dorcas, Harding,  
Crépin Magloire

pour leur affection.

*«Ceux qui sèment dans les larmes, moissonneront dans la joie» (Psaume 126:5)*

## REMERCIEMENTS

Je remercie le Dieu Tout-puissant de m'avoir donné la santé, l'intelligence et la persévérance pour effectuer ce travail.

Je tiens aussi à remercier le Professeur AVOM Jérôme de m'avoir accueilli dans le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire et de m'avoir proposé ce sujet de thèse. L'intérêt qu'il a porté à mon travail et la confiance qu'il m'a constamment témoignée malgré ses nombreuses occupations et son éloignement ont été pour moi très encourageants.

De manière profonde, j'exprime ma reconnaissance à tous les membres du jury pour m'avoir honoré en acceptant de juger mon travail.

Je remercie tout particulièrement le Professeur NDIKONTAR KOR Maurice et le Docteur CHEUMANI Arnaud pour les discussions fructueuses que nous avons eues au cours de ce travail.

Je remercie tous les Enseignants du Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I pour la formation dont ils m'ont fait bénéficier.

Je remercie mes camarades du Laboratoire : MPON Richard, TAME Abel, NJUNGAB Emmanuel, MODTEGUE BAMPEL Yves, CHIMENI YOMENI Désiré, SANGO Thomas et FOU DA BELINGA André Désiré qui n'ont ménagé aucun effort à apporter observations et critiques à ce travail.

Un merci spécial à : MACHE Jacques Richard pour la réalisation de la diffractométrie des rayons X à l'Université de Liège ; BELIBI BELIBI Placide Désiré pour la microscopie électronique à balayage effectuée à l'Institut Européen de Montpellier ; SAHA TCHINDA Jean Bosco pour la spectroscopie infrarouge réalisée à l'Université de Rennes ; BEAS Isaac pour les analyses de porosité effectuées à l'Université de Johannesburg en Afrique du Sud et ZANG Dominique Dieudonné pour son indéfectible soutien.

Je remercie aussi KEMMEUGNI Dieudonné, SUILABAYU LOWEH Simplicius et MEDZI Michelle de la MIPROMALO pour l'assistance technique.

Merci à toute ma famille, amis et connaissances si nombreux que je ne puis citer les noms au risque d'en oublier certains, pour leur soutien moral ; et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Un merci filial à mes parents :

ABUIBOTO Vincent, mon feu père pour tous les efforts et sacrifices consentis à mon égard. Que ce travail incarne ton affectueuse présence spirituelle qui m'habite.

NGO NIP Anne, ma feu mère. Le Seigneur n'a pas voulu que tu continues de m'assister pendant les moments de souffrance et de gaieté.

BESSALA Berthe, ma feu marâtre. Le Seigneur t'a ôtée au moment où j'avais le plus besoin de toi.

Le Révérend ABUIBOTO ABUIBOTO Vincent de Paul, mon feu frère cadet, pour le soutien spirituel que tu as fait bénéficier à notre famille.

MENGUE EBO François, mon feu oncle, pour tes conseils avisés dont j'ai positivement bénéficié.

MBIDA AMOUGOU Godefroy, ami, de regrettée mémoire, dont j'ai bénéficié de l'assistance morale à temps et à contretemps.

Joseph NOAH NGAMVENG, Professeur, de vénérée mémoire, pour l'encadrement et l'expérience que vous avez su me faire partager.

Que vos âmes reposent en paix.

*« Yahvé est mon berger, rien ne me manque » (Psaume 23 :1)*

# **LISTE DES ABREVIATIONS**

## LISTE DES ABREVIATIONS

- AFNOR : Association Française de Normalisation
- ATIBT : Association Technique Internationale des Bois Tropicaux
- BET : Brunauer, Emmett et Teller
- BJH : Barret, Joyner et Halenda
- BM : Bleu de méthylène
- CAE : Charbon actif extrudé
- CAG : Charbon actif en grains
- CAP : Charbon actif en poudre
- CAT : Charbon actif en tissu
- CEFIC : Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique
- CIRAD : Centre de coopération internationale en recherche agronomique pour le développement
- CNTP : Conditions normales de température et de pression
- CTFT : Centre Technique Forestier Tropical
- DDT : Dichlorodiphényltrichloroéthane
- DRX: Diffractométrie des Rayons X
- DSC: *Differential Scanning Calorimetry*
- IAWA: *International Association of Wood Anatomists*
- IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier
- LCM : Laboratoire de Chimie Macromoléculaire
- MEB : Microscope électronique à balayage
- MIPROMALO : Mission de Promotion des Matériaux Locaux
- PCN : Point de charge nulle
- pH : Potentiel hydrogène
- OMS : Organisation Mondiale de la Santé
- SEM: *Scanning Electronic Microscopy*
- TDS: Total des solides dissous (concentration totale des substances dissoutes dans l'eau)
- TGA: *Thermogravimetric analysis*

# **LISTE DES TABLEAUX**



## LISTE DES TABLEAUX

		Pages
Tableau I	Bandes IRTF (FTIR) caractéristiques de quelques essences végétales...	14
Tableau II	Procédés de valorisations énergétiques du bois par voie thermique.....	15
Tableau III	Attribution des bandes des spectres IRTF du charbon actif (ANWAR, 2007).....	21
Tableau IV	Caractéristiques et modes de fabrication de quelques charbons actifs...	27
Tableau V	Recommandations relatives aux caractéristiques physiques et aux substances.....	29
Tableau VI	Limites recommandées pour les substances chimiques constituant un risque pour la santé.....	29
Tableau VII	Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	32
Tableau VIII	Taux de cristallinité des essences étudiées.....	54
Tableau IX	Densité et porosité des matières premières.....	56
Tableau X	Analyse minéralogique par fluorescence X des résidus ligneux retenus	58
Tableau XI	Composition chimique des résidus ligneux retenus.....	58
Tableau XII	Bandes IRTF (FTIR) caractéristiques des résidus ligneux retenus.....	59
Tableau XIII	Matrice des essais de la carbonisation.....	62
Tableau XIV	Indices d'iode des charbons DI62, IR62, MO62.....	63
Tableau XV	Indices d'iode des charbons DI72, IR72, MO72.....	63
Tableau XVI	Indices d'iode des charbons DI72*, IR72*, MO72*.....	63
Tableau XVII	Indices d'iode des charbons DI75*, IR75*, MO75*.....	63
Tableau XVIII	Paramètres thermiques optimums des charbons obtenus.....	64
Tableau XIX	Etude du criblage sur l'agent chimique.....	64
Tableau XX	Liste des échantillons des charbons actifs de MOABI.....	65
Tableau XXI	Liste des échantillons des charbons actifs de l'IROKO.....	65
Tableau XXII	Liste des échantillons des charbons actifs de DIBETOU.....	66
Tableau XXIII	Facteurs optimums de l'agent chimique.....	66
Tableau XXIV	Indices d'iode (I, mg/g) des charbons retenus.....	68
Tableau XXV	Indices de bleu de méthylène Q <sub>BM</sub> (mg/g) des charbons retenus.....	68
Tableau XXVI	Résultats déduits des transformées linéaires de Langmuir et de Freundlich (adsorption de l'iode).....	75
Tableau XXVII	Etalonnage d'une solution de bleu de méthylène.....	77
Tableau XXVIII	Résultats déduits des transformées linéaires de Langmuir et de Freundlich (adsorption du bleu de méthylène).....	84

Tableau XXIX	Surfaces spécifiques ( $S_L$ ) des charbons étudiés.....	91
Tableau XXX	Analyse minérale élémentaire par fluorescence X des charbons obtenus...	94
Tableau XXXI	Bandes IRTF caractéristiques des charbons obtenus.....	96
Tableau XXXII	Concentrations ( $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}\cdot\text{g}^{-1}$ ) des groupements acides et basiques de surface des charbons.....	97
Tableau XXXIII	Propriétés chimiques des charbons obtenus.....	98
Tableau XXXIV	Point de charge nulle des charbons actifs.....	99
Tableau XXXV	Résultats expérimentaux de l'adsorption de l'iode.....	114
Tableau XXXVI	Résultats expérimentaux de l'adsorption du bleu de méthylène.....	119
Tableau XXXVII	Résultats expérimentaux de l'adsorption de l'azote à 77 K : 6IRS601 (C7)	123
Tableau XXXVIII	Résultats expérimentaux de l'adsorption de l'azote à 77 K : IR75* (C5).....	124
Tableau XXXIX	Résultats expérimentaux relatifs à la méthode BJH : 6IRS601 (C7).....	126
Tableau XXXX	Résultats expérimentaux relatifs à la méthode BJH : IR75* (C5).....	127
Tableau XXXXI	Résultats expérimentaux relatifs à la méthode t et à la méthode de Dubinin : 6IRS601 (C7).....	128
Tableau XXXXII	Résultats expérimentaux relatifs au modèle BET : 6IRS601 (C7).....	128
Tableau XXXXIII	Résultats expérimentaux relatifs à la méthode BET : IR75* (C5).....	129
Tableau XXXXIV	Résultats expérimentaux relatifs au modèle de Langmuir : 6IRS601 (C7)	129
Tableau XXXXV	Résultats expérimentaux relatifs au modèle de Langmuir : IR75* (C5).	129
Tableau XXXXVI	Résultats expérimentaux relatifs aux points de charge nulle	131

# **LISTE DES FIGURES ET SCHEMAS**

## LISTE DES FIGURES ET SCHEMAS

		Pages
Figure 1	Coupe transversale du DIBETOU.....	6
Figure 2	Coupe transversale de l'IROKO.....	7
Figure 3	Coupe transversale du MOABI.....	8
Figure 4	Répartition géographique du DIBETOU, de l'IROKO et du MOABI en Afrique.....	8
Figure 5	Coupe transversale avec l'aubier clair et le duramen sombre.....	9
Figure 6	Structure du bois, observation multicouche (DARNELL, 1990).....	10
Figure 7	Classification chimique des composants du bois.....	11
Figure 8	Représentation chimique de la macromolécule de cellulose.....	11
Figure 9	Les principaux polysaccharides constituant les hémicelluloses.....	12
Figure 10	Structure des alcools constituant la lignine.....	12
Figure 11	Représentation de la microstructure des charbons actifs (STOECKLI, 1990)	18
Figure 12	Structure au M.E d'un CA à base de noix de coco (source PICA).....	18
Figure 13	Classification des isothermes d'adsorption en phase vapeur par BRUNAUER et <i>al.</i>	23
Figure 14	Les quatre principaux types d'isothermes d'après GILES et al. (1960)....	24
Figure 15	Représentation schématique de la surface externe et interne d'un matériau poreux.....	26
Figure 16	Représentation schématisée d'un grain poreux de charbon actif.....	27
Figure 17	Station de potabilisation (Source : <a href="http://www.environnement.gouv.fr">http://www.environnement.gouv.fr</a> )....	30
Figure 18	Courbe $V = f(t)$ : les trois formes de base.....	45
Figure 19	Détermination de la surface des micropores par la méthode t.....	45
Figure 20	Diffractogramme du bois de DIBETOU.....	55
Figure 21	Diffractogramme du bois de l'IROKO.....	55
Figure 22	Diffractogramme du bois de MOABI.....	56
Figure 23	MEB des sciures de DIBETOU.....	57
Figure 24	MEB des sciures de l'IROKO.....	57
Figure 25	MEB des sciures du MOABI.....	57
Figure 26	Spectres IRTF des sciures de DIBETOU, de l'IROKO et du MOABI.....	58
Figure 27	Thermogrammes couplés DSC /TGA du DIBETOU	61
Figure 28	Isothermes d'adsorption de l'iode par les charbons de DIBETOU.....	69
Figure 29	Isothermes d'adsorption de l'iode par les charbons de l'IROKO.....	70
Figure 30	Isothermes d'adsorption de l'iode par les charbons de MOABI.....	70

Figure 31	Isothermes d'adsorption de l'iode par les charbons commerciaux.....	71
Figure 32	Transformées de Langmuir des charbons de DIBETOU.....	71
Figure 33	Transformées de Langmuir des charbons de l'IROKO.....	72
Figure 34	Transformées de Langmuir des charbons de MOABI .....	72
Figure 35	Transformées de Langmuir des charbons commerciaux.....	73
Figure 36	Transformées de Freundlich des charbons de DIBETOU.....	73
Figure 37	Transformées de Freundlich des charbons de l'IROKO.....	74
Figure 38	Transformées de Freundlich des charbons de MOABI.....	74
Figure 39	Transformées de Freundlich des charbons commerciaux.....	75
Figure 40	Courbe d'étalonnage de la solution aqueuse de bleu de méthylène.....	77
Figure 41	Isothermes d'adsorption des charbons de DIBETOU .....	78
Figure 42	Isothermes d'adsorption des charbons de l'IROKO.....	78
Figure 43	Isothermes d'adsorption des charbons de MOABI.....	79
Figure 44	Isothermes d'adsorption des charbons commerciaux.....	79
Figure 45	Transformées linéaires de Langmuir des charbons de DIBETOU.....	80
Figure 46	Transformées linéaires de Langmuir des charbons de l'IROKO.....	80
Figure 47	Transformées linéaires de Langmuir des charbons de MOABI.....	81
Figure 48	Transformées linéaire de Langmuir des charbons commerciaux .....	81
Figure 49	Transformées linéaires de Freundlich des charbons de DIBETOU.....	82
Figure 50	Transformées linéaires de Freundlich des charbons de l'IROKO.....	82
Figure 51	Transformées linéaires de Freundlich des charbons de MOABI.....	83
Figure 52	Transformées linéaires de Freundlich des charbons commerciaux.....	83
Figure 53	Isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K par l'échantillon C5.....	85
Figure 54	Isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K par l'échantillon C7.....	86
Figure 55	Transformée linéaire de Dubinin de l'échantillon C7.....	86
Figure 56	Courbe – t de l'échantillon C7.....	87
Figure 57	Courbe adsorption - désorption de l'azote sur l'échantillon C5.....	87
Figure 58	Courbe adsorption – désorption de l'azote sur l'échantillon C7.....	88
Figure 59	Courbe de distribution du diamètre des pores en surface de l'échantillon C5	88
Figure 60	Courbe de distribution du diamètre des pores en surface de l'échantillon C7	88
Figure 61	Courbe de distribution du diamètre des pores en surface cumulée (échantillon C5)	89
Figure 62	Courbe de distribution du diamètre des pores en surface cumulée (échantillon C7).	89
Figure 63	Courbe de distribution du diamètre des pores en volume (échantillon C5).....	89

Figure 64	Courbe de distribution du diamètre des pores en volume (échantillon C7).....	90
Figure 65	Courbe de distribution du diamètre des pores en volume cumulé (échantillon C5)	90
Figure 66	Courbe de distribution du diamètre des pores en volume cumulé (échantillon C7)	90
Figure 67	Transformée linéaire BET (échantillon C5).....	92
Figure 68	Transformée linéaire BET (échantillon C7).....	93
Figure 69	Transformée linéaire de Langmuir (échantillon C5).....	93
Figure 70	Transformée linéaire de Langmuir (échantillon C7).....	93
Figure 71	Spectres IRTF (FTIR) des sciures de bois du DIBETOU et des charbons obtenus	95
Figure 72	Spectres IRTF (FTIR) des sciures de bois de l'IROKO et des charbons obtenus.	95
Figure 73	Spectres IRTF (FTIR) des sciures de bois de MOABI et des charbons obtenus....	96
Figure 74	Mode de détermination des points de charge nulle des charbons actifs....	99

# **SOMMAIRE**

## SOMMAIRE

DEDICACE.....	i
REMERCIEMENTS .....	ii
LISTE DES ABREVIATIONS .....	iv
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES ET SCHEMAS .....	ix
SOMMAIRE.....	xiv
RESUME .....	xvi
ABSTRACT .....	xviii
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1 REPARTITION GEOGRAPHIQUE ET PRESENTATION DES ESSENCES DE BOIS ETUDIEES.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2 GENERALITES SUR LES RESIDUS LIGNEUX .....</b>	<b>8</b>
I.2.1 Description anatomique des résidus ligneux.....	8
I.2.2 Caractéristiques physico-chimiques des résidus ligneux .....	10
<b>I.3 LA PYROLYSE DU BOIS.....</b>	<b>14</b>
I.3.1 Les différentes phases de la pyrolyse du bois .....	15
I.3.2 Modes et étapes de la carbonisation (pyrolyse lente).....	15
I.3.3 Facteurs qui régissent la carbonisation .....	16
<b>I.4 GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS .....</b>	<b>17</b>
I.4.1 Préparation des charbons actifs.....	17
I.4.2 Types de charbons actifs.....	18
I.4.3 Caractéristiques chimiques des charbons actifs.....	20
I.4.4 Caractéristiques physiques des charbons actifs.....	21
<b>I.5 APPLICATION DES CHARBONS ACTIFS AU TRAITEMENT DES EAUX .....</b>	<b>27</b>
I.5.1 Les normes de l'eau potable.....	28
I.5.2 Utilisation du charbon actif lors de la production d'une eau potable.....	29
<b>I.6 CONCLUSION.....</b>	<b>30</b>
<b>CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES.....</b>	<b>31</b>
<b>...II.1 MATERIELS .....</b>	<b>32</b>
II.1.1 Matières premières utilisées .....	32
II.1.2 Produits chimiques utilisés .....	32
<b>II.2 METHODES.....</b>	<b>33</b>
II.2.1. Techniques de caractérisation des matières premières retenues .....	33
II.2.2. Carbonisation et activation des résidus de DIBETOU, de l'IROKO et de MOABI.....	41
II.2.3 Techniques de caractérisation des charbons obtenus.....	42



<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>53</b>
III.1 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES RESIDUS LIGNEUX .....	54
III.1.1 Caractérisation physique .....	54
III.1.2 Caractérisation chimique .....	58
III.2 CARBONISATION ET ACTIVATION DES RESIDUS LIGNEUX.....	60
III.2.1 Carbonisation.....	60
III.2.2 Activation .....	67
III.3.1. Détermination de la porosité des charbons actifs .....	67
III.3.2 Détermination de la surface spécifique des charbons actifs .....	91
III.4 CARACTERISATION CHIMIQUE DES CHARBONS OBTENUS.....	94
III.4.1 Analyse minérale élémentaire par fluorescence X .....	94
III.4.2 Analyse des groupements de surface des charbons .....	95
III.4.3 Propriétés chimiques des charbons.....	98
III.4.4 Le pH au point de charge nulle (PCN) des charbons .....	99
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>1061</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>106</b>
ANNEXE I : Calcul de la masse d'iode adsorbé à l'équilibre par gramme de charbon (Qe) au cours de l'adsorption de l'iode par le charbon. ....	107
ANNEXE II : Calcul de la concentration de l'iode libre à l'équilibre (Ce) au cours de l'adsorption de l'iode par le charbon.....	110
ANNEXE III : Résultats expérimentaux .....	112
ANNEXE III.1 : Adsorption de l'iode .....	113
ANNEXE III.2 : Adsorption du bleu de méthylène .....	118
ANNEXE III.3 : Adsorption de l'azote Tableau XXXVII : Résultats expérimentaux de l'adsorption de l'azote à 77 K : 6IRS607 (C7).....	122
ANNEXE III.4 : Détermination des points de charge nulle (PCN) des charbon .....	130
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>132</b>
<b>PUBLICATIONS ISSUES DES TRAVAUX DE LA THESE.....</b>	<b>142</b>

# **RESUME**

Notre travail a porté sur la préparation, l'activation et l'étude des propriétés physico-chimiques des charbons d'origine végétale de trois sous-produits : les copeaux de DIBETOU (*Lovoa trichilioides Harms*), de L'IROKO (*Milicia excelsa C.C. Berg*) et du MOABI (*Baillonella toxisperma Pierre*).

Nous nous sommes d'abord intéressés à la caractérisation des résidus ligneux retenus : caractérisation chimique (analyse minérale élémentaire, composition chimique, taux d'humidité et de siccité, spectroscopie infrarouge) ; détermination des propriétés physiques (densité, porosité et taux de cristallinité) ; caractérisation texturale (microscopie électronique à balayage).

Puis, dans le souci de valoriser ces sous – produits, des charbons actifs ont été préparés à partir de leurs copeaux par activation chimique à l'aide des solutions aqueuses de : NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. A cet effet, la méthodologie des plans d'expériences a été utilisée pour déterminer pour chaque sous-produit les conditions optimales de carbonisation et d'activation conduisant aux charbons dont les performances pourraient être comparées à celles des charbons commerciaux. Cette méthodologie a permis d'obtenir l'information recherchée en réalisant un minimum d'expériences.

Enfin, nous avons procédé à la caractérisation chimique (détermination des propriétés chimiques, analyse minérale élémentaire et détermination des groupements de surface) et à la caractérisation physique (surface spécifique et porosité) des charbons obtenus. Les meilleurs charbons non activé IR75\* (C5) et activé 6IRS601 (C7) ont respectivement pour surface spécifique BET ( $S_{BET} = 467$  et  $509 \text{ m}^2/\text{g}$ ), pour surface de Langmuir ( $S_L = 603$  et  $659 \text{ m}^2/\text{g}$ ) tandis que le meilleur charbon commercial (F300) a pour surface BET ( $S_{BET} = 900 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Par contre, les meilleurs charbons actifs issus des copeaux de DIBETOU, de l'IROKO et de MOABI indexés respectivement 6DIS602 (C3), 6IRS601 (C7) et 2MON201 (C12) ont respectivement des surfaces spécifiques calculées par adsorption de l'iode de 1518, 1571 et  $1197 \text{ m}^2/\text{g}$  tandis que le meilleur charbon commercial étudié indexé F300 (C15) a une surface spécifique de  $1686 \text{ m}^2/\text{g}$ . Les valeurs du pH au point de charge nulle des charbons activés par NaOH et celles des charbons activés par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> indiquent que ces charbons renferment des fonctions acides et basiques à leur surface. Ainsi, ces charbons sont essentiellement microporeux. Les valeurs des surfaces spécifiques indiquent que l'IROKO est la meilleure matière première tandis que l'acide sulfurique est le meilleur agent activant.

**Mots clés :** Charbon actif, activation chimique, optimisation, résidus ligneux, caractérisation physico-chimique.

# **ABSTRACT**

Our work has focused on the preparation, activation and study of physico-chemical properties of carbons from plant origin of three sub-products: chips of DIBETOU (*Lovoa trichilioides Harms*), IROKO (*Milicia excelsa C.C. Berg*) and MOABI (*Baillonella toxisperma Pierre*).

We first carried out the chemical characterization (mineral analysis, chemical composition, humidity and dryness, infrared spectroscopy); determining the physical properties (density, porosity, and degree of crystallinity); morphological characterization (Scanning Electronic Microscopy).

Then, in order to enhance these sub-products, activated carbons were prepared from their chips using chemical activation with the aqueous solutions of: NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. The methodology of the experimental design was used to determine for each byproduct identified, the optimal conditions for carbonization and activation leading to the activated carbon which the effectiveness could be compared to those of commercial carbons. This methodology yielded the information sought by performing a minimum of experiments.

Finally, we carried out the chemical characterization (determination of chemical properties, mineral analysis and determination of functional groups) and the physical characterization (specific surface area and porosity) of the carbons obtained. The best non activated carbon (IR75\*) and activated carbon (6IRS601) have respectively the specific surface areas BET ( $S_{\text{BET}} = 467$  and  $509 \text{ m}^2/\text{g}$ ), the Langmuir surface areas ( $S_{\text{L}} = 603$  and  $659 \text{ m}^2/\text{g}$ ) while the best commercial activated carbon has a surface area BET ( $S_{\text{BET}} = 900 \text{ m}^2/\text{g}$ ). However, the best activated carbons from chips of DIBETOU, IROKO and MOABI indexed respectively 6DIS602 (C3), 6IRS601 (C7) and 2MON201 (C12) have specific surface areas, using iodine adsorption of 1518, 1571 and  $1197 \text{ m}^2/\text{g}$ , while the best commercial carbon studied indexed F300 (C15) has a specific surface area of  $1686 \text{ m}^2/\text{g}$ . Values of zero point charge of carbons activated by NaOH and those activated by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> indicate that these activated carbons contain acid and basic functions on their surface. These carbons are microporous. The values of specific surface areas indicate that IROKO is the best raw material while the sulfuric acid is the best activating agent.

**Keywords:** activated carbon, chemical activation, optimization, wood residues, physico-chemical characterization.

# **INTRODUCTION GENERALE**

L'activité humaine dans le monde est à l'origine des gaz à effet de serre à travers les déchets industriels dont les résidus du bois. Beaucoup de ces résidus issus de la transformation industrielle des billes de bois sont brûlés, jetés ou enfouis dans le sol et contribuent à la pollution de l'environnement. Considérées comme le deuxième poumon vert de la planète après les forêts de l'Amazonie, les forêts du Bassin du Congo abritent une biodiversité riche et particulière. A ce titre elles doivent être protégées et gérées de façon rationnelle afin que les populations présentes et à venir puissent en bénéficier. Malheureusement, elles sont de plus en plus détruites soit pour l'obtention d'essences destinées à l'exportation, pour leur transformation simple en charbons de bois avec une forte contribution à la pollution de l'environnement comme à l'effet de serre. Un nouveau type de valorisation économique de cette richesse s'impose.

Par ailleurs, le charbon, classiquement utilisé comme combustible, est actuellement convoité pour son haut taux de carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des charbons actifs. Un charbon actif est un adsorbant préparé de façon à avoir un haut degré de porosité qui lui confère une surface spécifique considérable (OTHMER, 1964). C'est un adsorbant carboné fortement poreux, hydrophobe et apolaire. Il est obtenu à partir de matières végétales (GIRGIS *et al.*, 1999 ; BOTA *et al.*, 1997 ; AVOM et HAJAL, 1983 ; NKO'O *et al.*, 2013), de matières d'origine minérale (DENG *et al.*, 1997 ; TOLES *et al.*, 1996 ; LYUBCHIK *et al.*, 1997) et de matières organiques animales (SEHACHARYULU, 1969). Il fait partie des adsorbants les plus couramment utilisés dans de nombreuses applications en phase liquide et en phase gazeuse pour ses propriétés d'adsorption liées à la porosité et à la surface spécifique. Un charbon actif est un matériel solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface.

La diversité des applications du charbon actif, son impact sur le développement industriel et la santé montrent son importance à l'heure actuelle. Son utilisation est recommandée pour l'épuration de l'eau, l'élimination des micropolluants organiques ou inorganiques de l'eau (ALLALI-HASSANI *et al.*, 1990 ; LE BEAU et JANOT, 1956 ; EDELINE, 1985 ; ALBERT G., 1933 ; BADIES, 1994), la décoloration et la désodorisation de l'huile de palme (MC GRAW-H., 1960 ; MULLER, 1990 ; BERNARD L.O, 1998), l'extraction des métaux lourds des eaux résiduaires des industries, la séparation de composés pharmaceutiques ou de composés miniers et le traitement des nappes phréatiques. C'est

également un antidote dans des intoxications alimentaires. En phase gazeuse les applications de ces charbons sont tout aussi diverses : l'utilisation des filtres contenant du charbon actif dans les automobiles afin de retenir les vapeurs de carburant dans le réservoir, la récupération des solvants volatils dans l'air de ventilation des ateliers de fabrication de peinture, la dépollution de l'air et de nombreux gaz industriellement importants. On peut ajouter : l'élimination des odeurs désagréables provenant de la fabrication des produits alimentaires et des textiles, l'élimination des composés organiques volatils, la dépollution de l'air de vapeurs d'essence pour améliorer la qualité de l'air au niveau de l'habitable et l'élimination des odeurs dans les installations de gaz naturel. Outre ces applications, les charbons actifs jouent un rôle prépondérant dans les activités domestique et industrielle de l'homme.

Ainsi, l'industrie textile consomme de très grandes quantités d'eau. Celles-ci une fois rejetées provoquent des altérations du milieu aquatique à cause de leurs charges en colorants stables, très toxiques et faiblement biodégradables. L'élimination de ces colorants s'effectue par des procédés économiquement acceptables, utilisant plusieurs techniques : traitement biologique pour les biodégradables (SOUABI et BELKHADIR, 1993 ; ALTINBAS et *al.*, 1995) ; coagulation, adsorption sur charbon actif (ABDO-ELELA et EL DIB, 1987 ; EL GUENDI, 1991) ; par méthode électrochimique (SHENG et *al.*, 1994) et par des procédés membranaires (RIVET, 1989). De plus, l'eau destinée à la consommation humaine doit répondre à des critères portant sur les qualités microbiologique, chimique, physique et gustative (AVOM, 2004). L'eau captée dans la nature doit subir une série d'opérations dans une usine de potabilisation de l'eau. L'adsorption sur charbon actif intervient au niveau tertiaire dans les chaînes de traitement des eaux (filtration), ou pour extraire des métaux lourds d'eaux résiduaire des industries (PORQUET, 1999).

Dans le cadre de la politique nationale de recherche largement centrée sur l'étude et la valorisation des ressources naturelles, le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire (LCM) de l'Université de Yaoundé I travaille sur la valorisation des sous-produits de l'activité agro-forestière par la préparation des charbons actifs. Cette recherche permet d'envisager l'utilisation directe des charbons actifs obtenus dans le traitement des eaux. L'intérêt de cette recherche est de :

- promouvoir la fabrication locale du charbon actif et de ce fait valoriser les résidus ligneux camerounais aujourd'hui avec peu d'application,
- contribuer à la protection de la nature en réduisant la pollution due à la combustion des résidus végétaux,



- promouvoir l'utilisation des charbons actifs dans le traitement des eaux usées ou dans l'industrie agro-alimentaire par la diminution de la charge globale polluante des effluents.

A cet effet, notre travail a porté sur l'étude des propriétés physico-chimiques des charbons obtenus après activation chimique des résidus ligneux de l'IROKO (*Milicia excelsa* C.C. Berg), du MOABI (*Baillonella toxisperma* Pierre) et du DIBETOU (*Lovoa trichilioides* Harms). Ces essences sont abondantes et disponibles au Cameroun. Leur usage se limite très souvent à la menuiserie, laissant ainsi beaucoup de déchets non valorisés qui polluent l'atmosphère.

Les objectifs visés sont :

- la caractérisation des résidus retenus ;
- la recherche des conditions optimales de carbonisation et d'activation des sous-produits recensés en vue de produire des charbons dont les performances sont comparables à celles des charbons commerciaux ;
- la préparation et la différenciation des charbons actifs provenant de différents résidus ligneux, la description de leur texture et de leurs groupes fonctionnels à la surface.

Dans la première partie de ce travail, nous présenterons la revue bibliographique de notre étude. Nous commençons par présenter les différentes essences de bois que nous avons étudiées. Ensuite, nous introduisons les résidus ligneux notamment leurs propriétés physico-chimiques et leur anatomie. Nous abordons également la pyrolyse du bois. De plus, nous présentons la préparation et la caractérisation des charbons actifs en mettant l'accent sur la description de leur texture et des propriétés physico-chimiques. Nous achevons cette partie par les applications des charbons actifs au traitement des eaux.

Dans la deuxième partie, qui constitue la partie expérimentale de ce travail, nous présentons brièvement les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des résidus ligneux retenus, la carbonisation et l'activation de ces résidus, l'analyse des charbons obtenus. Nous citons également les différents équipements et les méthodes de calcul utilisés.

La troisième partie de ce travail fera l'objet de la présentation, de l'analyse et de la discussion des résultats obtenus. Elle sera consacrée aux caractéristiques des résidus ligneux retenus. Elle traitera également des produits de la carbonisation et de l'activation de ces résidus. Ensuite, nous allons déterminer les propriétés physico-chimiques des charbons obtenus.

**CHAPITRE I :**  
**REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

# CHAPITRE I :

## REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1 REPARTITION GEOGRAPHIQUE ET PRESENTATION DES ESSENCES DE BOIS ETUDIEES

Le DIBETOU, (*Lovoa trichilioides* Harms), appartient à la famille des Meliaceae. Son nom vernaculaire au Cameroun est le Bibolo. *Lovoa trichilioides* est répandu depuis la Sierra Léone jusqu'à l'ouest de l'Ouganda, vers le sud jusqu'au nord-ouest de la Tanzanie et au nord de l'Angola (LOUPPE et *al.* 2008).

Le bois du DIBETOU est très apprécié pour le mobilier, l'ébénisterie, la parqueterie, les charpentes, les menuiseries, les boiseries intérieures, les cages d'escalier, les lambris et les placages décoratifs ainsi que le contreplaqué. *Lovoa trichilioides* est un arbre sempervirent, de grande taille atteignant 45 m de haut. Son fût, dépourvu de branches jusqu'à 25 m, est généralement rectiligne et cylindrique. Il est quelquefois sinueux et peut avoir entre 120 et 200 cm de diamètre. Il est légèrement épaissi à la base ou à courts contreforts. Le bois de cœur est brun jaunâtre à brun grisâtre, souvent avec des marques dorées et noirâtres, et il se distingue nettement de l'aubier brun pâle à gris pâle et de 3–7 cm de large. Il est généralement contrefil, le grain est moyennement fin. Le bois est lustré et a un bel aspect, les surfaces sciées sur quartier ont un aspect rubané. Il dégage une odeur de cèdre. Le bois est moyennement lourd, avec une densité de 450–610(–680) kg/m<sup>3</sup> à 12% d'humidité.

Au microscope électronique à balayage, (LOUPPE et *al.*, 2008), le bois de DIBETOU présente des pores disséminés avec des punctuations intervasculaires en quinconce (Fig.1).

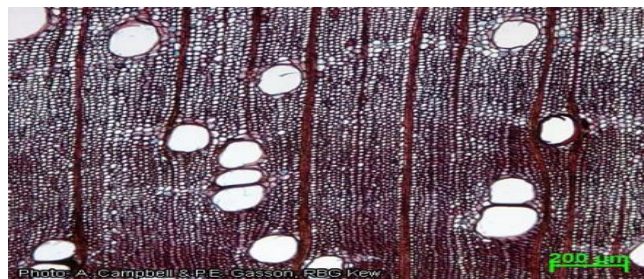


Figure 1 : Coupe transversale du DIBETOU

L'IROKO, (*Milicia excelsa* C.C. Berg), est de la famille des Moraceae. Son nom vernaculaire au Cameroun est l'Abang. L'aire de répartition de *Milicia excelsa* s'étend de la Guinée-Bissau jusqu'à l'Ethiopie et vers le sud jusqu'à l'Angola, au Zimbabwe et au Mozambique. Il a été introduit en Inde et aux Etats-Unis.

L'IROKO est une essence commerciale très appréciée en Afrique. Il est employé pour la construction navale et la charpenterie marine, les traverses de chemin de fer, les portes d'écluse, les charpentes, les chariots, les égouttoirs, les escaliers, les menuiseries intérieure et extérieure. *Milicia excelsa* est un grand arbre dioïque atteignant 50 m de haut. Il a un fût rectiligne, cylindrique, dépourvu de branches sur une longueur atteignant entre 25 et 30 m, jusqu'à 2,5 m de diamètre, avec des contreforts absents ou peu développés.

Au microscope électronique à balayage, (LOUPPE et *al.*, 2008), la coupe transversale de l'IROKO est présentée dans la figure 2.

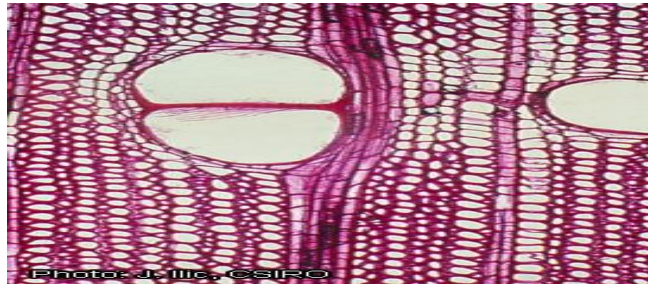


Figure 2 : Coupe transversale de l'IROKO

Le MOABI, (*Baillonella toxisperma* Pierre) est de la famille des Sapotaceae. Son nom vernaculaire au Cameroun est l'Adzab. Le MOABI se trouve au sud du Nigéria, au Gabon, au Congo et au sud-ouest de la R.D. du Congo.

Le bois du MOABI est utilisé pour les menuiseries et charpentes extérieures telles que portes, fenêtres, mobilier de jardin. Sa couleur brun rougeâtre uniforme et son fil fin sont très appréciés en placage, pour l'ameublement, la décoration et la parqueterie. Le MOABI est un très grand arbre de 60 à 70 m de haut. Son fût atteignant 300 à 500 cm de diamètre est droit et cylindrique. Il est parfois élargi dans la partie inférieure et peut atteindre une hauteur de 30 m sous les premières branches sans contreforts. Son écorce, épaisse de 4 à 5 cm, brun rouge à gris foncé est profondément fissurée longitudinalement. Elle est peu fibreuse et exsude un latex gluant. Le MOABI a une cime en forme de parasol, très grande, jusqu'à 50 m de diamètre avec de grosses branches étalées et sinueuses. Les feuilles sont disposées en spirale et en touffes à l'extrémité des branches. Le volume commercial de bois est d'environ 3m<sup>3</sup> chez un arbre de 50 cm de diamètre et d'environ 26 m<sup>3</sup> si le diamètre est de 1,8 m. La sciure de bois peut provoquer une irritation de la gorge, du nez et des yeux, ainsi que des dermatites.

Au microscope électronique à balayage, (LOUPPE et *al.*, 2008), le MOABI se présente de la manière suivante (Fig. 3).

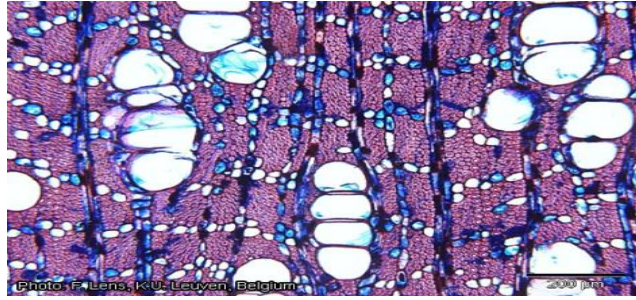


Figure 3 : Coupe transversale du MOABI

La répartition géographique du DIBETOU, de l'IROKO et du MOABI en Afrique est présentée sur la partie sombre de la figure 4.



Figure 4 : Répartition géographique du DIBETOU, de l'IROKO et du MOABI en Afrique (LOUPPE *et al.*, 2008).

## **I.2 GENERALITES SUR LES RESIDUS LIGNEUX**

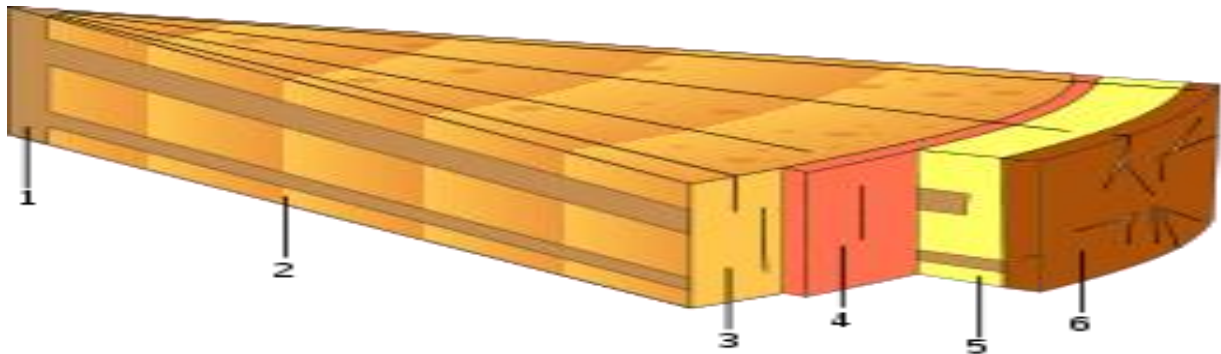
Les arbres sont pourvus d'un axe central constitué de bois final. Cette armature se prolonge dans les rameaux et descend jusqu'au cœur des racines. Les résidus ligneux sont essentiellement constitués du bois qui, en densité, est la composante la plus importante des arbres.

### **I.2.1 Description anatomique des résidus ligneux**

Pour comprendre ce qu'est le bois, il est important d'étudier son anatomie à l'échelle macroscopique et à l'échelle microscopique.

#### **I.2.1.1 Structure macroscopique**

Sur la coupe transversale on observe les différentes couches circulaires du bois qui vont du centre vers la périphérie :



1- La moelle 2- Le duramen 3- L'aubier 4- Le cambium 5- Le liber 6- Le suber  
Figure 5 : Coupe transversale avec l'aubier clair et le duramen sombre.

La moelle : partie la plus centrale de l'arbre, est ce qui reste du xylème primaire. La moelle est un ensemble de tissus spongieux qui évoluent en vieillissant.

Le bois : xylème secondaire lignifié, composé en régions tempérées de cernes. On distingue deux zones :

- le duramen : masse principale du tronc, formant le "bois parfait" et l'aubier : couches concentriques de cellules non encore lignifiées formant un bois encore "imparfait".
- l'écorce : partie la plus externe, composée de différentes parties : Le cambium libéro-ligneux : zone de croissance ou méristème, c'est l'assise génératrice (de quelques cellules d'épaisseur) ; Le liber : partie interne et "vivante" de l'écorce ; le suber (ou liège) : partie la plus externe ayant un rôle de protection.

### I.2.1.2 Structure microscopique

Le bois est composé de cellules agencées de façon complexe et groupées en différents tissus dotés chacun d'une fonction. Il présente des aspects différents aux divers agrandissements.

D'après DETIENNE (1988), La section transversale d'une cellule de bois en fin de croissance présente de l'extérieur vers l'intérieur (fig. 6) :

- Une couche intercellulaire (ou couche mitoyenne), qui sert de jonction entre deux cellules voisines. Son épaisseur varie entre 0,5 et 1,5  $\mu\text{m}$ .
- Une paroi primaire, P, qui tapisse la couche intercellulaire. Elle apparaît dès la fin de la division cellulaire. Elle est constituée de microfibrilles de celluloses enchevêtrées, dans lesquelles se déposent de la lignine, des substances pectiques et des hémicelluloses. Son épaisseur est de l'ordre de 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}$ .
- La couche externe, S1, de la paroi secondaire. De structure lamellaire, elle est constituée de microfibrilles de cellulose. L'épaisseur varie de 0,1 à 0,35  $\mu\text{m}$ .

- La couche centrale, S2, de la paroi secondaire constitue la partie la plus volumineuse de la membrane cellulaire. Elle est formée d'un empilement lamellaire dense de microfibrilles.
- La couche interne, S3, de la paroi secondaire est constituée, elle aussi, de plusieurs microlamelles de fibrilles. Son épaisseur est de l'ordre de 0,5 à 1,1  $\mu\text{m}$ .
- La paroi verruqueuse (ou lumen), tapissant la face interne de la cellule.

La paroi cellulaire de bois est comparable à du béton armé : les microfibrilles de cellulose seraient l'armature, et la lignine le ciment. La zone de contact entre deux cellules végétales, et donc deux parois primaires, est appelée la lamelle moyenne. La paroi secondaire (S1, S2 et S3) présente un ensemble de trous, appelés ponctuations, dont la fonction est de permettre le transfert de sève, d'une cellule à l'autre.

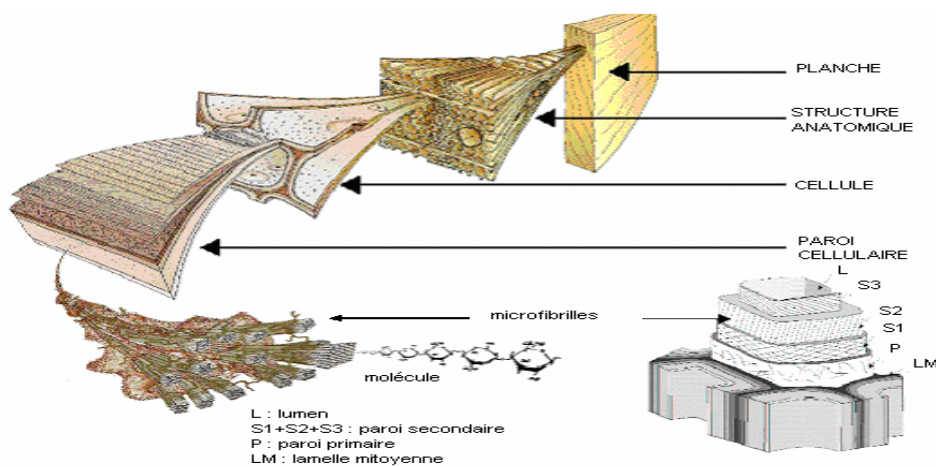


Figure 6 : Structure du bois, observation multicouche (DARNELL, 1990)

## I.2.2 Caractéristiques physico-chimiques des résidus ligneux

### I.2.2.1 Analyse chimique élémentaire

L'analyse chimique élémentaire du bois varie d'une espèce à une autre et dépend du milieu nutritif et climatique où pousse l'arbre (DUPONT, 1924). D'une façon générale la composition élémentaire moyenne du bois anhydre est la suivante :

\* 50 % de carbone ; \* 43 % d'oxygène ; \* 6 % d'hydrogène ; \* moins de 1% d'azote ; \* des traces d'ions métalliques (principalement le silicium, le potassium, le calcium, le magnésium, le fer et le sodium).

### I.2.2.2 Composition chimique

D'après FENGEL et WEGENER (1984), la classification des constituants chimiques du bois peut se faire par leur masse molaire (Fig.7). On y trouve des substances macromoléculaires telles que la cellulose, les hémicelluloses, la lignine et des substances de faible masse molaire comme les substances organiques extractibles. Dans les cendres on

retrouve des composés minéraux. Les substances macromoléculaires sont majoritaires dans le bois.

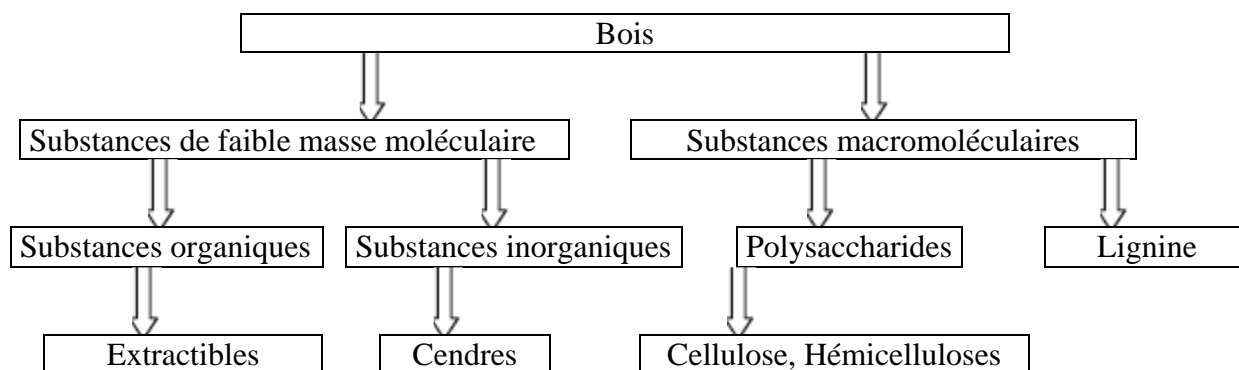


Figure 7 : Classification chimique des composants du bois

La composition chimique d'un résidu ligneux varie selon l'espèce, l'individu, le point de prélèvement dans la plante et l'environnement de croissance.

### I.2.2.2.1 La cellulose

La cellulose est l'élément le plus représenté dans le matériau végétal, environ 40% du bois en est constitué (JODIN, 1994). C'est une substance macromoléculaire constituée de molécules de Bêta-D-glucopyranose. Ainsi, Les chaînes de cellulose sont une succession d'unités de cellobiose (deux unités anhydroglucoses inversées l'une par rapport à l'autre). Le cellobiose (Fig.8) constitue l'unité monomère de la cellulose. Des liaisons hydrogène intramoléculaires se créent également, ce qui empêche toute rotation d'un cellobiose par rapport à un autre. Deux cellobioses peuvent se superposer par création de liaisons hydrogène intermoléculaires (JODIN, 1994), ce qui assure une certaine résistance de la molécule entière.

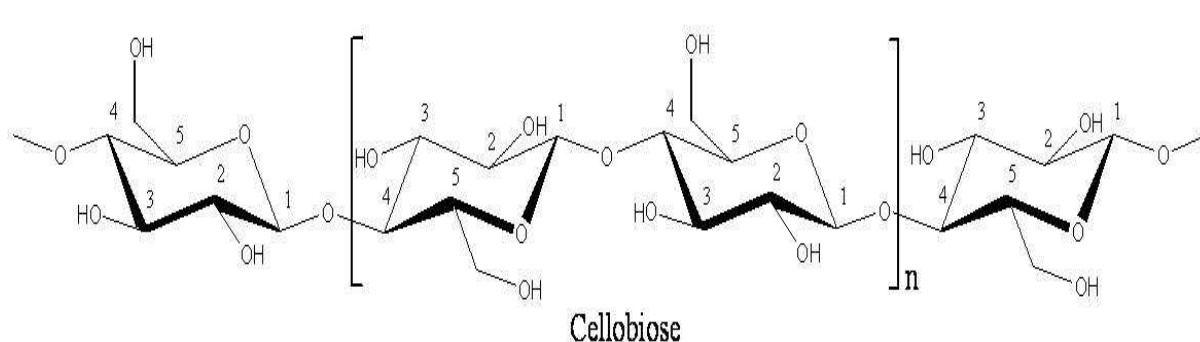


Figure 8 : Représentation chimique de la macromolécule de cellulose (ELAZZOUI, 2006)

### I.2.2.2.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses représentent environ 30% de la matière ligneuse. On peut les séparer de la cellulose en les solubilisant dans de la potasse (KOH). La composition des hémicelluloses varie suivant les essences. Cette hétérogénéité chimique est responsable de



leur caractère amorphe. Les hémicelluloses sont ramifiées, ce qui rend leurs associations difficiles. Elles ont un caractère hydrophile assez marqué. De plus, les hémicelluloses sont des polysaccharides composés de divers sucres (Fig.9).

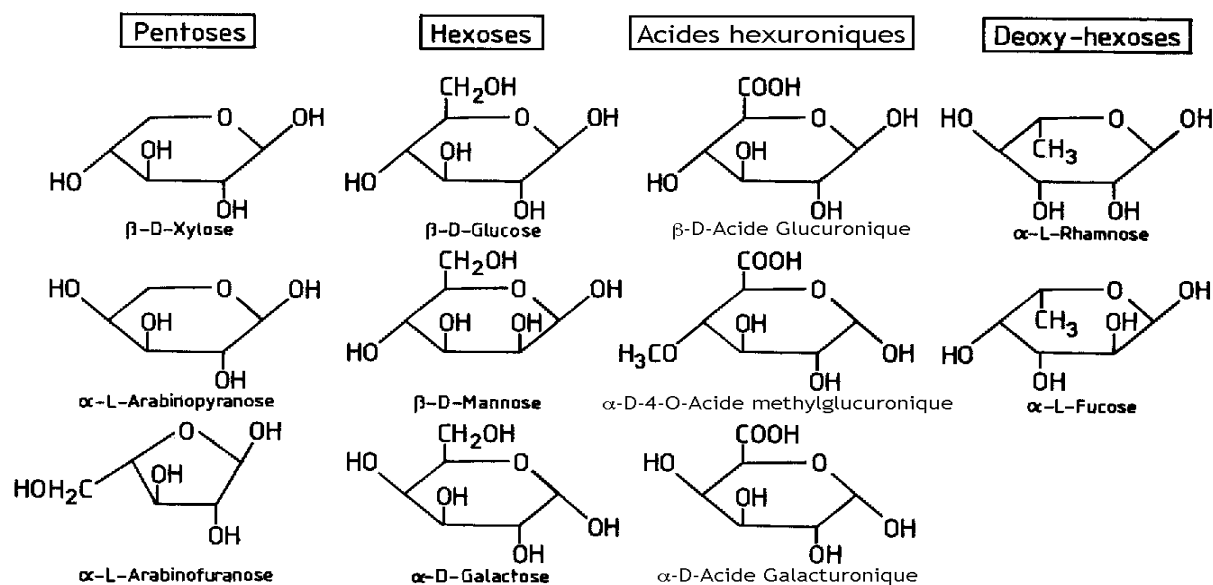


Figure 9 : les principaux polysaccharides constituant les hémicelluloses

### I.2.2.2.3 La lignine

La lignine assure la résistance mécanique du matériau. Elle représente en moyenne 20 à 40% de la matière ligneuse. Elle est majoritairement présente dans la paroi secondaire des cellules en proportion. En concentration, la lamelle moyenne est plus lignifiée. La structure de la lignine est très stable, ce qui est en partie dû à ses cycles benzéniques. La lignine est constituée de trois monomères : l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Fig.10).

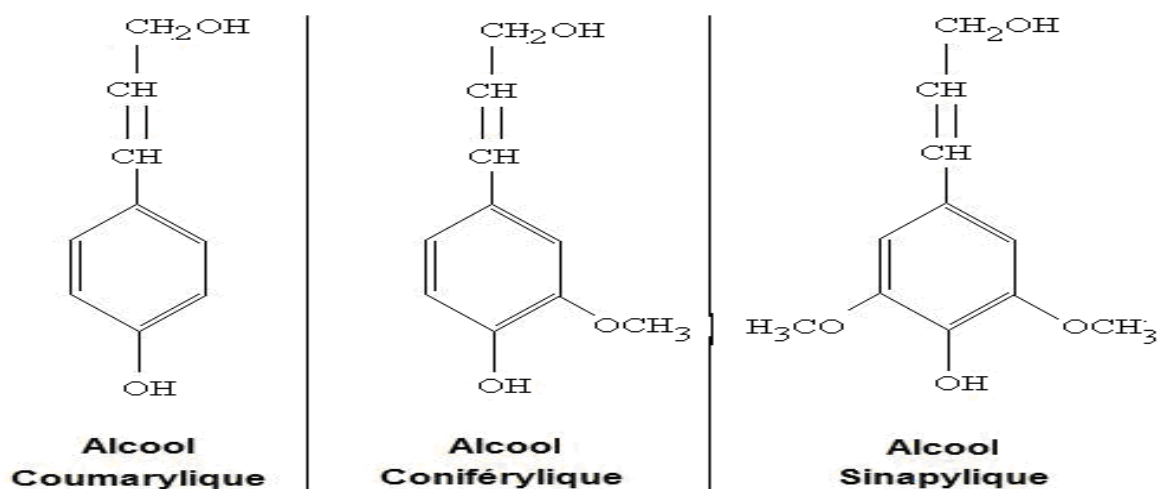


Figure 10 : Structure des alcools constituant la lignine

La lignine n'a pas une structure exacte. Sa structure varie selon son emplacement dans la plante, l'espèce et son âge. La lignine est une molécule hydrophobe. Elle sert de lien entre les molécules de cellulose. Elle assure la cohésion et la capacité de soutien de l'arbre. La lignine imprègne l'ensemble du tissu végétal pour le rendre mécaniquement plus résistant. Elle joue aussi un rôle de protection assuré par la propriété antioxydante de la molécule.

#### **I.2.2.2.4 Les extractibles**

Les extractibles sont déposés dans la paroi de la cellule pendant la formation du bois parfait et n'entrent pas dans la formation de la structure morphologique de la paroi cellulaire. Ils sont facilement éliminés par des solvants naturels et ne contribuent pas aux propriétés mécaniques du bois. Les extractibles sont essentiellement constitués des résines, des gommes, des huiles essentielles, des alcalis organiques ou alcaloïdes (nicotine), du latex et des mucilages. Ces substances, de masse molaire inférieure à 3000 g/mol, sont à l'origine des couleurs, des odeurs et des résistances face aux agresseurs biologiques ([www.snv.jussieu.fr](http://www.snv.jussieu.fr), 2012).

#### **I.2.2.2.5 Les composés minéraux (les cendres)**

Les cendres résultent de l'oxydation des éléments minéraux contenus initialement dans le bois. L'analyse des cendres révèle l'existence de substances minérales puisées dans le sol par la plante. A l'état de combinaisons, ces substances n'apparaissent qu'en faibles quantités (pourcentage généralement inférieur à 2%). Ce sont principalement : le soufre, le phosphore, le chlore, le silicium, le potassium, le calcium, le magnésium, le fer et le sodium. D'autres ne se trouvent dans le bois qu'exceptionnellement comme l'aluminium, le zinc, le bore.

#### **I.2.2.3 Propriétés physiques**

Les propriétés physiques les plus étudiées dans les résidus ligneux sont : la densité réelle (comprise entre 1,40 et 1,50), le volume moyen des pores (déterminé à travers le volume des pores en pourcentage d'un bois parfaitement anhydre), la couleur et le grain du bois, l'homogénéité, le taux de cristallinité déterminé par diffractométrie des rayons X.

#### **I.2.2.4 Groupements de surface**

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer l'organisation structurale des résidus ligneux. A titre illustratif, le tableau I présente les bandes IRTF caractéristiques de quelques essences végétales.

Tableau I : Bandes IRTF (FTIR) caractéristiques de quelques essences végétales

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )			Attribution des bandes
Chêne (LETELIER, 2012)	Okoumé (SAFOU., 2005)	Bois (KURO et al., 1988)	
3355	3418	3300	O-H lié (cisaillement) : Polysaccharides.
2900	2901	2900	C-H (élongation symétrique) : Polysaccharides.
1737	1734	1740	Groupes esters C=O (élongation symétrique) : Xylanes acétylés.
1605	1593	1600	C=C cycle aromatique (élongation symétrique) : Lignine, tanins.
1510	1507	1505	C=C cycle aromatique (élongation symétrique) : Lignine, tanins.
1455	1465	1460	C-H de groupes méthyles et méthylènes (élongation asymétriques) : lignine, polysaccharides
1425	1420	1425	Déformation dans le plan de groupes C-H et vibration aromatique : lignine, polysaccharides
1371	1374	1370	Déformation dans le plan de groupes C-H <sub>2</sub> : Polysaccharides
1318	1320	1325	Vibration C aromatique-O des unités syringyles et déformation dans le plan de groupes CH <sub>2</sub> : lignine, polysaccharides.
1230	1240	1230- 1240	Déformation des groupes acétyles (Xylanes) et vibrations des unités syringyles : lignine, polysaccharides.
1163	1162	1160	Vibration C-O-C des hémicelluloses et de la cellulose (élongation asymétrique) : polysaccharides
-	1125	-	Vibration O-H de la cellulose et des hémicelluloses : polysaccharides
1110	1113	1110	Vibration C-O de la cellulose et des hémicelluloses : polysaccharides
1036	1033	1050	Vibration des liaisons glycosiques : polysaccharides
898	896	895	Vibration cycle aromatique trisubstitués : lignines conifères
806	802	810	Groupe C-OH, Vibration de déformation dans le plan : Cellulose
-	662	680	O-H lié (cisaillement): Polysaccharides.

### I.3 LA PYROLYSE DU BOIS

Les principales voies de conversion thermochimique de la biomasse sont : la combustion, la liquéfaction, la gazéification et la pyrolyse. La combustion est une réaction chimique d'oxydation qui se produit dans l'air ou dans un milieu riche en oxygène (MOLLE, 1982). C'est une réaction rapide, complexe et exothermique. La liquéfaction du bois est un procédé de conversion ayant pour but de produire des liquides à haut pouvoir calorifique susceptibles d'être utilisés en tant que carburant (ANWAR, 2007). La gazéification est une réaction thermochimique qui consiste en la transformation d'un combustible solide en un combustible gazeux (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ...). C'est une réaction endothermique qui se déroule dans un domaine de température comprise entre 800 et 1000°C. La pyrolyse est une décomposition thermique de la matière en l'absence d'oxygène ou encore sous vide.

Le tableau II présente les différents procédés de valorisations énergétiques de la biomasse par voie thermique (DEGLISE, 1982)

Tableau II : Procédés de valorisations énergétiques du bois par voie thermique

Procédés	Réaction	Produits	Energie disponible	Rendement
Combustion	Oxydation totale	- Gaz	14,0 à 16,7 kJ/m <sup>3</sup>	65 %
Pyrolyse	Lente T ≤ 600°C	- Huiles - Gaz - Charbon	23,0 kJ/m <sup>3</sup> 15,0 kJ/m <sup>3</sup> 19,0 à 31,0 kJ/g	45 %
	Rapide T ≥ 800°C	- Gaz	18,0 kJ/m <sup>3</sup>	75 %
Gazéification	Oxydation partielle	- Gaz	7,0 à 15,0 kJ/m <sup>3</sup>	50 – 60 %
Liquéfaction	Réduction	- Huiles	27,0 à 40,0 kJ/m <sup>3</sup>	75 %

### I.3.1 Les différentes phases de la pyrolyse du bois

La pyrolyse du bois conduit à trois phases (ANWAR, 2007) :

- une phase solide composée de charbon de bois : C'est un produit très riche en carbone et renfermant aussi la matière minérale du bois.
- une phase gazeuse constituée essentiellement de vapeur d'eau, d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone.
- une phase aqueuse qui donne lieu à une partie aqueuse riche en solvant et une partie organique ou goudron riche en phénols et en molécules à masse molaire élevée.

Ainsi, la pyrolyse du bois peut avoir trois objectifs : la production du charbon de bois, la production des gaz ou la valorisation des produits chimiques contenus dans les pyroligneux (composés organiques condensables). Le rendement de la pyrolyse dépend donc de l'espèce de bois mais surtout du mode de pyrolyse choisi. On distingue deux types de pyrolyse :

- la pyrolyse lente dans laquelle le rendement en charbon de bois est très important. Elle se déroule à basse température et avec une vitesse de chauffe faible. On obtient aussi des quantités non négligeables en phase gazeuse et liquide. La carbonisation et la distillation sont donc des procédés à priori identiques. Le but de la carbonisation du bois est de produire le charbon de bonne qualité tandis que la distillation de ce bois vise la meilleure extraction des espèces gazeuses.
- la pyrolyse rapide du bois est un procédé qui consiste à chauffer de fines particules de bois à grande vitesse de chauffe et à haute température (au-delà de 1000°C). Les résultats sont très différents de ceux de la pyrolyse lente.

### I.3.2 Modes et étapes de la carbonisation (pyrolyse lente)

On distingue trois modes opératoires de carbonisation :

**La carbonisation par combustion partielle** : l'énergie nécessaire à la carbonisation est fournie par la combustion d'une partie de la charge. Les pyrolyseurs et les gaz ne sont pas récupérés.

**La carbonisation par chauffage externe** : l'énergie nécessaire est fournie à la charge par une source d'énergie extérieure par l'intermédiaire d'une surface d'échange. Le four est hermétiquement clos. Ce procédé permet de récupérer les gaz.

**La carbonisation par contact de gaz chauds** : l'énergie nécessaire à la carbonisation est fournie par des gaz chauds provenant d'une source externe et mis en contact direct avec la charge. La source externe est alimentée avec les gaz de pyrolyse.

Dans le cas du bois, la carbonisation dépend du taux d'humidité et consiste essentiellement en la dégradation des trois polymères végétaux : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. On peut donc suivre ce processus par quatre grandes étapes : le séchage du bois (de 20 à 200°C), la décomposition des hémicelluloses, la désagrégation de la cellulose et la dégradation de la lignine.

Les nombreux travaux s'accordent sur les intervalles de températures de dégradation des constituants de la fibre végétale notamment de la cellulose (BERLIOZ, 2007 ; WIELAGE et *al.*, 1999 ; NADA et HASSAN, 2000 ; PIZZI, 1991), la lignine (NADZI et *al.*, 2007 ; SZABO et *al.*, 1996 ; ROWELL, 1975) et les hémicelluloses (ROWELL, 1995 ; WONG et *al.*, 1997 ; MEDEIROS et *al.*, 2008) etc.

Pour la cellulose cet intervalle va de 300 à 420 °C tandis que les hémicelluloses se dégraderaient entre 250 et 320 °C. De plus la liaison glycosidique de la cellulose se rompt à la température de 200°C.

En ce qui concerne la lignine, ces travaux n'arrivent pas à s'accorder sur sa température de dégradation sans doute à cause de la complexité de sa structure chimique. Pour certains auteurs, elle se décomposerait vers 200°C et au-delà de 400°C tandis que d'autres proposent une large gamme de température allant de 160°C à 900°C.

### **I.3.3 Facteurs qui régissent la carbonisation**

La carbonisation est régie par des facteurs externes (température finale, vitesse de chauffe, temps de résidence) et d'autres qui dépendent uniquement de la nature de la matière première (taille des particules, décomposition thermique des constituants chimiques, traitement préalable de la matière première). La température finale conditionne les propriétés physico-chimiques des produits obtenus. Il est nécessaire de bien la contrôler pour obtenir un charbon aux caractéristiques désirées. Les différents stades de carbonisation et les produits

obtenus au cours des diverses réactions varient selon qu'on effectue une pyrolyse lente ou une pyrolyse rapide. Au cours de la carbonisation (pyrolyse lente), les composés ont le temps de se former puis de réagir les uns sur les autres.

## I.4 GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS

Le charbon actif est une matière carbonée dont la structure poreuse a été développée grâce à un procédé d'oxydation contrôlée appelé activation. Les pores développent une immense surface capable d'attirer des molécules en phase liquide ou gazeuse, selon le phénomène de l'adsorption (AVOM, 2004). Le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC, 1989) désigne par charbon actif, tout produit carboné, non dangereux, possédant une structure poreuse développée et par conséquent une grande surface interne.

### I.4.1 Préparation des charbons actifs

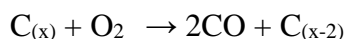
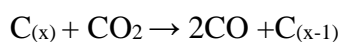
Toutes les matières carbonées d'origine végétale, minérale et animale peuvent être utilisées pour la préparation de charbon actif. Aujourd'hui seulement quatre d'entre elles sont utilisées industriellement, en fonction de leur coût, de leur disponibilité quantitative et de leur tenue mécanique : la coque de noix de coco, le bois, la tourbe et la houille. Des études (AVOM, 1982) ont montré que les charbons actifs pouvaient également être préparés industriellement à partir des rafles de régime de noix de palmes.

On distingue deux modes d'élaboration des charbons actifs : l'activation physique et l'activation chimique. L'activation consiste à enlever les composés volatiles qui bouchent les pores, apparus au cours de la carbonisation afin que ces pores soient au maximum accessibles. Elle a pour but d'augmenter le nombre de pores (porosité) du charbon.

#### I.4.1.1 L'activation physique

Dans ce procédé, la matière première est d'abord carbonisée puis activée sous atmosphère contrôlée entre 800 et 1000°C en présence de dioxyde de carbone, de flux de vapeur d'eau ou d'air appauvri en dioxygène (DEGLISE, 1982 ; DEGLISE et MAGNE, 1983 ; BRIANE *et al.*, 1985 ; TANCREDI *et al.*, 1996 ; ALCANIZ MONGE *et al.*, 1997).

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Ces réactions sont généralement endothermiques et l'activation serait une oxydation des hydrocarbures restant dans la matière après l'étape de carbonisation. Le procédé a un

faible rendement global (10 à 15%) mais modifie très peu la structure initiale de la matière première.

#### I.4.1.2 L'activation chimique

L'activation chimique s'effectue à l'aide d'un agent chimique qui favorise la déshydratation et la réorganisation structurale à des températures plus faibles. La matière première est broyée et imprégnée de produits chimiques afin de permettre une imprégnation la plus complète possible. Puis on procède à la carbonisation sous atmosphère contrôlée ou non entre 400 et 900°C. Après refroidissement, le charbon obtenu est lavé pour éliminer l'agent chimique et séché. La carbonisation et l'activation sont concentrées en une seule étape.

Les principaux agents activants souvent utilisés sont :

- des acides inorganiques :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (VILLENEUVE et VERGNET, 1984 ; GOMEZ SERRANO et *al.*, 1996),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (KANURY, 1972 ; FENGEL, 1983 ; TENG et *al.*, 1998),  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  (BODOEV et *al.*, 1998)
- des hydroxydes de métaux alcalins :  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  (SHAFIZADEH, 1968 ; CONNOR et SALAZAR, 1988 ; QIAO et *al.*, 1997 ; OTOWA et *al.*, 1997)
- des halogénures :  $\text{ZnCl}_2$  (GUZEL, 1999),  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$
- des carbonates:  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (DENG et *al.*, 1997),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Le rôle de l'adjuvant chimique est d'empêcher la formation des goudrons qui obturent les pores. Le rendement final est supérieur (40%) à celui du procédé physique mais ce procédé chimique modifie la structure initiale de la matière première. Les principaux paramètres de l'imprégnation de l'agent activant sont : la concentration, la durée et le taux d'imprégnation.

#### I.4.2 Types de charbons actifs

La microstructure des charbons actifs est la suivante (Fig. 11) et au microscope électronique, la structure d'un charbon actif à base de noix de coco est celle de la figure 12.

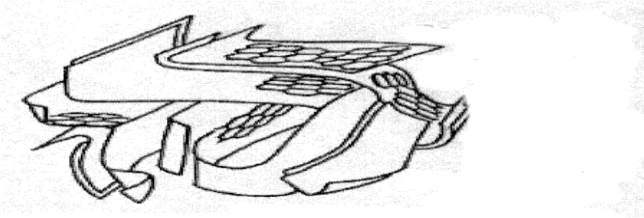


Figure 11 : Représentation de la microstructure des charbons actifs (STOECKLI, 1990)

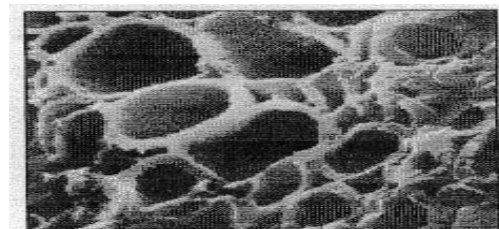


Figure 12 : Structure au M.E d'un C.A à base de noix de coco

La diversité des applications

correspond à la diversité des charbons actifs. Le charbon actif est disponible sous différentes formes : en poudre, en grain, extrudés et en tissus.

#### **I.4.2.1 Les charbons actifs en poudre (CAP)**

Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ . Ce charbon est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides. Le CAP est introduit directement sous forme de suspension dans l'effluent à traiter. L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible. Comme inconvénient : son utilisation en continu et à des taux importants ( $> 20 \text{ g.m}^{-3}$ ) peut entraîner des coûts d'exploitation élevés. De plus, dans le cas du traitement des eaux, le charbon actif en poudre est éliminé dans les décanteurs avec le floc et les autres matières en suspension. Il ne peut pas être récupéré et réutilisé après régénération, on parle de traitement en charbon perdu.

#### **I.4.2.2 Les charbons actifs en grain (CAG)**

Le charbon actif en grain est formé de particules de 0,5 à 10 mm. Les propriétés adsorbantes de ces charbons sont mises à profit aussi bien pour des applications en phase liquide qu'en phase gazeuse. Les charbons actifs en grains permettent d'éviter les problèmes inhérents à la récupération et la formation de fines particules d'adsorbants.

#### **I.4.2.3 Les charbons actifs extrudés (CAE)**

Le charbon actif extrudé est fabriqué différemment des charbons actifs en grain ou en poudre. La matière première carbonée est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5 mm de diamètre jusqu'à 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés à 900°C dans un four rotatif puis activés sous flux gazeux. Ces matériaux sont surtout employés pour les applications en phase gazeuse. Le charbon actif extrudé ou bloc de charbon actif n'a pas de passage préférentiel comme avec la poudre. L'eau est totalement traitée.

#### **I.4.2.4 Les charbons actifs en tissu (CAT)**

Les charbons actifs en tissu sont des adsorbants qui présentent un potentiel intéressant pour l'élimination de polluants en phase aqueuse et gazeuse. L'un des avantages des fibres de carbone activé par rapport aux grains de charbon actif est l'accès direct des molécules adsorbables aux micropores exposés ouvertement sur leur surface. La mise en œuvre de ce matériau sous forme de tissu permet d'utiliser sa conductibilité pour une désorption par effet Joule. La mise sous tension du tissu génère un courant électrique qui chauffe les toiles de



charbon actif. La désorption se fait sous flux d'air ou de gaz inerte suivant la nature du composé à désorber. Les fibres de carbone activé sont réalisées à partir de précurseurs fibreux naturels (coton, cellulose) ou synthétiques (polyacrylonitrile, polyacrylamide). Les limites d'utilisation des CAT se situent au niveau des risques de déchirement pour des débits de fluide élevés.

Il faut toutefois signaler que les charbons actifs ne sont pas les seules substances poreuses propices à l'adsorption. On peut citer les argiles et les zéolithes. Les premières ont une structure feuilletée capable de piéger des éléments en solution, mais elles développent une surface interne médiocre. Les secondes sont des minéraux dont la structure cristallographique présente des pores réguliers et de faible diamètre. De ce fait, elles ne sont adaptées qu'à quelques applications bien définies. De plus leur surface interne est plus faible que celle des charbons actifs (AVOM, 2004).

### **I.4.3 Caractéristiques chimiques des charbons actifs.**

L'analyse chimique élémentaire d'un charbon actif varie selon l'échantillon. Les principaux éléments chimiques qu'on y retrouve sont : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote.

#### **I.4.3.1 Nature chimique de la surface d'un charbon actif**

Les propriétés acido-basiques de la surface d'un charbon actif sont très importantes et semblent prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. En effet, l'adsorption dans les solutions aqueuses étant un phénomène de surface, les anions seront plus favorables aux charbons actifs dont la chimie de surface est plus basique (BOEHM, 1994) alors que les cations seront favorisés par les charbons actifs dont la chimie de surface est plus acide (VOLL et BOEHM, 1971 ; KHUR et *al.*, 1997). La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des cristallites de charbon.

Les techniques d'analyses des groupements de surface sont nombreuses. Nous avons entre autres le dosage acido-basique et la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements et permet d'accéder à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés ([www.biophyresearch.com](http://www.biophyresearch.com), 2012). A titre illustratif, Le tableau III présente les bandes IRTF caractéristiques du charbon actif.

Tableau III : Attribution des bandes des spectres IRTF du charbon actif (ANWAR, 2007)

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3300-3680	Fréquence de vibrations des groupements O-H des fonctions alcool libre et lié
2850-2920	Fréquence de vibration des groupements Csp <sup>3</sup> -H et Csp <sup>2</sup> -H
2360	Fréquence de vibration des groupements C=C
1710-1730	Fréquence de vibration des groupements C=O
1210-1230	Fréquence de vibration des groupements C-O
1100-1250	Zone correspondante aux fréquences d'élongation C-C (alcène, aliphatique et aromatique)
1030	Fréquence de vibration des groupements C-O-C

#### I.4.3.2 Propriétés chimiques d'un charbon actif

Les principales propriétés chimiques du charbon sont : l'indice de matières volatiles (MV) perte de masse exprimée en pourcentage obtenue après pyrolyse du charbon abstraction faite de la perte de masse due à l'évaporation de l'eau d'humidité ; le taux de cendres (C) résidu obtenu après combustion du charbon ; le taux d'humidité (H) teneur en eau d'un échantillon de charbon et le taux de carbone fixe (Cf) lié aux valeurs de MV, C et H. Le point de charge nulle (PCN) est aussi une propriété chimique du charbon actif.

#### I.4.4 Caractéristiques physiques des charbons actifs

Les propriétés physiques les plus étudiées des charbons actifs sont : la surface spécifique et la porosité. Elles sont généralement déterminées par des méthodes d'adsorption. Ces deux paramètres sont intimement liés dans la mesure où, plus un charbon est activé, plus il développe une surface spécifique importante et plus sa capacité d'adsorption liée à la porosité est élevée.

Pour atteindre ces deux paramètres (surface spécifique et porosité), on peut utiliser des méthodes liées à l'adsorption en phase gazeuse ou en phase liquide.

##### I.4.4.1 Type d'adsorption

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

*L'adsorption physique ou physisorption* met en jeu des liaisons faibles (de l'ordre de 20 kJ/mol, de type forces électrostatiques dites de Van der Waals). La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. L'énergie libérée lorsqu'une molécule est physisorbée est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de condensation. Cette faible énergie peut être absorbée par le réseau sous forme de vibrations et dissipée sous forme d'agitation thermique. En rebondissant, les molécules perdent leur énergie et sont finalement adsorbées sur la surface suivant un processus dit d'installation.

*L'adsorption chimique ou chimisorption* met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. L'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes (plus de 100 kJ/mol). La chimisorption est généralement irréversible et produit une modification des molécules adsorbées. Ces molécules ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Ainsi, les molécules (ou les atomes) adhèrent à la surface en formant une liaison chimique et tendent à se loger dans des sites pour lesquels le nombre de coordination avec le substrat est maximum. L'enthalpie de chimisorption est beaucoup plus grande que celle de physisorption.

#### **I.4.4.2 Isothermes d'adsorption**

L'étude cinétique de l'adsorption décrit et interprète l'évolution, dans des conditions données, de la masse, du volume, ou du nombre de moles de molécules chimiques adsorbées en fonction de celle du solide mis en mélange. Ces tests ont lieu à température constante et les données expérimentales obtenues sont présentées sous la forme d'un graphique appelé isotherme d'adsorption. Le traitement des données est fait à partir d'un certain nombre de modèles suivant que l'adsorption a lieu en phase gazeuse ou en solution.

##### **I.4.4.2.1 Adsorption en phase gazeuse**

L'étude des isothermes d'adsorption (physisorption) d'un gaz sur un solide est l'une des méthodes de caractérisation de la porosité et de la surface spécifique du solide. Les modèles mathématiques sur lesquels s'appuie le traitement des données cinétiques sont les modèles B.E.T (BRUNAUER et *al.* 1938) et de Langmuir (cf. sous-paragraphe I.4.4.2.2) respectivement pour l'adsorption de multicouches et d'une monocouche. On peut classer les isothermes d'adsorption des vapeurs en cinq types d'après la classification de BRUNAUER et *al* (Fig.13).

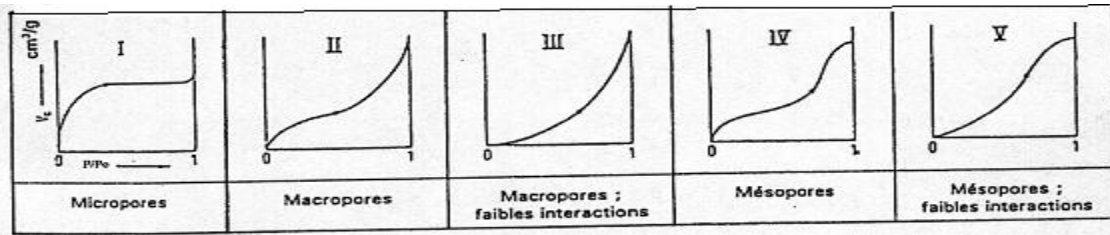


Figure 13 : classification des isothermes d'adsorption en phase vapeur par BRUNAUER et *al.*

Les types II et III concernent des adsorptions où le nombre de couches de molécules adsorbées n'est pas limité. Les types IV et V représentent une adsorption multicouche avec condensation capillaire dans les pores de l'adsorbant. Pour que ce phénomène de capillarité existe, il faut que l'isotherme présente une hystérésis au cours d'un cycle d'adsorption-désorption. L'hystérésis peut aussi expliquer la présence de mésopores. Le type I ne s'observe qu'avec des adsorbants microporeux où l'adsorption semble limitée à une ou deux couches. Ceci est une conséquence de l'encombrement stérique des molécules adsorbées.

L'équation de B.E.T. est :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{CX}{(1-X)(1-X+CX)} \quad \text{[I]}$$

Avec  $V$  : volume de gaz adsorbé à l'équilibre ;  $V_m$  : volume nécessaire pour la saturation d'une monocouche ;  $X = P/P_0$  : pression relative du gaz où  $P$  est la pression du gaz et  $P_0$  la pression de vapeur saturante ;  $C$  : constante du système d'adsorption. En écrivant l'équation [I] sous la forme linéaire :

$$\frac{X}{V(1-X)} = \left(\frac{C-1}{V_m C}\right)X + \frac{1}{V_m C} \quad \text{[II]}$$

On déduit de la courbe [II], la valeur de  $V_m$

$$\frac{X}{V(1-X)} = f(X) \quad \text{[III]}$$

Ensuite, on peut déduire la surface spécifique ( $S$ ) à partir de cette valeur de  $V_m$ . La relation B.E.T. est vérifiée aux faibles pressions relatives :  $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$ .

Pour l'étude de la porosité, on détermine en général le volume moyen des pores et la distribution de la taille des pores par exploitation des isothermes d'adsorption des gaz en utilisant la méthode  $t$  (DE BOER et *al.*, 1964), la méthode de DUBININ (DUBININ, 1966), ou la méthode BJH (GILLES et *al.*, 1960).

#### I.4.4.2.2 Adsorption en phase liquide

L'adsorption en solution peut également être utilisée pour la détermination de la surface spécifique et de la porosité. A cet effet, on suit l'évolution de la masse, du volume ou

du nombre de moles adsorbé, à l'équilibre adsorbant-adsorbé, en fonction de la concentration en soluté à cet équilibre. Cette étude, menée à température constante, permet de tracer l'isotherme d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption en phase liquide montrent une diversité de forme plus grande que celles de l'adsorption en phase vapeur. On peut les regrouper en quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) (GILES et *al.*, 1960) (Fig.14).

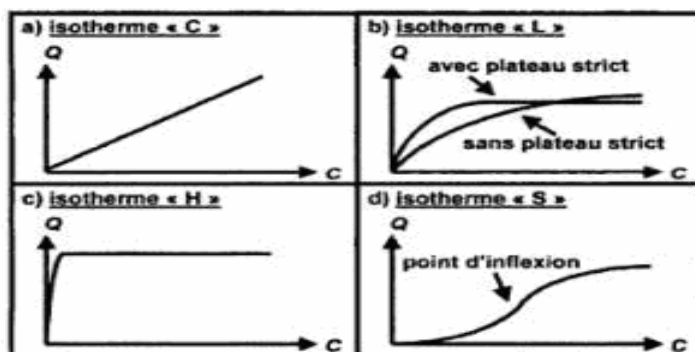


Figure 14 : Les quatre principaux types d'isothermes d'après GILES et *al.* (1960).

La classe (S) est constituée des isothermes présentant, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules ; ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals en se regroupant en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

La classe (L) est caractérisée par des isothermes présentant, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas. Le sens de la concavité traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

La classe (H) ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations, l'adsorption est totale. La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface sont très fortes.

La classe (C) est caractérisée par des isothermes ayant une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont

capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (BELMOUDEN, 2000).

Les modèles mathématiques les plus utilisés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

#### *Modèle de LANGMUIR*

Ce modèle suppose la formation d'une couche monomoléculaire à la surface de l'adsorbant (LANGMUIR, 1915). L'équation de Langmuir relative à l'adsorption a pour expression :

$$Q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{[IV]}$$

Avec  $Q_e$  : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mole /g) ;  $Q_0$  : quantité de soluté nécessaire pour recouvrir la surface totale de l'adsorbant par une monocouche de molécules adsorbées (mole/g) ;  $K_L$  : constante caractéristique du couple adsorbant - adsorbat dans l'équation de Langmuir (l/mole) ;  $C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat en solution (mole / l).

La linéarisation de l'équation [IV] par le passage aux inverses donne la relation V

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} C_e + \frac{1}{Q_0 K_L} \quad \text{[V]}$$

La droite obtenue en portant  $C_e/Q_e$  en fonction de  $C_e$  est de pente  $1/Q_0$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_0 K_L$ . Elle permet la détermination des paramètres  $Q_0$  et  $K_L$ . A partir de la valeur de  $Q_0$ , on peut déterminer la surface spécifique.

#### *Modèle de FREUNDLICH*

L'équation empirique de FREUNDLICH (FREUNDLICH, 1906 ; WEBER, 1972), basée sur l'hypothèse qu'une couche monomoléculaire est adsorbée, est donnée par la relation VI.

$$Q_e = K_F (C_e)^n \quad \text{[VI]}$$

Avec  $Q_e$  : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg /g) ;  $K_F$  : constante caractéristique du couple adsorbant-adsorbat dans l'équation de FREUNDLICH ;  $C_e$  : concentration d'adsorbat en solution à l'équilibre par unité de masse de solide ( $\text{mg.l}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ).

Cette relation mise sous la forme linéaire :

$$\text{Ln}Q_e = \text{Ln}K_F + n\text{Ln}C_e \quad \text{[VII]}$$

est l'équation de la droite  $\text{Ln}Q_e$  en fonction de  $\text{Ln}C_e$ , de pente  $n$  et d'ordonnée à l'origine  $\text{Ln}K_F$ . Le tracé de cette droite permet de déterminer les valeurs de  $K_F$  et  $n$  et de déduire l'échantillon qui a une plus grande capacité maximale d'adsorption. La constante ( $n$ ) est une

indication sur l'amplitude et la diversité des énergies liées à un type particulier d'adsorption alors que ( $K_F$ ) indique la capacité d'adsorption. Plus la valeur de  $K_F$  est élevée, plus grande est l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat.

### I.4.4.3 La surface spécifique

La surface spécifique est l'étendue de surface accessible par unité de masse de charbon, elle s'exprime en  $m^2/g$ . Pour les charbons actifs, elle varie entre 400 et 2500  $m^2/g$ . Il est important de bien différencier l'adsorption due à la microporosité (surface interne) de celle obtenue sur la surface externe (Fig.15). La surface externe est non microporeuse et comprend les mésopores, les macropores et la surface des feuillets aromatiques. Il est intéressant de comparer la valeur de la surface spécifique BET à celle de l'aire externe. En effet, une adsorption multicouche peut se produire sur la surface externe du matériau poreux. En général, la surface externe varie entre 10 et 200  $m^2.g^{-1}$  pour un charbon actif (www. Le carbone.com, 2012)

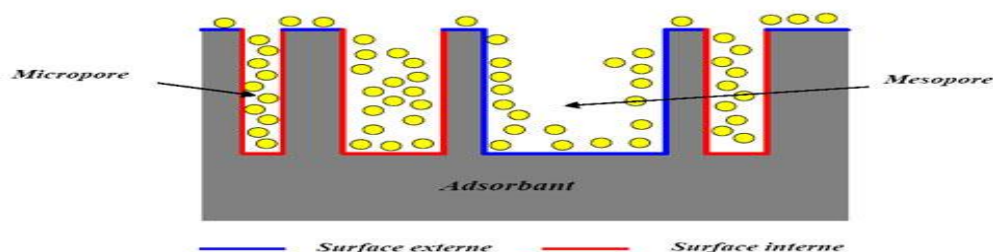


Figure 15: Représentation schématique de la surface externe et interne d'un matériau poreux.

### I.4.4.4 La porosité

Les paramètres qui permettent de déterminer la porosité d'un charbon actif sont entre autres : le volume poreux et la taille des pores. Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore est une cavité plus profonde que large qui existe dans un grain de matière. L'étendue de l'interface existant entre un solide poreux et une phase fluide doit tenir compte de l'aire latérale de tous les pores appelée surface interne par opposition à la surface externe qui est l'enveloppe des particules. Ce volume poreux est caractéristique de la porosité ouverte.

Les pores sont classés selon leurs tailles en trois catégories principales (IUPAC, 1972) :

- les micropores, de taille inférieure à 2 nm ;
- les mésopores, de taille comprise entre 2 et 50 nm ;

- les macropores, de taille supérieure à 50 nm.

Cette classification montre que le pore peut être décrit par sa largeur (pour les pores en forme de fente) ou par son diamètre lorsque le pore est cylindrique.

Les pores peuvent aussi être classés selon le volume qu'ils occupent (IUPAC, 1972) :

- les micropores, de volume compris entre 0,2 et 0,6 mL/g ;
- les mésopores, de volume compris entre 0,2 et 0,7 mL/g ;
- les macropores, de volume compris entre 0,2 et 0,8 mL/g.

Les micropores sont classés en ultramicropores (largeur < 0,5 nm) et en supermicropores (largeur comprise entre 1,0 et 2,0 nm). Les micropores, constituant 95 % de l'aire totale du charbon, jouent le rôle prépondérant dans l'adsorption.

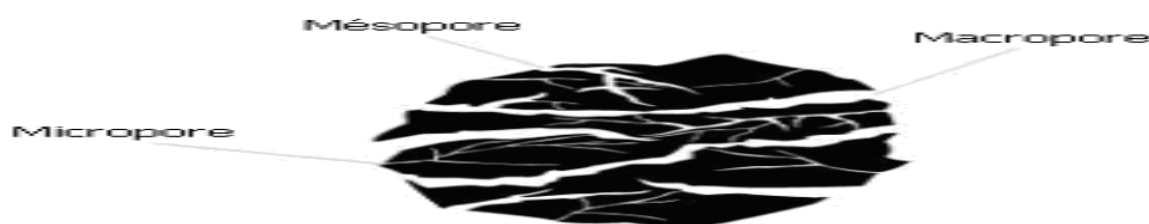


Figure 16 : Représentation schématisée d'un grain poreux de charbon actif

#### I.4.4.5 Caractéristiques de quelques charbons actifs commerciaux

Le tableau IV présente quelques caractéristiques de charbons actifs commerciaux (BAUDOU *et al.*, 2001).

Tableau IV : Caractéristiques et modes de fabrication de quelques charbons actifs.

Références	Origine	Activation	Granulométrie (mm <sup>3</sup> )	Densité Apparente (kg.m <sup>3</sup> )	Indice d'iode (mg.g <sup>-1</sup> )
A	Houille	Physique	0,55 – 0,65	430	1050
B	Houille	Physique	0,4 – 1,7	546	1040
C	Bois	Chimique		380	923
D	Noix de coco	Physique	0,59	500	1300
E	Bois	Physique	-	-	770
F	Houille	Physique	0,9 – 1,1	500	1250
G	Bois	Physique	1,25 – 3,15	230	850
H	Tourbe	Physique	0,69	360	1000
I	Bitume	Physique	0,69 – 1, 0	480	-

## I.5 APPLICATION DES CHARBONS ACTIFS AU TRAITEMENT DES EAUX

Les propriétés adsorbantes du charbon de bois sont connues depuis l'Antiquité. Le charbon de bois est introduit au 13<sup>e</sup> siècle dans le procédé de purification du sucre, après avoir été utilisé pendant longtemps uniquement pour filtrer l'eau. Au 18<sup>e</sup> siècle, on découvre qu'il peut également éliminer les odeurs des gaz et décolorer les liquides. En particulier, en 1777, l'adsorption de particules gazeuses par un charbon de bois fraîchement calciné est mise



en évidence (COURTY, 1952). De plus, le charbon de bois a toujours été utilisé comme combustible de premier choix dans la société traditionnelle. Ce charbon a connu depuis le 19<sup>e</sup> siècle un déclin d'exploitation au profit de nouvelles sources d'énergies (pétrole, énergie nucléaire). Les catastrophes nucléaires et la rareté des ressources pétrolières font que le charbon de bois devienne actuellement, en plus d'être un combustible domestique, un produit convoité et mis en œuvre dans les industries chimique, métallurgique et électrométallurgique, en particulier pour ses propriétés réductrices, adsorbantes et déshydratantes. Parmi les charbons, une attention spéciale est portée sur les charbons actifs, adsorbants carbonés fortement poreux, hydrophobes et apolaires très sollicités dans l'industrie. Le coût des matériaux associé à celui de la mise au point du procédé et de la production justifie un prix de vente élevé du charbon actif : 4 à 13 fois supérieur à celui du charbon de bois combustible (AVOM, 2004).

Les industriels et les chercheurs se sont donc tournés vers les résidus de l'activité forestière pour la préparation des charbons actifs. Ces déchets ont l'avantage d'être abondants et disponibles en qualité et en quantité à l'instar des résidus de DIBETOU, de l'IROKO et de MOABI pour le cas du Cameroun.

Actuellement, on observe une progression constante de la consommation mondiale de charbon actif par l'industrie car on assiste à un durcissement des normes environnementales en matière de rejet suite à la prise en conscience des questions de développement durable et de respect de la planète. On estime que la consommation des charbons actifs commerciaux dans le monde est d'environ 400 kilotonnes par an (DERBYSHIRE et *al.*, 2001). L'utilisation en phase liquide représente 82 % de la consommation totale.

### **I.5.1 Les normes de l'eau potable**

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 1971 ; OMS, 1977) a fixé un certain nombre de normes de l'eau potable soumises à une évaluation continue. Il s'agit principalement de normes microbiologiques, de normes physico-chimiques et de normes relatives aux substances organiques.

Les normes microbiologiques exigent que « Chaque échantillon d'eau doit être exempt de bactéries coliformes fécales, d'autres organismes d'origine fécale, d'organismes pathogènes ou d'organismes parasites. Aucun échantillon ne doit contenir au total plus de 10 bactéries coliformes par 100 ml d'eau. »

Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau potable sont présentées dans les tableaux V et VI.

Tableau V : Recommandations relatives aux caractéristiques physiques et aux substances chimiques ne constituant pas un risque pour la santé (DESJARDINS, 1988)

Caractéristique physique	Limite maximale acceptable	Objectif
Goût	-	Insipide
Odeur	-	Inodore
Ph	6,5 – 8,5	-
Substance chimique	Concentration maximale acceptable (mg/l)	Objectif (mg/l)
Chlorures	250	< 250
Cuivre	1	< 1
Fer	0,3	< 0,05
Manganèse	0,05	< 0,01
Phénols	0,002	< 0,002
Sulfures	0,05	< 0,05
Zinc	5	< 5

Tableau VI : Limites recommandées pour les substances chimiques constituant un risque pour la santé.

Substance chimique	Concentration maximale acceptable (mg/l)	Objectif (mg/l)
Antimoine	-	≤ 0,0002
Argent	0,05	≤ 0,005
Arsenic	0,05	≤ 0,005
Baryum	1	≤ 0,1
Bore	5	≤ 0,01
Cadmium	0,005	≤ 0,001
Chrome	0,05	≤ 0,0002
Cyanure (libre)	0,2	≤ 0,002
Fluorures	-	-
Mercuré	0,001	≤ 0,0002
Nitrate et Nitrites	10	≤ 0,001
Plomb	0,05	≤ 0,001
Sélénium	0,01	≤ 0,002
Sulfate	500	< 150
Uranium	0,02	≤ 0,001

Les normes relatives aux substances organiques concernent surtout des pesticides. Les concentrations maximales sont fixées en fonction des critères de santé (DDT : 0,03mg/l, Lindane : 0,004 mg/l). Mais, lorsque plusieurs pesticides sont présents dans l'eau, la somme de leurs concentrations doit être inférieure à 0,1mg/l.

### I.5.2 Utilisation du charbon actif lors de la production d'une eau potable

Une fois prélevée, l'eau est soumise à plusieurs types de traitements :

- Dégrillage et tamisage : L'eau est d'abord filtrée à travers une grille afin d'arrêter les plus gros déchets, puis elle passe dans des tamis à mailles fines retenant des déchets plus petits.
- Floculation et décantation : Un coagulant est ajouté à l'eau pour rassembler en flocons les déchets encore présents (poussières, particules de terre, etc.). Ces flocons se déposent au fond du bassin de décantation ; 90 % des matières en suspension sont ainsi éliminées.

- Filtration : L'eau traverse un filtre, lit de sable fin et/ou un filtre à charbon actif. La filtration sur sable élimine les matières encore visibles à l'œil nu. Les filtres à charbon actif retiennent les micropolluants, comme les pesticides. Il existe des procédés de filtration encore plus poussés comme la filtration sur membranes.
- Ozonation : L'eau est désinfectée grâce à l'ozone, qui a une action bactéricide et antivirus. Ce gaz, mélangé à l'eau, agit aussi sur les matières organiques en les cassant en morceaux. Il améliore également la couleur et la saveur de l'eau.
- Chloration : Du chlore est ajouté à la sortie de l'usine de production et sur différents points du réseau de distribution afin d'éviter le développement de bactéries et de maintenir la qualité de l'eau tout au long de son parcours dans les canalisations.

Le schéma ci-dessous (Fig.17) présente une vue simplifiée du parcours effectué par l'eau dans une station de potabilisation.



Figure 17 : Station de potabilisation (Source : <http://www.environnement.gouv.fr>)

## I.6 CONCLUSION

L'étude bibliographique nous a permis de caractériser le bois (description anatomique, caractérisation chimique, détermination des propriétés physiques) et de présenter les essences qui font l'objet de notre étude (le DIBETOU, l'IROKO et le MOABI). Par la suite, nous avons exploré la pyrolyse du bois en nous intéressant aux modes opératoires, aux phases et aux facteurs qui ont une influence sur la carbonisation. Nous avons fait une description des méthodes de préparation et de caractérisation des charbons actifs c'est-à-dire les caractérisations physique et chimique. Enfin, nous avons fait une étude sur la contribution du charbon actif dans le traitement des eaux usées, pour cela nous nous sommes appesanti sur les critères de potabilité et les étapes de la production d'une eau potable.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons aux matériels et méthodes utilisés dans notre travail.

**CHAPITRE II :**  
**MATERIELS ET METHODES**

# CHAPITRE II :

## MATERIELS ET METHODES

Le bois est un combustible dont les qualités énergétiques sont influencées par ses propriétés physiques, sa composition chimique et sa morphologie. Ces caractéristiques ont une incidence sur la carbonisation et l'activation. L'analyse des résidus ligneux retenus dans cette étude peut permettre de mieux comprendre et interpréter l'activation chimique. Les propriétés physico-chimiques ont une incidence sur les caractéristiques des charbons actifs. Il est nécessaire de caractériser d'abord la matière première avant d'effectuer la préparation des charbons actifs. De plus, les caractéristiques des charbons obtenus sont liées aux paramètres techniques de carbonisation et d'activation.

Dans ce chapitre nous allons présenter toutes les techniques instrumentales et les protocoles expérimentaux utilisés au cours de ces travaux. On y retrouve les techniques de caractérisation des résidus ligneux retenus et des charbons obtenus avec les appareillages. Ensuite, on note les techniques de carbonisation et d'activation.

### II.1 MATERIELS

#### II.1.1 Matières premières utilisées

Les copeaux utilisés dans cette étude proviennent des déchets de première transformation des bois de l'IROKO (*Milicia excelsa C.C. Berg*), du MOABI (*Baillonella toxisperma Pierre*,) et du DIBETOU (*Lovoa trichilioides Harms*) d'une PME (ETS BOIS EQUATORIAL) de Yaoundé (Cameroun) spécialisée dans la menuiserie et l'ébénisterie. Ils ont été ensuite transformés en sciures passées entre deux tamis de 0,160 mm et 0,40 mm à l'aide d'un broyeur à lame de marque RETSCH SM 100.

#### II.1.2 Produits chimiques utilisés

L'origine et les caractéristiques des produits chimiques utilisés au cours de ce travail sont affichées dans le tableau VII.

Tableau VII : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Dénominations	Densité	Identification ou CAS	M (g/mol)	Pureté (%)	Fournisseurs
Acide acétique	1,05	64 -19-7	60,05	99,5	Aldrich
Acide chlorhydrique	1,19	40030	36,46	37	Chimie +

Acide phosphorique	1,68	7664-38-2	98,00	85	Iperen international
Acide sulfurique	1,84	7664 -93 -9	98,08	95-97	Fluka
Bleu de méthylène	-	34017	319,85 (anhydre)	98,5	Riedel-de-Haën Ag
Chlorite de sodium	-	7758-19-2	90,44	80	Aldrich
Chlorure de sodium	-	31434	58,44	99,8	Riedel-de-Haën Ag
Diiodure	-	03002-652	253,81	99,8	Riedel-de-Haën Ag
Ethanol	0,79	64-17-5	46,07	99,8	Fluka
Iodure de potassium	-	26846-292	166,01	99,8	Prolabo
Potasse	-	28042-72	56,10	86	Riedel-de-Haën Ag
Soude	-	135894	40,00	97	Merck
Thiosulfate de sodium	-	31459	248,18	99,5	Riedel-de-Haën Ag
Toluène	0,87	108-88-3	92,14	99,9	Chimie +

## II.2 METHODES

### II.2.1 Techniques de caractérisation des matières premières retenues

Les matières premières utilisées ont été caractérisées par plusieurs techniques notamment la spectrométrie de fluorescence X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la diffractométrie des rayons X, la microscopie électronique à balayage, l'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie différentielle à balayage.

Leur composition chimique a été déterminée par la combinaison des normes de la Division de Chimie du Centre Technique Forestier Tropical (CTFT) et de la norme française T12011. Les dosages sont effectués sur des sciures tamisées entre deux tamis de 0,160mm et 0,400mm de maille. Les propriétés physiques étudiées sont : la densité et la porosité des résidus ligneux retenus.

#### II.2.1.1 La spectrométrie de fluorescence X (X-ray fluorescence)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet de déterminer non seulement la nature mais de quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon

Le principe de l'analyse est le suivant : nous excitons un échantillon avec un rayonnement standard (solicitation avec un tube à rayon X) et nous analysons le rayonnement propre réémis par l'échantillon. Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique,

émission spontanée, diffraction des rayons X). Cependant, elle ne peut détecter les éléments légers (faible numéro atomique :  $Z$ ) : l'hydrogène (H), le lithium (Li) et le Béryllium (Be). De plus la détection, du Bore (B), du Carbone (C), de l'azote (N), de l'oxygène (O) et du Fluor est délicate (BECHHOFF *et al.*, 2006).

L'appareil utilisé pour cette analyse est le Spectromètre de fluorescence X de type Bruker S4 PIONEER disponible au Laboratoire de micro-analyse de la Mission de Promotion de Matériaux Locaux (MIPROMALO) de Yaoundé (Cameroun).

### **II.2.1.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier les groupements fonctionnels au sein de nos matériaux.

Les spectres infrarouges ont été obtenus par la réflexion diffuse sur des pastilles d'un mélange de KBr et de sciure de bois à l'aide du spectromètre NICOLET 6700 Thermo Scientific du Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau de l'Université de Lorraine (France). Les spectres, enregistrés entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ , ont été obtenus par accumulation de 200 scans. Le spectromètre NICOLET 6700 est un spectromètre IR-TF de routine et de recherche avancée totalement évolutif, axé sur la puissance et la stabilité.

### **II.2.1.3 La diffractométrie des rayons X (DRX)**

La diffractométrie des rayons X aux grands angles est la technique appropriée à la mesure directe du taux de cristallinité à partir des sciures des bois (WAN et CHIU, 1990 ; MARCOVICH *et al.*, 2001). Cette technique nous renseigne non seulement sur la nature cristalline du matériau sous analyse mais aussi sur le degré de cristallinité.

La diffraction de rayons-X a été réalisée à l'aide du diffractomètre BRUKER AXS modèle D8 de l'Université de Liège avec un rayonnement Cu-K $\alpha$ , sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Les échantillons, sous forme de sciure ( $\varnothing < 250\mu\text{m}$ ), sont étalés de manière uniforme sur un verre de quartz et portés sur le support d'acquisition. Les courbes de diffractogrammes ont été obtenues par accumulations des intensités  $I(2\theta)$  de  $2\theta = 2^\circ$  à  $2\theta = 45^\circ$  à température ambiante. Pour chaque échantillon, l'intensité résultante entre  $22,4^\circ \leq 2\theta \leq 22,6^\circ$  correspond à l'intensité de la raie de diffraction du plan cristallographique 002 ( $I_{002}$ ) de la cellulose  $I_\beta$ . L'intensité entre  $18^\circ \leq 2\theta \leq 19^\circ$  correspond à celle de la phase

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100 \quad \text{[VIII]}$$

amorphe ( $I_{am}$ ). Ces intensités sont utilisées pour le calcul du taux de cristallinité (CrI) des différents échantillons en appliquant la formule de SEGAL *et al.* (1959) (VIII).

#### **II.2.1.4 La microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour l'étude de la texture du matériau. Cette observation nous renseigne notamment sur la forme et la taille des pores des échantillons.

Cette technique de microscopie électronique est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Arden dans les années 1930, la MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

La caractérisation morphologique des sciures de bois, préalablement séchée et nettoyée sous vide, a été effectuée à l'aide du microscope électronique à balayage de marque Philips XL30 LaB6 de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier (France).

#### **II.2.1.5 L'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

L'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie différentielle à balayage peuvent être couplées. Un seul appareil permet alors d'enregistrer l'information sur la masse et l'information sur la puissance fournie. L'analyseur ATG-DSC couplées utilisé dans ce travail est l'appareil de type 2960 SDT V3. 0F de l'Institut Européen des Membranes de Montpellier (France).

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre l'évolution de la masse d'un matériau au cours d'une chauffe. La thermogravimétrie permet d'étudier les cinétiques de combustion ou de pyrolyse de matériau. Le tracé des courbes de thermogravimétrie (ou thermogrammes) nécessite des balances de très haute précision ainsi qu'un système de contrôle de la température très précis également. Deux types de courbe peuvent être enregistrés : la courbe d'évolution de la masse ou la courbe dérivée de la masse  $dm/dt$  (AHMED, 2007).

La calorimétrie différentielle à balayage permet de mettre en évidence le caractère endothermique ou exothermique des réactions chimiques. C'est l'outil idéal pour la mesure des paramètres thermodynamiques : enthalpie, chaleur spécifique, paramètres cinétiques (DELMON, 1969). Le principe de la DSC est l'enregistrement des puissances thermiques



fournies à deux creusets placés dans la même enceinte. L'un des creusets contient l'échantillon qu'on étudie, et l'autre creuset est vide. Un régulateur de température de haute précision permet de garder les deux échantillons à la même température. Lorsqu'il y'a des réactions endothermiques par exemple, le régulateur doit fournir plus de puissance thermique au creuset qui contient l'échantillon pour le maintenir à la même température que l'autre creuset. La différence des puissances fournies aux deux creusets est justement égale à la puissance consommée par les réactions augmentée de la puissance sensible de l'échantillon. En effet l'échantillon qu'on étudie en DSC possède une inertie thermique et donc il faut une puissance thermique pour le porter de la température ambiante à la température de réaction (AHMED, 2007).

L'analyse thermogravimétrique (TGA) permet de déterminer non seulement le nombre de composantes dans un échantillon donné mais aussi leurs températures de dégradation respectives. En effet le nombre de paliers dans le thermogramme équivaut au nombre de constituants de l'échantillon et la fin du palier par projection sur l'axe des abscisses donne la température de dégradation du constituant ou plutôt l'intervalle où elle se trouve. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet quant à elle d'étudier les échanges thermiques lors de la réaction de pyrolyse du matériau.

## **II.2.1.6 Protocoles expérimentaux**

### **II.2.1.6.1 Composition chimique des résidus ligneux**

#### **II.2.1.6.1.1 Taux d'extractibles**

Le taux d'extractibles a été déterminé selon les normes du Centre Technique Forestier Tropical (BRIANE et *al.*, 1985). L'extraction a lieu dans l'appareil de Soxhlet pendant 7 heures avec un mélange 1/1 d'éthanol et de toluène. A cause de sa toxicité, le benzène est remplacé par le toluène. Le mode opératoire est le suivant :

Dans la gaine en nylon, une masse connue de matière végétale grossièrement broyée est introduite dans l'extracteur-Soxhlet. On met une quantité suffisante du mélange éthanol/toluène (1/1) dans le ballon qui est porté à ébullition. Le mélange des solvants s'évapore, se condense au niveau du réfrigérant et descend dans l'extracteur où il est en contact avec l'échantillon. Ce contact de la matière première avec le solvant permet d'extraire toutes les substances extractibles par osmose. L'extraction est arrêtée lorsque le solvant dans la gaine devient incolore.

Le taux d'extractibles ( $T_E$ ) est calculé selon l'équation IX

$$T_E = ((m_P - m_R)/m_P) \times 100 \quad [IX]$$

Où  $m_R$  et  $m_P$  représentent respectivement les masses du résidu et de prise d'essai.

#### **II.2.1.6.1.2 Taux de lignine**

Le taux de lignine a été déterminé par la méthode de Klason selon le protocole du Centre Technique Forestier Tropical (CTFT). Un échantillon dégraissé au mélange éthanol/toluène (1:1) et sec (1g) est mélangé à 15 mL d'acide sulfurique à 67% pendant une nuit. Le mélange est dilué 30 fois, soit l'ajout de 435 ml d'eau et porté à reflux pendant 5 heures et la solution est laissée pour décantation pendant une nuit. Après décantation, la filtration se fait dans un creuset filtrant de porosité 4 préalablement séché et pesé. Notons que le résidu est lavé abondamment à de l'eau chaude pour éliminer les traces résiduelles d'acide. L'ensemble (creuset + lignine) est séché à l'étuve à 105°C jusqu'à stabilisation du poids et le taux de lignine est calculé suivant l'équation X. Notons que trois expériences sont réalisées par échantillon.

$$T_L = (m_L / m) \times 100 \quad [X]$$

Où  $T_L$  est le taux de lignine et,  $m_L$  et  $m$  désignent les masses de lignine et d'échantillon.

#### **II.2.1.6.1.3 Taux d'extrait à l'eau chaude**

Le taux d'extrait à l'eau chaude a été déterminé selon le protocole du CTFT. Les sciures préalablement extraites à l'éthanol-toluène sont introduites dans l'eau. Le mélange est porté à reflux pendant 7 heures. A la fin de l'ébullition à reflux, ce mélange est filtré dans un creuset de porosité 4 préalablement séché et pesé. L'ensemble (creuset + résidu solide) est séché à l'étuve à 105°C pendant une nuit et pesé. La différence entre les masses avant et après l'opération est déterminée et représente celle des sucres hydrosolubles. Le taux de sucres hydrosolubles  $E_E$  (pourcentage d'extrait à l'eau) est déterminé suivant l'équation XI.

$$E_E = ((m - m_e) / m) \times 100 \quad [XI]$$

Où  $m_e$  : la masse du creuset vide séché,  $m$  : la masse de creuset + résidu solide après séchage

#### **II.2.1.6.1.4 Taux d'extrait à la soude**

Les sciures préalablement extraites à l'éthanol-toluène puis à l'eau (1,5g) sont introduites dans une solution de soude à 1% (100ml). Le mélange est porté à ébullition à reflux pendant 7 heures et filtré sur un creuset filtrant n°4 préalablement séché et taré. Le résidu solide est lavé à l'eau distillée chaude jusqu'à neutralité, puis porté à l'étuve à 105°C pendant une nuit et enfin pesé. Le résidu obtenu représente les pectines. Le pourcentage d'extrait à la soude  $E_a$  par rapport à la matière sèche est donné par la relation XII (CTFT).

$$E_a = ((m - m_s) / m) \times 100 \quad [XII]$$

Où  $m$  : masse de sciures sec et  $m_s$  : masse de sciures après extraction

#### II.2.1.6.1.5 Taux d'holocellulose

L'holocellulose est un mélange de cellulose et d'hémicelluloses et est la résultante d'un cycle de plusieurs étapes de blanchiment du résidu issu de l'extraction à NaOH à 1%.

Le mode opératoire utilisé est le suivant (norme française T12011) :

Les sciures préalablement extraites au mélange éthanol/toluène subissent une ébullition à reflux pendant 7 heures (extraction à l'eau chaude). Ensuite, ces sciures extraites à l'eau subissent à leur tour une ébullition à reflux pendant 7 heures dans de la soude à 1% (extraction à la soude). La pâte obtenue après extraction à la soude est colorée d'où la nécessité d'effectuer un blanchiment du résidu. Les agents de blanchiment utilisés sont les agents chlorés tels que le chlorite de sodium.

Le mode opératoire de ce blanchiment est le suivant : L'extrait est introduit dans un mélange constitué par une solution de chlorite de sodium ( $\text{NaClO}_2$ ) à 1,7 % w/v et une solution de tampon acétique. Le tampon acétique est obtenu en faisant dissoudre 27g de soude dans 500 ml d'eau distillée puis en ajoutant 75 mL d'acide acétique et en complétant le volume à un litre par l'eau distillée. Le mélange final dans les proportions 1: 1: 3 v/v/v en  $\text{NaClO}_2$ /tampon acétique/ $\text{H}_2\text{O}$  est porté à la température de 70°C pendant 2 heures et cette opération peut être répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la coloration blanche de l'extrait initial qui représente l'holocellulose soit obtenue. Cet extrait est filtré sous vide à travers une toile de 100  $\mu\text{m}$  séché à l'étuve à 60°C jusqu'à stabilisation du poids entre deux pesées consécutives et le taux d'holocellulose ( $T_H$ ) (NFT12011) est calculé selon l'équation XIII

$$T_H = (m_H / m_E) \times 100 \quad \text{[XIII]}$$

Où  $m_H$  et  $m_E$  désignent respectivement les masses d'holocellulose et de l'extrait à la soude

#### II.2.1.6.1.6 Taux de cellulose

La purification de la cellulose est basée sur la différence de solubilité de la cellulose et des hémicelluloses en milieu alcalin. Le mode opératoire est le suivant :

Une prise d'essai de 4 g d'holocellulose obtenu à l'étape ci-dessus est dissoute dans 60 ml de solution de KOH (24% w/v). Après 15 heures d'agitation, la pâte est filtrée sur un creuset n°1. Le précipité obtenu est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation, puis avec une solution diluée d'acide acétique, et enfin avec de l'éthanol. La cellulose obtenue est séchée à l'air ambiant ou à l'étuve à 60°C jusqu'à masse constante et pesée. Le taux de cellulose ( $T_C$ ) est déterminé par gravimétrie selon l'équation XIV (NFT12011).

$$T_C = (m_C / m_E) \times 100 \quad \text{[XIV]}$$

Où  $m_C$  et  $m_E$  représentent respectivement les masses de cellulose et de l'extrait à la soude

#### II.2.1.6.1.7 Taux des hémicelluloses

Le filtrat recueilli lors de la purification de la cellulose est neutralisé par l'acide acétique 50% v/v et la suspension est centrifugée pendant 15 minutes à la vitesse de 5000 tr/min et le précipité est filtré sur un creuset de porosité 4, séché et pesé : c'est la première fraction des hémicelluloses. Les hémicelluloses encore solubles (couleur jaune) dans ce milieu sont précipités dans l'éthanol absolu filtrés et pesés comme précédemment d'une part et d'autre part nous pouvons faire la différence entre le taux d'holocellulose et le taux de cellulose pour avoir celui des hémicelluloses. Le taux des hémicelluloses ( $T_h$ ) est calculé dans le deuxième cas selon l'équation XV (NFT12011).

$$T_h = T_H - T_C \quad [XV]$$

Où  $T_H$  et  $T_C$  représentent respectivement les taux d'holocellulose et de cellulose

#### II.2.1.6.1.8 Taux de cendres

Le taux de cendres est déterminé selon le protocole expérimental suivant : Des échantillons broyés sont séchés à 105°C dans une étuve pendant 4 heures, placés dans des creusets en céramique préalablement tarés, puis l'ensemble (échantillon+ creuset) est de nouveau pesé et carbonisé dans un four à 600 °C pendant une nuit. Après cette pyrolyse, le taux de cendres est obtenu par pesée après retour des échantillons à la température ambiante dans un dessiccateur.

La différence de masses entre les creusets plein et vide permet de calculer le taux de cendres (C) selon l'équation XVI après trois essais.

$$C = \frac{m_{cendres}}{m_{échantillon}} \times 100 \quad XVI$$

Où  $m_{cendres}$  = masse des cendres anhydres ;  $m_{échantillon}$  = masse de l'échantillon sec

On exprime le taux de cendres en pourcentage de matière sèche

#### II.2.1.6.1.9 Humidité et siccité

Le taux de siccité est le pourcentage massique de la masse sèche contenue dans un échantillon donné alors que le taux d'humidité représente la teneur en eau de cet échantillon. Ces taux sont déterminés par déshydratation dans une étuve à 105°C et à pression atmosphérique jusqu'à masse constante entre deux pesées consécutives. A chaque sortie de l'étuve, l'échantillon est laissé dans le dessiccateur jusqu'au retour à la température ambiante avant la pesée. Les taux de siccité ( $T_s$ ) et d'humidité (H) sont calculés suivant les équations XVII et XVIII.

$$T_s = (m_s/m) \times 100 \quad [XVII] \quad ; \quad H = ((m - m_s)/m)/100 \quad [XVIII]$$

Où  $m_s$  et  $m$  représentent les masses d'échantillon avant et après stabilisation de la masse.

$$\text{Ainsi } H = 100 - T_s \dots\dots\dots [XIX]$$

La déshydratation a été effectuée dans une étuve Haeraus (Max 250°C).

## II.2.1.6.2 Les propriétés physiques des résidus ligneux

### II.2.1.6.2.1 Détermination de la densité anhydre du matériau par la méthode du ballon

D'après le code IAWA, la densité du bois anhydre est égale au rapport entre la masse anhydre de la pièce de bois et la masse d'eau déplacée par le bois lorsqu'il est complètement immergé. Pour déterminer la densité de nos échantillons (sciures) anhydres, nous avons utilisé la méthode suivante :

La masse  $m_1$  d'un ballon rempli d'eau est mesurée à l'aide d'une balance. Ensuite, la masse  $m_2$  d'un échantillon de matériau sec est déterminée avec précision. Après avoir introduit la totalité du matériau sec dans le ballon vide, on le remplit d'eau en vérifiant qu'il ya aucune bulle d'air. Ce ballon contenant le matériau et l'eau est pesé avec précision (soit  $m_3$ ). La densité déterminée suivant le code IAWA (International Association of Wood Anatomists) est donnée par la formule XX.

$$d = \frac{m_2}{(m_1 + m_2) - m_3} \quad [XX]$$

Où  $m_1$  : masse du ballon rempli d'eau,  $m_2$  : masse d'un échantillon de matériau sec et  $m_3$  : masse du ballon contenant l'eau et l'échantillon.

Les masses ont été déterminées à l'aide d'une balance Sartorius (précision 0,0001g, max 210g)

### II.2.1.6.2.2 Détermination de la porosité des résidus ligneux

Le pourcentage du volume des pores (C) est calculé à l'aide de l'équation XXI.

$$C = \left[ \frac{1 - \rho_0}{\gamma_s} \right] \times 100 \quad [XXI]$$

Où  $\rho_0$ : masse volumique anhydre ( $\text{g/cm}^3$ ) déduite de la densité du bois anhydre déterminée plus haut, et  $\gamma_s$ : masse spécifique de la matière ligneuse sans pores.

La matière constitutive du bois a une masse volumique  $\gamma_s = 1,5 \text{ g/cm}^3$ . Celle-ci est pratiquement constante quelle que soit l'essence.

## **II.2.2 CARBONISATION ET ACTIVATION DES RESIDUS DE DIBETOU, DE L'IROKO ET DE MOABI**

La transformation de toute matière organique en son état ultime, le carbone, est un phénomène très complexe faisant intervenir des processus physiques et chimiques. Les voies de cette transformation sont multiples et l'état final du charbon obtenu dépend non seulement de la matière première mais aussi des paramètres techniques de carbonisation (AVOM, 2004). Notre objectif étant de définir les conditions optimales de traitement thermique, nous avons utilisé les méthodes d'analyse thermique sur le DIBETOU et la méthodologie des plans d'expériences qui permet d'obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expérience. Cette méthodologie permet une étude complète de l'influence de tous les facteurs sur le processus donné et de leur optimisation. Ceci par la recherche de modèle mathématique simple donnant une bonne représentation du phénomène étudié (GOUPY, 1996). Dans notre cas, nous avons fait un tri des facteurs afin de dégager ceux qui peuvent avoir une influence sur le processus de préparation des charbons actifs par activation chimique.

Toutes les expériences relatives à la carbonisation et à l'activation du DIBETOU, de l'IROKO et du MOABI ont été menées dans le laboratoire de traitement thermique de la Mission de Promotion des Matériaux Locaux (MIPROMALO) de Yaoundé (Cameroun).

### **II.2.2.1 Technique de carbonisation**

Le pilote de carbonisation utilisé est un four électrique de marque ISUNI à régulation automatique, muni d'un programmateur de température relié au four par un thermocouple de type K et disposant d'un réacteur en quartz. La carbonisation a lieu dans un réacteur fermé (à fort défaut d'oxygène) et l'énergie de traitement est fournie à la charge par l'intermédiaire d'une surface d'échange (carbonisation par chauffage externe).

Le mode opératoire utilisé est le suivant :

les copeaux de DIBETOU, de l'IROKO et de MOABI initialement séchés à l'étuve à 110°C pendant 24 heures sont carbonisés dans un réacteur fermé (à fort défaut d'oxygène) placé dans un four. Le chargement des copeaux est effectué en essayant de réaliser un remplissage maximum afin d'avoir le moins d'air résiduel possible dans le réacteur. On accroît la température du four à la vitesse requise jusqu'à la température du palier qui sera maintenue pendant un certain temps. Le four est ensuite arrêté puis refroidi. Les charbons obtenus sont broyés et les fractions retenues (diamètre  $\leq 63\mu\text{m}$ ) ont été placées pendant 24 heures dans une étuve à 110°C puis conservées, à température ambiante, dans un dessiccateur.

### II.2.2.2 Technique d'activation

L'appareillage utilisé est le même que celui de la carbonisation. Nous avons opté pour l'activation chimique parce que cette méthode permet de préparer les charbons actifs à des températures basses et d'obtenir de grandes surfaces spécifiques (GUEYE et *al.*, 2011).

Le mode opératoire utilisé est le suivant :

les copeaux de DIBETOU, de l'IROKO et de MOABI initialement séchés à l'étuve à 110°C pendant 24 heures ont été imprégnés pendant une durée limitée dans une solution d'agent activant (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaOH) de concentration pondérale connue (20, 40, 60 %) dans un rapport d'imprégnation précis. Après imprégnation, les copeaux ont été égouttés à l'air libre pendant au moins 12 heures avant d'être carbonisés dans un réacteur fermé (à fort défaut d'oxygène) placé dans le four électrique décrit plus haut. La carbonisation a lieu suivant les paramètres thermiques optimums déterminés. Après refroidissement, les charbons obtenus ont été lavés à l'acide chlorhydrique 5% puis à l'eau distillée jusqu'à pH neutre et enfin séchés. Tous les charbons ont été broyés et les fractions retenues (diamètre  $\leq 63 \mu\text{m}$ ) ont été placées pendant 24 heures dans une étuve à 110°C puis conservées, à température ambiante, dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation.

## II.2.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES CHARBONS OBTENUS

Les charbons obtenus ont été caractérisés non seulement par la spectrométrie de fluorescence X et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier mais aussi par la pH-métrie, l'adsorption en phase gazeuse et l'adsorption en solution.

### II.2.3.1 Caractérisation par la pH-métrie

Des études (RIVERA, 1997 ; WANG, 2005) montrent que le pH de la solution et le point de charge nulle du charbon influent sur la capacité d'adsorption des charbons. Ce paramètre contrôle les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Le point de charge nulle est défini comme le pH pour lequel la surface de l'échantillon est électriquement neutre.

Les charbons actifs sont des matériaux amphotères dont la charge de surface peut être positive ou négative selon le pH du milieu. Pour des valeurs de pH > PCN, la surface du charbon est chargée négativement ce qui favorise l'adsorption d'espèces cationiques par un mécanisme de nature électrostatique (la molécule a tendance à céder ses protons au milieu basique), tandis que pour des valeurs de pH < PCN, la surface est chargée positivement,

favorisant l'adsorption d'espèces anioniques (la molécule a tendance à conserver ses protons ou à en capter du milieu acide) (RADOVIC *et al.*, 2000).

La méthode pH-métrique a été utilisée pour déterminer le point de charge nulle des charbons en ajustant les valeurs de pH de 50 cm<sup>3</sup> d'une solution de NaCl 0,01M entre 2 et 12.

A cet effet, une masse de 0,15g de charbon est ajoutée à cette solution et le pH final est mesuré après 48 heures sous agitation constante. Le point de charge nulle est le point où  $\text{pH initial} - \text{pH final} = 0$  (FOO et HAMED, 2012).

La détermination du pH au point de charge nulle a été effectuée à l'aide d'un multimètre HANNA HI 9811-5 pH/°C/EC/TDS disponible au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I. C'est un instrument portable pour les mesures de pH, de conductivité et de TDS sur le terrain.

### **II.2.3.2 Adsorption en phase gazeuse**

L'adsorption en phase gazeuse est une méthode de détermination de la surface spécifique (indicateur des performances potentielles d'un charbon) et de la structure poreuse (volume effectif et répartition porosimétrique par taille de pore).

#### **II.2.3.2.1 Détermination de la surface spécifique**

La mesure de la surface spécifique ( $S$ ) par adsorption de gaz se ramène fréquemment à la détermination du nombre  $N_m$  de molécules d'adsorbat nécessaire pour tapisser, d'une couche continue d'épaisseur monomoléculaire toute la surface de l'unité de masse de l'adsorbant. Si l'on connaît la surface ( $\sigma$ ) occupée par une molécule d'adsorbat, la surface spécifique est donnée par la relation XXII.

$$S = \sigma N_m \quad \text{[XXII]}$$

La détermination de  $N_m$  est faite par analyse d'une isotherme d'adsorption physique d'un gaz au voisinage de son point d'ébullition normale. Plusieurs gaz sont utilisés à cet effet : azote, dioxyde de carbone, dioxyde de soufre, etc. (BERLIER et FRERE, 1997 ; ARRIAGADA *et al.*, 1997 ; MUNIZ *et al.*, 1998 ; YUN *et al.*, 1998). Toutefois, l'adsorption de l'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K) est la plus utilisée car la valeur de l'encombrement superficiel de la molécule d'azote reste sensiblement constante et égale à 16,2 Å<sup>2</sup>.

Dans le cadre de notre étude, nous avons établi les isothermes d'adsorption d'azote à 77K en utilisant la méthode multipoint à l'aide de l'appareil Micromeritics TriStar 3000 V6.05A de l'Université de Johannesburg.



La méthode multipoint repose sur le modèle BET (cf. sous-paragraphe I.4.4.2.1), équation qui n'est valable que dans un domaine de pression relative compris entre  $X = 0,05$  et  $X = 0,35$ . Toutes les données étant prises dans les CNTP, et en attribuant à la molécule d'azote un encombrement superficiel  $S_p = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ , la surface spécifique (S) est donnée par la relation XXIII:

$$S(m^2 / g) = S_p \left( V_m \frac{N_{Avogadro}}{V_{molaire}} \right) = 4,35 \cdot 10^6 V_m \quad [\text{XXIII}]$$

Avec  $V_m$  exprimé en  $\text{m}^3/\text{g}$ .

Dans la méthode multipoint, la construction d'une isotherme d'adsorption en phase vapeur résulte d'une série de tests d'adsorption réalisés sur un même échantillon de solide. D'un test à l'autre, la pression d'essai est légèrement augmentée. Chaque point de l'isotherme a ainsi pour coordonnées la pression relative  $X$  et le volume  $V$  de gaz nécessaire à la saturation.

### II.2.3.2.2 Détermination de la porosité

Nous avons retenu trois méthodes d'étude de la porosité par exploitation des isothermes d'adsorption : la méthode de DUBININ, la méthode  $t$  et la méthode BJH.

#### II.2.3.2.2.1 Méthode de DUBININ

Aux pressions suffisamment faibles pour ne pas excéder la zone d'édification de la monocouche, DUBININ (DUBININ, 1960 ; DUBININ, 1967) propose, pour le calcul du volume spécifique microporeux, l'équation XXIV.

$$\log V = \log \left( V_D \frac{\rho_l}{\rho_g} \right) - D(\log X)^2 \quad [\text{XXIV}]$$

Où  $V$  = volume de gaz adsorbé sous la pression d'équilibre  $P$  ;  $V_D$  = volume spécifique des micropores ;  $X$  = pression relative ;  $D$  = coefficient (caractéristique indirecte de la taille des micropores) ;  $\rho_l$  = masse volumique du liquide ;  $\rho_g$  = masse volumique du gaz.

On peut donc caractériser un corps microporeux par  $V_D$  et par  $D$ . La température d'adsorption étant celle à laquelle l'azote est liquide, l'azote adsorbé est supposé liquide.  $V$  sera donc exprimé en volume de liquide ( $V_l$ ) en faisant la correction  $V_l = 0,0015V$ .

La courbe  $\log V = f(\log X)^2$  étant une droite, on peut déterminer graphiquement  $V_D$  et  $D$ .

### II.2.3.2.2 Méthode t

Des études (DE BOER et *al.*, 1964) ont montré que l'adsorption multimoléculaire d'azote à basse température (77K) dépend de la nature chimique du solide étudié et l'épaisseur statistique  $t$  du film adsorbé en l'absence de tous phénomènes capillaires est une constante pour chaque valeur de  $X$  comprise entre 0,08 et 0,92.

Pour étudier la porosité d'un solide, il suffit donc de porter sur un graphique le volume  $V$  (CNTP) adsorbé par ce solide à la pression relative  $X$  ( $P/P_0$ ) en fonction de l'épaisseur  $t$  de la couche adsorbée par un solide non poreux à la même pression relative. On obtient une courbe qui peut prendre trois formes suivantes (Fig. 18). La courbe X résulte d'une adsorption en multicouches sur une surface non poreuse. La courbe Y révèle une condensation capillaire dans des pores qui débute lorsque la pente commence à croître. La courbe Z caractérise l'existence de très petits pores qui se remplissent à faible pression relative par adsorption multicouches, ce qui réduit d'autant la surface disponible pour l'adsorption ultérieure. La courbe  $V=f(t)$  peut être utilisée pour une estimation rapide de la surface spécifique. Les résultats obtenus ne peuvent être que des approximations.

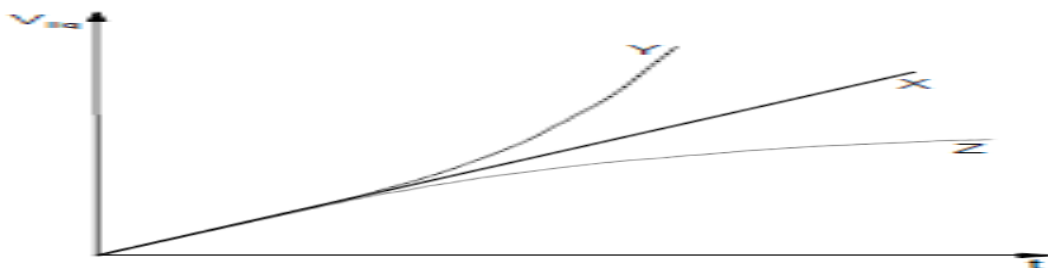


Figure 18 : Courbe  $V$  en fonction de  $t$  : les trois formes de base.

Il suffit donc de construire la courbe  $V = f(t)$  pour étudier la porosité d'un solide.

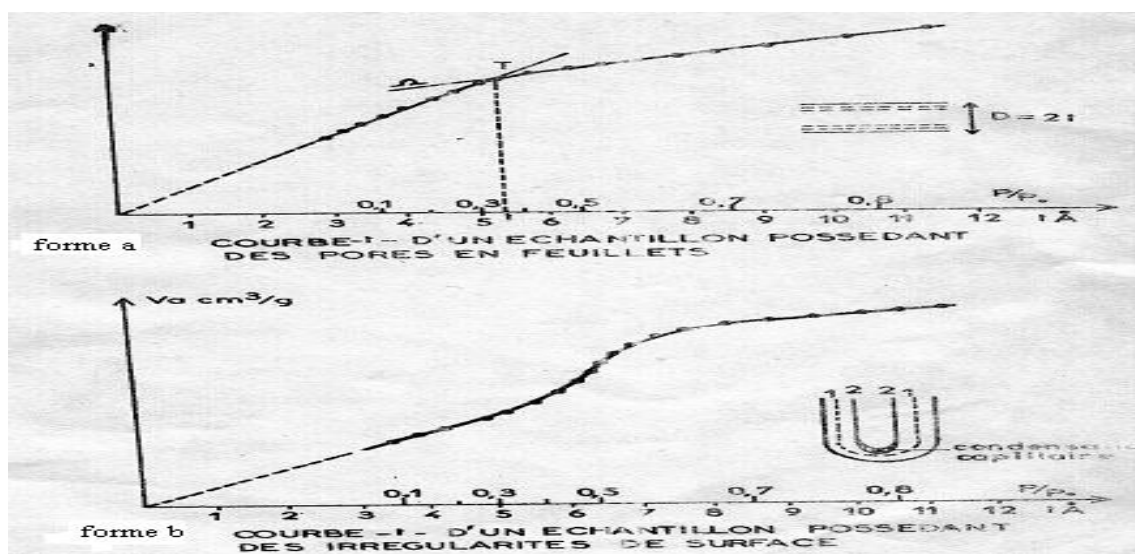


Figure 19 : Détermination de la surface des micropores par la méthode t.

V étant exprimé en  $\text{cm}^3$  CNTP, t en Å, et en appelant T la droite passant par l'origine pour les faibles valeurs de X et  $\alpha$  sa pente (fig. 19), la surface totale de l'échantillon est donnée par la relation XXV.

$$S_1 (m^2 / g) = 15,47\alpha \quad \text{[XXV]}$$

$\Omega$  est la droite tangente à la courbe t pour les fortes valeurs de X et  $\omega$  sa pente,

$$S_2 (m^2 / g) = 15,47\omega \quad \text{[XXVI]}$$

est la surface des pores de diamètre supérieur à 20 Å plus la surface externe.

La différence  $S = S_1 - S_2$  représentant alors la surface des micropores, leur volume est obtenu par l'ordonnée à l'origine de la droite tangente  $\Omega$ .

### II.2.3.2.2.3 Méthode BJH

La méthode BJH repose sur la condensation capillaire et est limitée à l'étude des mésopores (diamètres de pores  $\geq 20$  Å). Les micropores, de dimensions inférieures, sont remplis à basse pression relative dès que leurs parois sont recouvertes d'un petit nombre de couches adsorbées. Cette méthode d'étude de la porosité proposée par BARRET, JOYNER et HALENDA (BARRET et *al.*, 1951) est basée sur l'analyse de l'isotherme d'adsorption.

Les pores et leur capillaire interne sont considérés comme des cylindres coaxiaux, on peut déduire le volume  $V_r$  des pores de rayon moyen  $r_m$  et leur aire  $S_r$  à l'aide des relations :

$$\frac{V_r}{V_k} = \left[ \frac{r_m}{r_m - t} \right]^2 \quad \text{et} \quad S_r = \frac{2V_r}{r_m} \quad \text{[XXVII]}$$

Où t est l'épaisseur du film adsorbé sous les pressions P à la surface de l'échantillon. Pour déterminer la porosité, on découpe l'isotherme de désorption en une série d'intervalles à partir de X = 1 et pour chaque intervalle, on détermine de proche en proche  $V_r$  et  $S_r$ .

### II.2.3.3 Adsorption en solution

Les propriétés physiques étudiées notamment la surface spécifique et la porosité des charbons peuvent aussi être déterminées par des tests d'adsorption en solution.

#### II.2.3.3.1 Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d'un charbon correspond à la surface qui est capable de fixer les molécules à adsorber, rapporté à un gramme de charbon. Cette surface se calcule à partir de la quantité de molécules adsorbées, mesurée par les isothermes d'adsorption, et l'encombrement surfacique de la molécule. Il suffit d'estimer la valeur de la capacité d'adsorption de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption à l'aide de l'équation de Langmuir sous la forme linéaire XXVIII.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} C_e + \frac{1}{Q_0 K_L} \quad [\text{XXVIII}]$$

Le tracé de la courbe  $C_e/Q_e = f(C_e)$  permet de déduire la valeur de  $Q_0$  (quantité de soluté nécessaire pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une monocouche de molécules adsorbées). La connaissance de  $Q_0$  conduit à la détermination de la surface spécifique ( $S_L$ ) par la relation XXIX.

$$S_L = Q_0 \cdot \sigma \cdot N \quad [\text{XXIX}]$$

Où  $\sigma$  : aire occupée par la molécule de soluté et  $N = 6,023 \times 10^{23}$  est le nombre d'Avogadro.

Le diamètre relativement petit de la molécule d'iode ( $d = 4,94 \text{ \AA}$ ) (FERNANDEZ-C. et *al.*, 1989) par rapport à celui des pores des charbons actifs ( $d = 10-30 \text{ \AA}$ ) (AVOM et *al.*, 2002) permet son adsorption sélective en solution sur la surface de ces matériaux. Les études (RENOUPREZ et AVOM, 1998) ont montré que l'adsorption de l'iode par des charbons actifs peut être un test qualitatif et une alternative à l'adsorption en phase gazeuse dans l'établissement des isothermes d'adsorption.

L'aire occupée par la molécule d'iode ( $\sigma = 21,3 \text{ \AA}^2$ ) et le nombre d'Avogadro sont connus. Il suffit de calculer la valeur de  $Q_0$  par l'étude de l'isotherme d'adsorption de l'iode à l'aide du modèle de Langmuir pour trouver les surfaces spécifiques des charbons en appliquant la relation XXIX.

### II.2.3.3.2 Détermination de la porosité

La caractérisation de la porosité des charbons a été effectuée par des tests d'adsorption de l'iode et du bleu de méthylène en solution.

L'adsorption de l'iode permet de vérifier le rôle joué par la porosité résultant de l'activation et d'évaluer l'efficacité du charbon dans le traitement des eaux (FERNANDEZ-C. J. et *al.*, 1989). L'adsorption du bleu de méthylène en solution est également une méthode de caractérisation de la structure poreuse des charbons (AVOM et *al.*, 1997 ; HOUAS et *al.*, 1999 ; LINGE, 1989). La caractérisation de la porosité est indispensable car elle renseigne sur le choix du charbon actif à appliquer pour dépolluer une catégorie de polluants donnés. Ainsi pour adsorber des polluants macromoléculaires, des charbons actifs de type macropores et/ou mésopores sont plus indiqués, alors que les charbons actifs à tendance micropore sont plus adaptés pour traiter les particules fines (SIDO-PABYAM et *al.*, 2009).

La caractérisation de la porosité des charbons a été effectuée par les tests des indices d'iode et de bleu de méthylène d'une part et d'autre part, par l'étude des isothermes

d'adsorption de l'iode et de bleu de méthylène par application des modèles de Langmuir et de Freundlich.

#### II.2.3.3.2.1 Indice d'iode

La microporosité a été caractérisée par le test de l'indice d'iode ou la quantité d'iode adsorbée (mg/g) par 1g de charbon actif. Le mode opératoire utilisé est la méthode suggérée par GUEYE et *al.* (2011) en utilisant la solution d'iode de  $0,200 \pm 0,001N$  normalisée. Un volume de 20ml de la solution d'iode a été traité par  $0,2000 \pm 0,0001g$  de charbon actif. Après équilibre, l'iode restant dans le filtrat a été titré par 0,1N de thiosulfate de sodium. L'indice d'iode est donné par la formule suivante XXX.

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{25,4 \times (20 - V_n)}{m_{CA}} \quad [XXX]$$

Avec  $m_{CA}(g)$  masse de charbon actif et  $V_n$  (ml) le volume de thiosulfate de sodium à l'équivalence.

#### II.2.3.3.2.2 Indice de bleu de méthylène

La macroporosité, quant à elle, a été caractérisée par le test du bleu de méthylène. L'indice de bleu de méthylène (en mg/g) peut être mesuré pour quantifier les mésopores et les macropores. Cet indice exprime la forte capacité d'adsorption pour de grosses molécules.

Le mode opératoire utilisé est le suivant (AVOM, 2004) :

Des masses connues de charbon actif ( $d \leq 63 \mu m$ ) préalablement séché à l'étuve à  $110^\circ C$  pendant 24 heures sont introduites au moyen de jets d'eau distillée dans des fioles de 200 ml. On y ajoute à la pipette, 25 mL d'une solution  $5,57 \times 10^{-5}$  mol/L de bleu de méthylène et la solution est étendue à 200 mL avec de l'eau distillée. Un essai à blanc (solution ne contenant pas de charbon) est mené dans les mêmes conditions. Les fioles sont alors bouchées et agitées pendant 4 heures. Toutes les solutions doivent être agitées à la même fréquence. A la fin de l'agitation, on laisse les solutions se décanter pendant 4 heures et l'on pipette alors très doucement environ 5 mL de chaque solution pour en mesurer l'absorbance au spectrophotomètre. Les concentrations de bleu de méthylène ont été déterminées à l'aide du Spectrophotomètre UV-visible (HACH DR 5000) du Laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Yaoundé I, muni d'une cuve Fisherbrand de 1 cm de longueur et à son maximum d'absorption ( $\lambda_{max}$ ).

L'indice de bleu de méthylène  $Q_{BM}$  (mg/g) ou la capacité d'adsorption du charbon actif est calculé à l'aide de la relation XXXI (KIFUANI et *al.*, 2004).

$$Q_{BM} = (C_0 - C_e) \cdot V \cdot M_{BM} / m_{CA} \quad [XXXI]$$

Où  $C_0$  : concentration initiale (mol/l) de la solution de bleu de méthylène (BM) ;  $C_e$  : concentration résiduelle (mol/l) de la solution de BM ;  $V$  : volume (ml) de la solution de BM ;  $M_{BM}$  : masse molaire de BM (355,89g/mol) ;  $m_{CA}$  : masse (g) du charbon actif utilisée.

### II.2.3.3.2.3 Isothermes d'adsorption de l'iode

Pour l'établissement d'une isotherme d'adsorption, le mode opératoire utilisé est le protocole mis au point par AVOM (2004), selon lequel on agite simultanément plusieurs prises d'essai du même échantillon en faisant varier la concentration initiale de la solution d'iode. La masse d'iode adsorbée à l'équilibre par gramme de charbon ( $Q_e$ ) est calculée de la même manière que pour l'indice d'iode.

D'après MAREC (1996), l'indice d'iode ou la quantité d'iode adsorbée (mg/g) de charbon actif est donné par la relation XXXII :

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{\left[ C_0 - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] \times M_{I_2} \times V_{\text{abs}}}{m_{CA}} \quad \text{[XXXII]}$$

Avec  $V_n$  : le volume de thiosulfate de sodium à l'équilibre (en ml) ;  $C_n$  : la concentration de thiosulfate de sodium ;  $C_0$  : la concentration de la solution initiale d'iode ;  $V_{I_2}$  : le volume d'iode dosé (10ml) ;  $M_{I_2}$  : la masse molaire de l'iode (254 g/mol),  $V_{\text{abs}}$  : le volume d'adsorption (20ml) et  $m_{CA}$  : la masse de charbon actif (en g).

#### Détermination de $Q_e$ et de $C_e$

La masse d'iode adsorbée à l'équilibre par gramme de charbon ( $Q_e$ ) est calculée à partir de la formule de l'indice d'iode et l'on a

$$Q_e = \frac{\left[ C_0 - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] \times M_{I_2} \times V_{\text{abs}}}{m_{CA}} \quad \text{[XXXIII]}$$

Où les constantes gardent la même signification que dans la relation XXXII.

Le détail du calcul de  $Q_e$  est donné en annexe I.

Pour le calcul de  $C_e$ , des études (AVOM, 2004) montrent qu'il faut tenir compte de l'équilibre  $I_2 + KI \Leftrightarrow KI_3$  dont la constante d'équilibre  $K_c = 870$  à  $25^\circ\text{C}$ . Le dosage par le thiosulfate permet de déterminer la concentration en iode total en solution sous forme de  $I_2$  (iode libre) et  $I_3^-$  (iode combiné) et d'après HILL et MARSH (1968) l'adsorption de l'iode par le charbon ne dépend que de l'iode libre en solution. L'expression de  $C_e$  est :

$$C_e = C_{I_2} \left( 1 - \frac{K_c C_{KI}}{1 + K_c C_{KI} + K_c C_{I_2}} \right) \quad \text{[XXXIV]}$$

Avec  $C_{I_2}$  : La concentration de l'iode total à l'équilibre en mol/l et est obtenue par dosage volumétrique par une solution de thiosulfate de sodium de concentration connu. ;  $C_{KI}$ : La concentration de la solution initiale de KI.

Le détail du calcul de  $C_e$  est donné en annexe II.

#### **II.2.3.3.2.4 Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène**

Le mode opératoire utilisé est le même que celui de l'indice de bleu de méthylène. La masse d'iode adsorbée à l'équilibre par gramme de charbon ( $Q_e$ ) est calculée à partir de la formule XXXI et la concentration de l'adsorbat à l'équilibre ( $C_e$ ) est déterminée par une méthode spectrophotométrique. A cet effet, nous avons utilisé le spectrophotomètre UV-visible (HACH DR 5000) préalablement étalonné à  $\lambda_{max} = 665nm$ .

#### **II.2.3.4 Protocoles expérimentaux de caractérisation des charbons**

Le dosage de l'acidité et de la basicité totale des charbons a été effectué selon la méthode suggérée par FOO et HAMEED (2012). De plus, Les propriétés chimiques des charbons actifs les plus souvent retenues sont : l'indice de matières volatiles (MV), le taux de cendres (C), le taux d'humidité et le taux de carbone fixe (Cf). Les procédures expérimentales que nous avons suivies pour la détermination de ces propriétés chimiques sont des adaptations par le CIRAD-FORETS des normes AFNOR NF B 55-101.

##### **II.2.3.4.1 Dosage des fonctions acides et basiques des charbons actifs**

Le dosage de l'acidité et de la basicité totale des charbons a été effectué selon la méthode suggérée par FOO et HAMEED (2012) :

Les groupements acides sont déterminés en mettant en contact 0,20g de charbon avec 25 ml de solution de concentration 0,05M de NaOH contenue dans un flacon fermé maintenu en agitation pendant 48 heures à température ambiante. Après filtration, la soude est dosée par 0,05M de HCl. Les groupements de surface de type basique sont mesurés par dosage avec NaOH de concentration 0,05M après la mise en contact de 0,20g de charbon avec 0,05M de HCl de volume 25 ml.

##### **II.2.3.4.2 Les propriétés chimiques des charbons actifs**

Les propriétés chimiques des charbons actifs ont été déterminées selon les normes AFNOR NF B 55-101 modifiées par le CIRAD-FORETS.

###### **II.2.3.4.2.1 Taux d'humidité du charbon actif**

L'humidité des charbons a été déterminée selon le mode opératoire suivant :

Une boîte à tare préalablement séchée à 105°C et refroidie est pesée à 0,1 mg près ( $m_1$ ). Après avoir introduit 2 à 3g de charbon pesés à 0,1 mg près dans la boîte à tare, l'ensemble est pesé ( $m_2$ ). Le charbon est répandu uniformément dans le récipient et placé dans l'étuve chauffée à 105°C pendant 2 à 3 heures. Après chauffage, l'ensemble est placé dans le dessiccateur pendant 30 minutes puis pesé à 0,1 mg près ( $m_3$ ). Deux déterminations sont effectuées sur chaque échantillon.

Le taux d'humidité est donné par la formule XXXV :

$$H = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad \text{[XXXV]}$$

Où  $m_1$  : masse en grammes du récipient vide et sec ;  $m_2$  = masse du récipient et de l'échantillon avant étuvage ;  $m_3$  = masse du récipient et de son contenu après étuvage et refroidissement.

#### II.2.3.4.2.2 Indice de matières volatiles d'un charbon actif (MV)

Pour déterminer l'indice de matières volatiles, un creuset en silice muni de son couvercle préalablement chauffé dans un four à moufle pendant 30 minutes à  $950 \pm 20^\circ\text{C}$  est refroidi et pesé à 0,1 mg près ( $m_1$ ). Une masse de 2 à 3g de l'échantillon est introduite dans le creuset et l'ensemble est pesé à 0,1 mg près ( $m_2$ ). Le fond d'un deuxième creuset de silice de taille supérieure est recouvert par une couche de 1 cm de charbon de bois. Ainsi, le creuset contenant l'échantillon à analyser muni de son couvercle est introduit dans ce deuxième creuset qu'on couvre par le couvercle et l'ensemble est placé dans le four à moufle à  $950 \pm 20^\circ\text{C}$  pendant une heure. Après refroidissement dans un dessiccateur, le creuset contenant l'échantillon est nettoyé à l'extérieur avec un pinceau et pesé à 0,1mg près ( $m_3$ ). Deux déterminations sont effectuées sur chaque échantillon.

L'indice de matières volatiles en pourcentage de l'échantillon est donné par la formule XXXVI.

$$V = \frac{100x(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - H \quad \text{[XXXVI]}$$

#### II.2.3.4.2.3 Taux de cendres d'un charbon actif

Le taux de cendres est déterminé selon le protocole suivant :

Une nacelle de silice est calcinée au four à  $950^\circ\text{C}$  pendant 20 minutes et refroidie pendant 30 minutes dans un dessiccateur, puis pesée à 0,1 mg près ( $m_1$ ). Une masse de 1 à 2g de l'échantillon est pesée dans la nacelle et répandue uniformément ( $m_2$ ). Ensuite, la nacelle est placée dans le four à moufle (la température initiale du four ne doit pas dépasser  $300^\circ\text{C}$ ) dont



la vitesse de chauffe est de 250 à 300°C/h pour atteindre 950±20°C. La nacelle est maintenue pendant 3 heures à cette température et refroidie dans un dessiccateur, puis pesée à 0,1 mg près ( $m_3$ ). Deux déterminations sont effectuées sur chaque échantillon.

Le taux de cendres est donné par la formule XXXVII.

$$C = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad \text{[XXXVII]}$$

Où  $m_1$  : masse de la nacelle vide ;  $m_2$  : masse de la nacelle et du charbon ;  $m_3$  : masse de la nacelle et des cendres.

#### **II.2.3.4.2.4 Taux de carbone fixe d'un charbon actif**

Le taux de carbone fixe se calcule après les déterminations de l'humidité, de l'indice de matières volatiles et du taux de cendres. Le taux de carbone fixe (Cf) exprimé en pourcentage massique par rapport à l'échantillon brut est donné par la formule XXXVIII.

$$Cf = 100 - (H + MV + C) \quad \text{[XXXVIII]}$$

Où H : humidité en %, MV : indice de matières volatiles en % et C : taux de cendres en %.

Ces matériels et méthodes, que nous venons de parcourir, nous ont permis d'obtenir les résultats que nous présentons dans le chapitre III.

**CHAPITRE III :**  
**RESULTATS ET DISCUSSION**

# CHAPITRE III :

## RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous allons non seulement présenter, analyser et comparer les résultats expérimentaux des caractérisations physique et chimique des résidus ligneux et de leurs charbons respectifs mais aussi évaluer leur carbonisation et leur activation.

### III.1 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES RESIDUS LIGNEUX

#### III.1.1 Caractérisation physique

L'analyse de la biomasse utilisée permet de prévoir certains comportements dans les procédés de pyrolyse.

##### III.1.1.1 Caractérisation par la diffractométrie des rayons X

Les figures 20, 21 et 22 montrent les spectres de diffractométrie de rayons X des échantillons de DIBETOU, de l'IROKO et de MOABI. On observe les zones amorphes autour de la région  $2\theta = 18^\circ$  et la phase cristalline du DIBETOU ( $2\theta = 22,9^\circ$ ), de l'IROKO ( $2\theta = 22,22^\circ$ ), du MOABI ( $2\theta = 22,54^\circ$ ). Les pics correspondants à ces zones sont indexés par certains travaux (GUMUSKAYA et al. (2003) ; OUADJAI et SHANKS (2005) ; SELKE et WICHMAND (2004) ; ZHANG et al. (2008)) comme étant les plans verticaux (010) et (200).

Les valeurs des taux de cristallinité calculés suivant la formule de SEGAL et al. (1959) [VIII] sont répertoriées dans le tableau VIII.

Tableau VIII : taux de cristallinité des essences étudiées

Essence	Pic de diffraction du plan (002)		Phase amorphe		Taux de cristallinité (CrI)
	Angle de diffraction ( $2\theta$ )	Intensité maximale $I_{002}$	Angle de Diffraction ( $2\theta$ )	Intensité diffusée $I_{AM}$	
DIBETOU	$22,90^\circ$	25	$18^\circ$	11	56 %
IROKO	$22,22^\circ$	20	$18^\circ$	7	65 %
MOABI	$22,54^\circ$	25	$18^\circ$	12	52 %

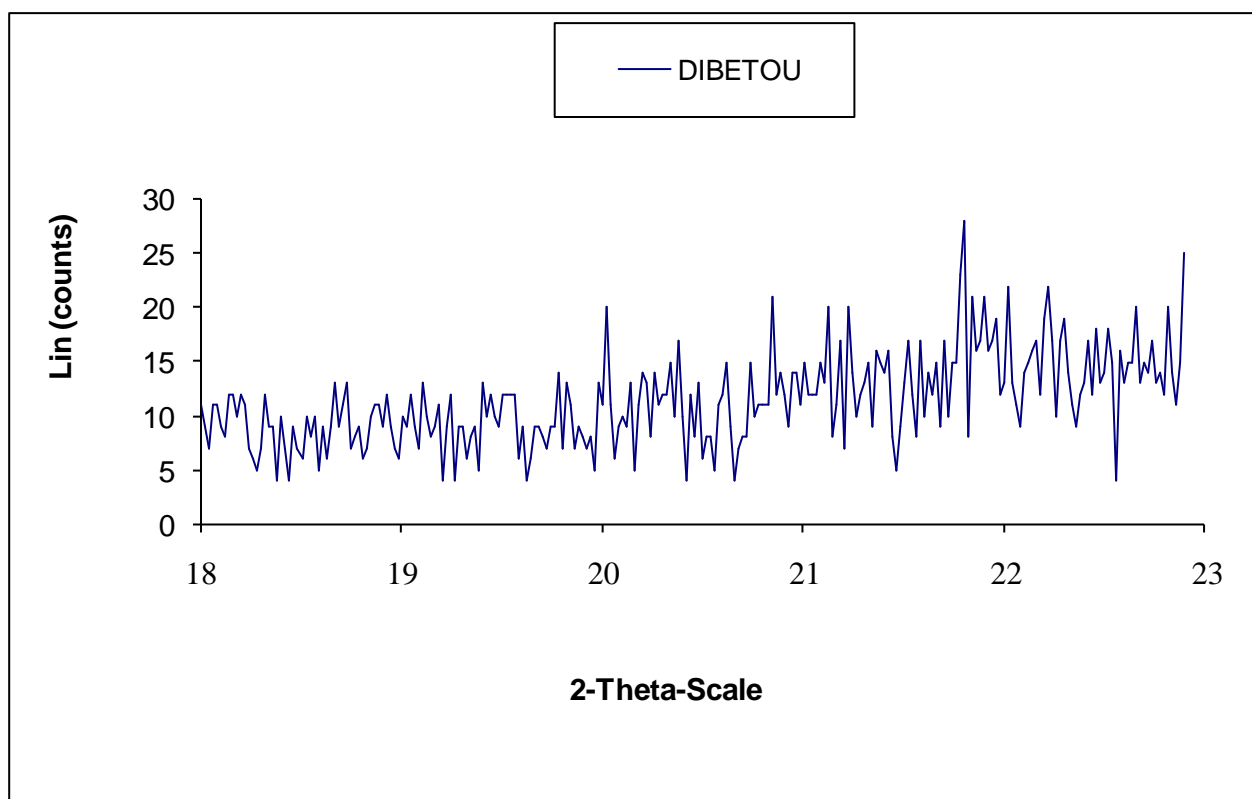


Figure 20 : Diffractogramme du bois de DIBETOU : agrandissement de la zone indiquée pour le calcul du taux de cristallinité ( $2\theta = 18^\circ$  à  $2\theta = 22,90^\circ$ ).

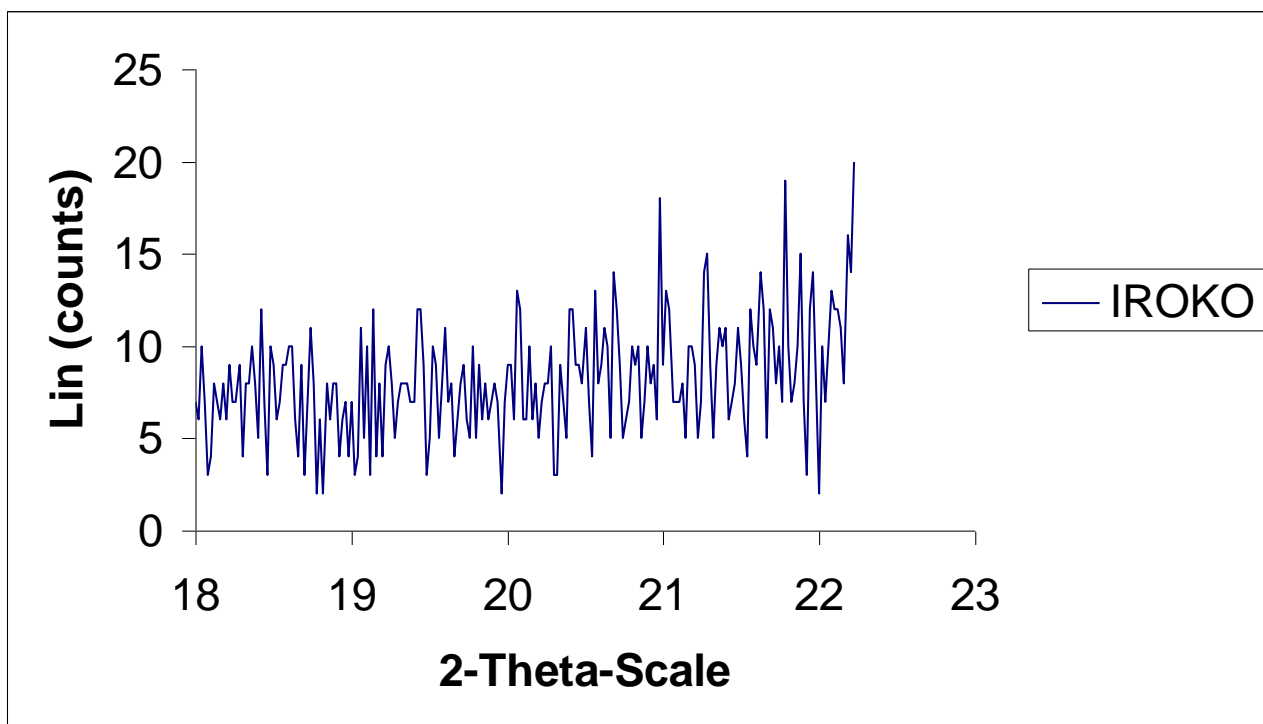


Figure 21 : Diffractogramme du bois de l'IROKO : agrandissement de la zone indiquée pour le calcul du taux de cristallinité ( $2\theta = 18^\circ$  à  $2\theta = 22,22^\circ$ ).

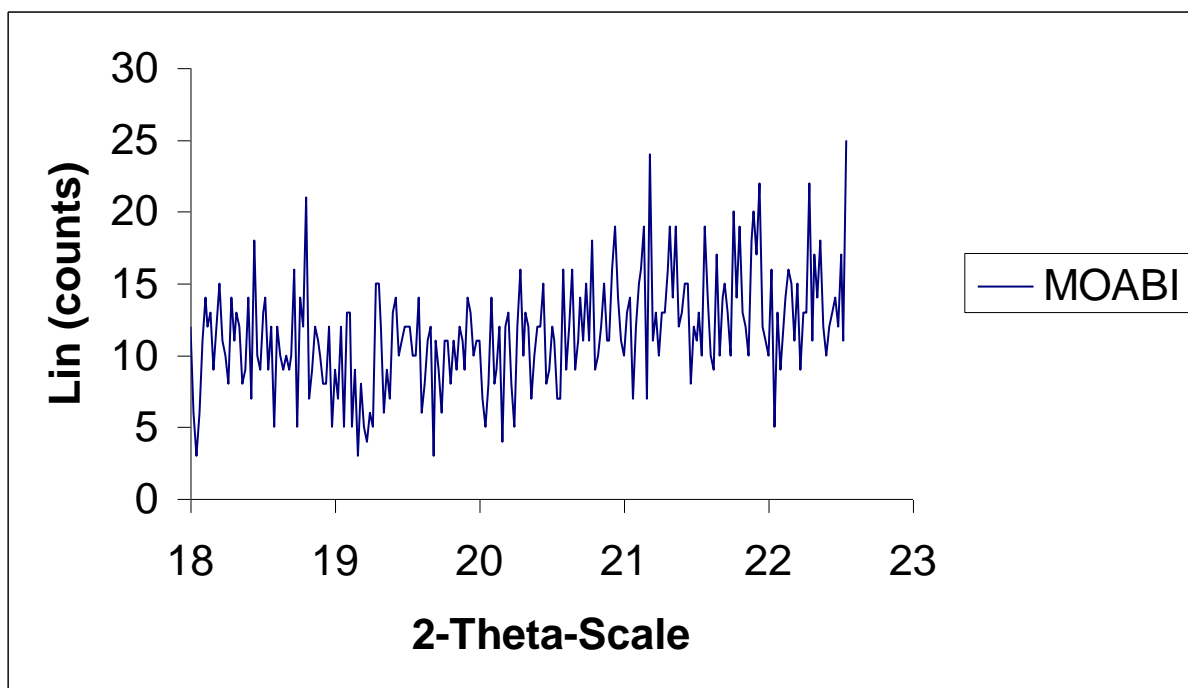


Figure 22 : Diffractogramme du bois de MOABI : agrandissement de la zone indiquée pour le calcul du taux de cristallinité ( $2\theta = 18^\circ$  à  $2\theta = 22,54^\circ$ )

Il ressort de cette analyse que les essences étudiées sont semi-cristallines : constituées d'une phase cristalline et d'une phase amorphe. L'IROKO contient la plus grande phase cristalline (65%), suivi du DIBETOU (56%) et du MOABI (52%).

La caractérisation des sciures des bois de DIBETOU, de l'IROKO et de MOABI par diffractométrie des rayons X (DRX) nous a permis de mettre en évidence des différences notables en terme d'organisation du réseau cristallin des fibres de cellulose de ces essences. Des résultats similaires ont été obtenus par SAFOU-TCHIAMA (2005) dans une étude relative à la caractérisation physico-chimique de quelques essences tropicales. Cette étude montre que la fraction de vide est plus abondante dans des fibres de cellulose à index de cristallinité élevé. Cette fraction de vide est à l'origine de la forte absorption de certaines fibres de cellulose à fort index de cristallinité.

### III.1.1.2 Densité et porosité

Les valeurs de la densité du bois anhydre et du volume moyen des pores des matières premières retenues sont regroupées dans le tableau IX.

Tableau IX : Densité et porosité des matières premières

Espèce	Densité du bois anhydre	Volume moyen des pores (%)
DIBETOU	$0,425 \pm 0,009$	$71,7 \pm 0,6$
IROKO	$0,681 \pm 0,017$	$54,6 \pm 1,1$
MOABI	$0,718 \pm 0,006$	$52,1 \pm 0,4$

D'après les valeurs des densités obtenues dans notre étude (tableau IX), le MOABI, l'IROKO et le DIBETOU sont respectivement des bois lourd, mi-lourd et léger. Ces résultats sont confirmés par ceux de LOUPPE et *al.* (2008). Les volumes moyens des pores obtenus pour l'IROKO (54,6%), le MOABI (52,1%) et le DIBETOU (71,7%) indiquent que ces bois sont essentiellement poreux.

### III.1.1.3 Caractérisation texturale

La caractérisation texturale a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés de MEB des résidus de DIBETOU, de l'IROKO et de MOABI sont présentés sur les figures 23, 24 et 25.

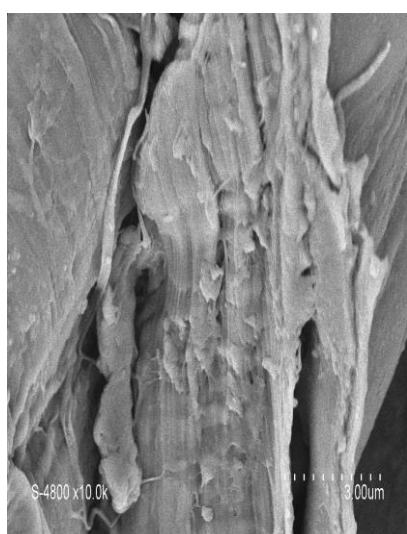


Figure 23 : MEB des sciures de DIBETOU

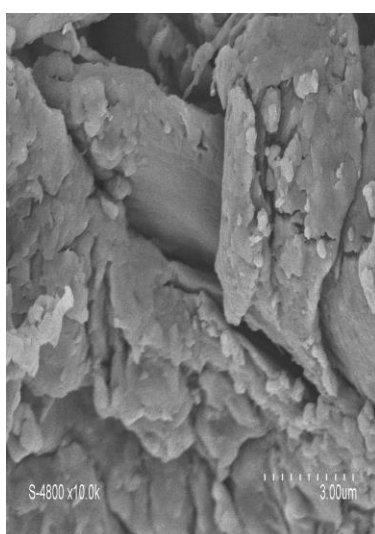


Figure 24 : MEB des sciures de l'IROKO

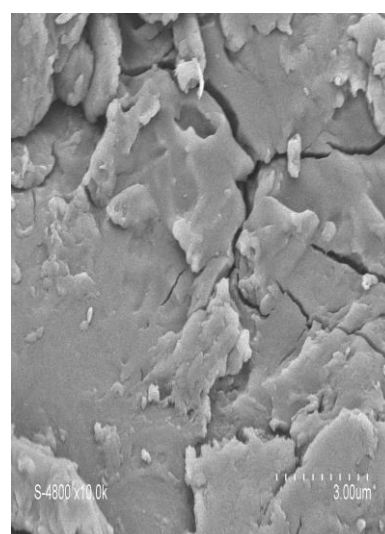


Figure 25 : MEB des sciures de MOABI

Le volume moyen des pores des résidus de DIBETOU (71,7 %), de l'IROKO (54,6 %) et de MOABI (52,1 %) calculé précédemment (tableau IX) indique que ces essences sont essentiellement poreuses. La visualisation de la texture des matières premières par microscopie électronique à balayage a été envisagée afin de confronter ces résultats sur la porosité. L'observation directe des clichés de MEB nous a permis de réaliser que le DIBETOU présentait des pores disséminés. L'IROKO et le MOABI présentent également des pores mais en quantités inférieures. La microscopie électronique à balayage confirme donc que ces trois essences sont poreuses.

Ainsi, les résidus ligneux de DIBETOU, de l'IROKO et de MOABI peuvent donc être utilisés comme matières premières dans la préparation des charbons actifs.

### III.1.2 Caractérisation chimique

L'analyse minérale élémentaire et la composition chimique du matériau ligneux sont présentées dans les tableaux X et XI. La figure 38 et le tableau XII présentent respectivement leurs spectres IRTF et les bandes caractéristiques.

Tableau X : Analyse minérale élémentaire par fluorescence X

Espèce	Ca (%)	K (%)	Fe (%)	S (%)	P (%)	Mn (%)	Si (%)
DIBETOU	0,530	0,029	0,046		0,056		
IROKO	1,661	0,827	0,137	0,055	0,051	0,023	
MOABI	0,303	0,414	0,064	0,050		0,019	0,093

Tableau XI : Composition chimique

Espèce	Cellulose (%)	Hémicelluloses (%)	Lignine (%)	Extrait éthanol-toluène (%)	Extrait à l'eau (%)	Extrait à la soude (%)	Cendres (%)
IROKO	41,6 ± 0,3	15,7 ± 0,3	28,3 ± 1,0	10,8 ± 0,1	6,7 ± 0,1	19,8 ± 0,1	2,22 ± 0,04
MOABI	40,5 ± 0,3	14,9 ± 0,3	29,6 ± 1,0	13,9 ± 0,1	3,7 ± 0,1	19,7 ± 0,1	0,50 ± 0,04
DIBETOU	44,3 ± 0,3	15,3 ± 0,3	28,7 ± 1,0	10,0 ± 0,1	6,6 ± 0,1	23,6 ± 0,1	0,43 ± 0,04

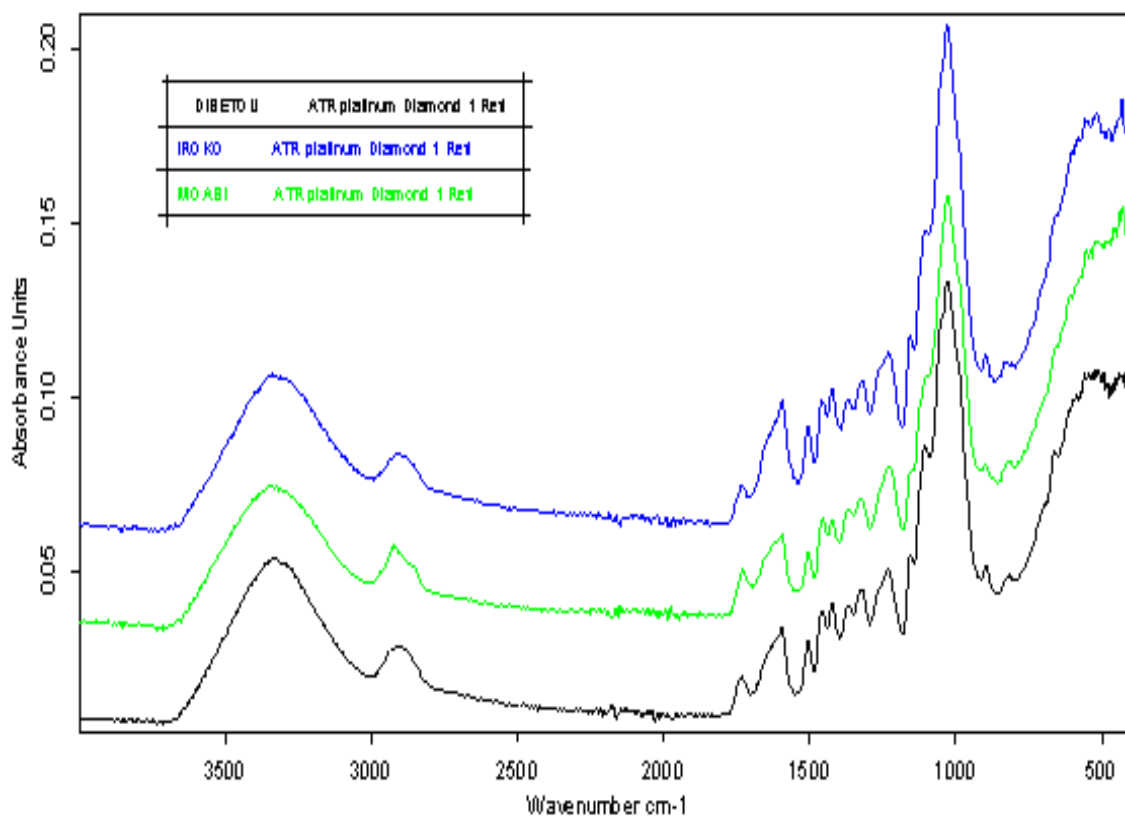


Figure 26 : Spectres IRTF des sciures de DIBETOU, de l'IROKO et du MOABI

Tableau XII : Bandes IRTF caractéristiques des résidus ligneux retenus

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )			Attribution des bandes
DIBETOU	IROKO	MOABI	
3404	3408	3409	O-H lié (cisaillement) : Polysaccharides.
2919	2918	2925	C-H (élongation symétrique) : Polysaccharides.
1736	1737	1734	Groupes esters C=O (élongation symétrique) : Xylanes acétylés.
1597	-	1597	C=C cycle aromatique (élongation symétrique) : Lignine, tanins.
1507	1509	1507	C=C cycle aromatique (élongation symétrique) : Lignine, tanins.
1463	1463	1463	C-H de groupes méthyles et méthylènes (élongation asymétriques) : lignine, polysaccharides
1425	1426	1425	Déformation dans le plan de groupes C-H et vibration aromatique : lignine, polysaccharides
1373	1374	1374	Déformation dans le plan de groupes C-H <sub>2</sub> : Polysaccharides
1330	1319	1332	Vibration C aromatique-O des unités syringyles et déformation dans le plan de groupes CH <sub>2</sub> : lignine, polysaccharides.
1241	1244	1240	Déformation des groupes acétyles (Xylanes) et vibrations des unités syringyles : lignine, polysaccharides.
1160	1161	1160	Vibration C-O-C des hémicelluloses et de la cellulose (élongation asymétrique) : polysaccharides
1113	1113	1124	Vibration O-H de la cellulose et des hémicelluloses : polysaccharides
1058	1057	1106	Vibration C-O de la cellulose et des hémicelluloses : polysaccharides
1036	1036	1049	Vibration des liaisons glycosiques : polysaccharides
897	897	898	Vibration cycle aromatique trisubstitués : lignines conifères
822	825	818	Groupe C-OH, Vibration de déformation dans le plan : Cellulose
665	664	662	O-H lié (cisaillement) : Polysaccharides.

Le taux de matières minérales varie selon l'espèce étudiée (tableau X). Les éléments majeurs au sein de la matière minérale des résidus ligneux retenus sont : le calcium, le potassium et le fer.

Les taux d'humidité du DIBETOU ( $12,3 \pm 0,1$ ), de l'IROKO ( $12,6 \pm 0,4$ ) et du MOABI ( $12,2 \pm 0,2$ ) sont inférieurs à 13 %, ces échantillons sont dits desséchés. Les conditions opératoires de séchage étant identiques, on retrouve tout logiquement des valeurs du taux d'humidité proches pour tous les échantillons de la biomasse utilisée.

Il apparaît que le DIBETOU, l'IROKO et le MOABI ont une constitution chimique semblable à celle des feuillus tropicaux : leurs teneurs en lignine, cellulose, hémicelluloses et extraits sont moyennes (tableau XI). L'IROKO contient beaucoup de cendres (2,22 %) contrairement au DIBETOU (0,43 %) et au MOABI (0,50 %). Nos résultats sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par le Laboratoire de la Division Chimique du CTFT (ATIBT, 1976). Des différences majeures sont notées pour les teneurs en extraits et cendres



qui sont élevées dans notre étude. Ces différences s'expliqueraient par le fait que la composition chimique du bois varie selon l'espèce, l'individu, l'âge, le point de prélèvement et l'environnement de croissance. De plus, les études effectuées par COSGROVE (2000) ont montré que la quantité de charbon est principalement due à la fraction de lignine présente dans la biomasse. La structure de la cellulose montre qu'elle est constituée en plus de sa partie cristalline, d'une zone amorphe et d'une fraction de vide qui joue un rôle important dans la pénétration et la diffusion des produits chimiques à travers les fibres. La fraction de vide influe sur les propriétés d'absorption des fibres (SAFOU – TCHIAMA, 2005); d'où l'intérêt de la caractérisation chimique du matériau avant l'étape de pyrolyse.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous a permis d'identifier les groupements fonctionnels au sein de nos matériaux. Les spectres infrarouges des sciures de DIBETOU, de l'IROKO et de MOABI sont représentés à la Figure 26. Les principales bandes de vibration associées à ces spectres sont répertoriées dans le Tableau XII. Ces spectres montrent les bandes caractéristiques des polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) et de la lignine.

## **III.2 CARBONISATION ET ACTIVATION DES RESIDUS LIGNEUX**

### **III.2.1 Carbonisation**

Il nous a paru nécessaire, dans un premier temps, d'optimiser les paramètres thermiques influençant la carbonisation à savoir : la vitesse de chauffe, la température finale et le temps de séjour à la température finale. Les essais ont ainsi été effectués sur les copeaux de MOABI, de DIBETOU et de l'IROKO.

Dans le cadre de nos travaux pour lesquels la production des charbons est à favoriser, la pyrolyse lente de la biomasse est la technique la plus intéressante. Ce type de pyrolyse se réalise avec un temps de résidence élevé, une vitesse de chauffe faible et une température basse.

L'analyse thermique nous a permis de fixer l'intervalle de la température de carbonisation. L'échantillon de DIBETOU (12,9851 mg) a été utilisé et nous avons travaillé dans la plage de température allant de 0 à 1200°C. La figure 27 présente les thermogrammes couplés d'analyse thermogravimétrique (TGA) et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

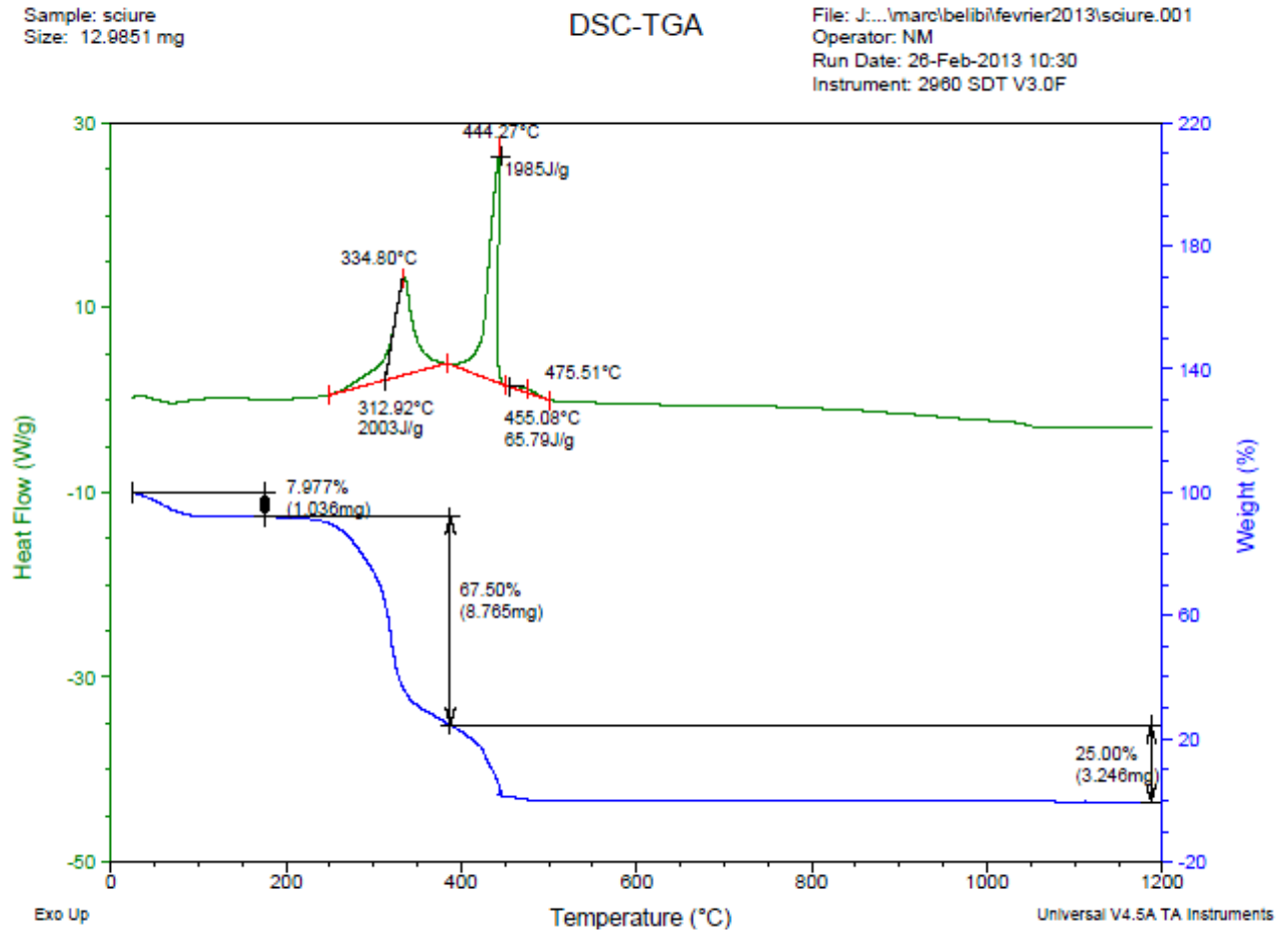


Figure 27 : Thermogrammes couplés DSC /TGA du DIBETOU

Le thermogramme TGA relatif à la pyrolyse des résidus de DIBETOU (fig. 27) révèle l'existence de trois étapes lors de la pyrolyse. La première étape, correspondant à une perte de masse de 7,977%, se fait à des températures inférieures à 200°C. Cette étape est due à la réaction de déshydratation du matériau.

La deuxième étape, dont la perte de masse est de 67,50%, va de 200 à 400°C. Cette étape correspond à la décomposition des hémicelluloses (200 à 280°C), suivie de la dégradation de la cellulose (300 à 400°C). La fraction de lignine dégradée, bien que sa dégradation commencerait vers 200°C, reste faible.

La troisième étape, correspondant à une perte de masse de 25%, va de 400 à 475°C. Cette étape est due à la dégradation de la lignine. Au-delà de 475°C, on remarque une certaine stabilité du thermogramme parce que toute la cellulose s'est décomposée ainsi que toutes les hémicelluloses. Pour la suite, l'évolution de la perte de masse n'est assurée que par la décomposition de la lignine qui continuerait après 600°C.

Afin d'étudier la thermicité de la réaction de la pyrolyse des résidus de DIBETOU, nous avons fait appel à la Calorimétrie différentielle à balayage. Le thermogramme DSC

relatif à la pyrolyse de ces résidus (fig.27) présente trois déflexions thermiques qui se présentent comme suit :

- le premier pic, exothermique, se situant aux environs de 280°C pourrait être attribué à la dégradation des hémicelluloses. C'est la torréfaction du bois (ZERIOUH, 1995)
- le deuxième pic vers les 400°C, exothermique, est celui de la décomposition de la cellulose. A la fin de cette étape, nous obtenons un mélange de charbon et lignine (ZERIOUH, 1995)
- le troisième pic, exothermique, situé à 475,51°C est dû à la décomposition de la lignine qui s'accompagne d'un dégagement de goudron et du départ des gaz adsorbés.

La réaction globale de la pyrolyse des résidus de DIBETOU est exothermique dans notre étude. Nous avons donc retenu une température finale de carbonisation supérieure à la valeur de 475°C.

Nous avons défini deux niveaux pour chaque facteur étudié par rapport à l'analyse thermique (TGA et DSC) effectuée sur le DIBETOU et au type de pyrolyse choisie (pyrolyse lente) :

Facteur 1 (la température finale)

Niveau +1 : 700°C

Niveau -1 : 600°C

Facteur 2 (la vitesse de chauffe)

Niveau +1 : 3°C/min

Niveau -1 : 1°C/min

Facteur 3 (le temps de séjour à la température finale)

Niveau +1 : 5 heures

Niveau -1 : 2 heures

L'étude des paramètres thermiques est effectuée sur quatre échantillons de chaque essence. Nous avons effectué un test de contrôle de l'efficacité des charbons obtenus par la détermination de l'indice d'iode. La matrice des essais suivante a été établie (Tableau XIII).

Tableau XIII : Matrice des essais de la carbonisation

Numéro de l'essai	Température finale	Vitesse de chauffe	Temps de séjour à la température finale	Echantillon		
				DIBETOU	IROKO	MOABI
1	600°C	3°C/min	2 heures 00 min	DI62	IR62	MO62
2	700°C	3°C/min	2 heures 00 min	DI72	IR72	MO72
3	700°C	1°C/min	2 heures 00 min	DI72*	IR72*	MO72*
4	700°C	1°C/min	5 heures 00 min	DI75*	IR75*	MO75*

1<sup>er</sup> cas : Charbons préparés à la température de 600°C, à la vitesse de chauffe de 3°C/min et au temps de séjour de 2 heures (DI62, IR62, MO62), tableau XIV.

Tableau XIV : Indices d'iode des charbons DI62, IR62, MO62

Echantillon	Masse de charbon (g)	Indice d'iode (mg/g)
IR62	0,2000	114±13
DI62	0,2000	140±13
MO62	0,2000	127±13

2<sup>ème</sup> cas : Charbons préparés à la température de 700°C, à la vitesse de chauffe de 3°C/min et au temps de séjour de 2 heures (DI72, IR72, MO72), tableau XV.

Tableau XV : Indices d'iode des charbons DI72, IR72, MO72

Echantillon	Masse de charbon (g)	Indice d'iode (mg/g)
IR72	0,2000	140±13
DI72	0,2000	148±13
MO72	0,2000	152±13

3<sup>ème</sup> cas : Charbons préparés à la température de 700°C, à la vitesse de chauffe de 1°C/min et au temps de séjour de 2 heures (DI72\*, IR72\*, MO72\*), tableau XVI.

Tableau XVI : Indices d'iode des charbons DI72\*, IR72\*, MO72\*

Echantillon	Masse de charbon (g)	Indice d'iode (mg/g)
IR72*	0,2000	146±13
DI72*	0,2000	152±13
MO72*	0,2000	159±13

4<sup>ème</sup> cas : Charbons préparés à la température de 700°C, à la vitesse de chauffe de 1°C/min et au temps de séjour de 5 heures (DI75\*, IR75\*, MO75\*), tableau XVII.

Tableau XVII : Indices d'iode des charbons DI75\*, IR75\*, MO75\*

Echantillons	Masse de charbon (g)	Indice d'iode (mg/g)
DI75*	0,2000	171±13
IR75*	0,2000	159±13
MO75*	0,2000	108±13

Il en découle:

- que l'indice d'iode des charbons varie peu avec la température finale de carbonisation. Pour tous nos échantillons, la température finale optimale est fixée à 600 °C ou 700°C.
- que la vitesse de chauffe aurait une légère influence sur l'indice d'iode. Plus elle est rapide moins le charbon est adsorbant.
- que la durée de temps de séjour à la température finale est de 05 heures pour l'IROKO et le DIBETOU mais de 02 heures pour le MOABI.

Il est donc nécessaire d'atteindre une température critique de carbonisation qui correspondrait à la température nécessaire pour libérer les pores des matières volatiles. Par ailleurs, l'augmentation de la vitesse de chauffe a un effet néfaste sur l'efficacité des

charbons. Un apport d'énergie trop rapide ne permet pas de libérer de façon homogène les micropores. Une vitesse de chauffe lente permet d'obtenir un apport thermique plus uniforme et d'éviter le phénomène de gonflement des pores.

Nous avons alors retenu les paramètres thermiques présentés dans le tableau XVIII pour réaliser l'activation chimique des matières premières retenus.

Tableau XVIII : Paramètres thermiques optimums des charbons obtenus

Essence	Température finale	Vitesse de chauffe	Temps de séjour à la température finale	Echantillon
DIBETOU	700°C	1°C/min	05 heures	DI75*
IROKO	700°C	1°C/min	05 heures	IR75*
MOABI	700°C	1°C/min	02 heures	MO72*

### III.2.2 Activation

Nous avons utilisé un modèle empirique (méthodologie des plans d'expériences) qui nous permet d'avoir l'information recherchée en réalisant un minimum d'expériences. Ces plans d'expériences constituent essentiellement une stratégie de planification d'expériences.

Cette méthodologie s'articule selon trois étapes :

- la formulation du problème expérimental
- le choix de la famille des plans : plans pour l'étude des facteurs (plans de criblage) ou plan pour la modélisation des surfaces de réponses (plans d'optimisation)
- Les analyses et les résultats.

Les plans de criblage permettent de déterminer le poids des facteurs sur les réponses d'un système à partir d'un modèle tandis que les plans d'optimisation interviennent dans la détermination des valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière du système à partir d'un modèle mathématique

Tableau XIX : Etude du criblage sur l'agent chimique

Facteur	Nombre de niveaux	Niveaux	Echantillon
Ratio biomasse/solution d'imprégnation	2	1g/15 ml	(1)
		1g/20ml	(2)
Concentration de l'agent activant	3	20%	(1)
		40%	(2)
		60%	(3)
Durée de l'imprégnation	2	2 heures	(1)
		6 heures	(2)

Les échantillons de charbons actifs obtenus, en tenant compte des paramètres thermiques optimums déterminés plus haut, sont répertoriés dans les tableaux XX, XXI et XXII. Trois essais sont effectués pour s'affranchir des problèmes de reproductivité de l'expérience.

Tableau XX : Liste des échantillons des charbons actifs de MOABI

Echantillon	Imprégnation			Indice d'iode (mg/g) ± 13	
	Agent activant	Durée de l'imprégnation (h)	Concentration de l'agent activant		Ratio biomasse / solution d'imprégnation
2MON201	NaOH	2	20%	1g/15ml	629
2MON401	NaOH	2	40%	1g/15ml	546
2MON601	NaOH	2	60%	1g/15ml	362
6MON201	NaOH	6	20%	1g/15ml	398
6MON401	NaOH	6	40%	1g/15ml	438
6MON601	NaOH	6	60%	1g/15ml	476
2MON202	NaOH	2	20%	1g/20ml	559
2MON402	NaOH	2	40%	1g/20ml	508
2MON602	NaOH	2	60%	1g/20ml	438
6MON202	NaOH	6	20%	1g/20ml	360
6MON402	NaOH	6	40%	1g/20ml	381
6MON602	NaOH	6	60%	1g/20ml	502
2MOS201	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	20%	1g/15ml	533
2MOS401	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	40%	1g/15ml	267
2MOS601	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	60%	1g/15ml	237
6MOS201	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	20%	1g/15ml	165
6MOS401	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	40%	1g/15ml	318
6MOS601	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	60%	1g/15ml	131
2MOP201	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	20%	1g/15ml	326
2MOP401	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	40%	1g/15ml	377
2MOP601	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	60%	1g/15ml	402
6MOP201	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6	20%	1g/15ml	440
6MOP401	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6	40%	1g/15ml	495
6MOP601	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6	60%	1g/15ml	449

Tableau XXI : Liste des échantillons des charbons actifs de l'IROKO

Echantillon	Imprégnation			Indice d'iode (mg/g) ±13	
	Agent activant	Durée de l'imprégnation (h)	Concentration de l'agent activant		Ratio biomasse/solution d'imprégnation
2IRN202	NaOH	2	20%	1g/20ml	318
2IRN402	NaOH	2	40%	1g/20ml	339
2IRN602	NaOH	2	60%	1g/20ml	394
6IRN202	NaOH	6	20%	1g/20ml	381
6IRN402	NaOH	6	40%	1g/20ml	453
6IRN602	NaOH	6	60%	1g/20ml	478
24IRN602	NaOH	24	60%	1g/20ml	334
24IRN601	NaOH	24	60%	1g/15ml	440
2IRS201	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	20%	1g/15ml	334
2IRS401	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	40%	1g/15ml	233
2IRS601	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	60%	1g/15ml	266
6IRS201	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	20%	1g/15ml	457
6IRS401	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	40%	1g/15ml	538
6IRS601	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	60%	1g/15ml	787
2IRP201	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	20%	1g/15ml	572
2IRP401	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	40%	1g/15ml	622
2IRP601	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	60%	1g/15ml	559
6IRP201	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6	20%	1g/15ml	631
6IRP401	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6	40%	1g/15ml	656
6IRP601	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6	60%	1g/15ml	567

Tableau XXII : Liste des échantillons des charbons actifs de DIBETOU

Echantillon	Imprégnation			Indice d'iode (mg/g) ±13
	Agent activant	Durée de l'imprégnation (h)	Concentration de l'agent activant	
2DIN202	NaOH	2	20%	279
2DIN402	NaOH	2	40%	514
2DIN602	NaOH	2	60%	591
6DIN202	NaOH	6	20%	387
6DIN402	NaOH	6	40%	705
6DIN602	NaOH	6	60%	762
24DIN602	NaOH	24	60%	576
24DIN601	NaOH	24	60%	373
2DIS202	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	20%	203
2DIS402	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	40%	356
2DIS602	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2	60%	279
6DIS202	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	20%	567
6DIS402	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	40%	614
6DIS602	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	60%	660
2DIP202	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	20%	631
2DIP402	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	40%	627
2DIP602	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2	60%	618
6DIP202	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6	20%	690
6DIP402	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6	40%	610
6DIP602	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6	60%	627

Les facteurs optimums pour l'agent chimique sont répertoriés dans le tableau XXIII

Tableau XXIII : Facteurs optimums de l'agent chimique

Facteurs optimums	Agent Activant	Concentration de l'agent activant	Durée de l'imprégnation	Ratio biomasse/solution d'imprégnation	Echantillon
MOABI	NaOH	20%	02 heures	1g/15ml	2MON201
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20%	02 heures	1g/15ml	2MOS201
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	40%	06 heures	1g/15ml	6MOP401
IROKO	NaOH	60%	06 heures	1g/15ml	6IRN601
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60%	06 heures	1g/15ml	6IRS601
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	40%	06 heures	1g/15ml	6IRP401
DIBETOU	NaOH	60%	06 heures	1g/20ml	6DIN602
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60%	06 heures	1g/20ml	6DIS602
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20%	06 heures	1g/20ml	6DIP202

La codification des échantillons se présente de la manière suivante : XAB $\alpha$ YOZ avec X, la durée d'imprégnation ; AB, les échantillons (MO pour le MOABI, IR pour l'IROKO et DI pour le DIBETOU) ;  $\alpha$ , les agents activateurs (N pour NaOH, S pour H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, P pour H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ; YO, la concentration de l'agent activateur (YO %) ; Z, le ratio biomasse/solution d'imprégnation.

L'optimisation des paramètres thermiques et des facteurs de l'agent chimique nous a amené à retenir pour l'étude des propriétés physico-chimiques, les échantillons de charbons

présentés dans les tableaux XVIII et XXIII à savoir : DI75\*, IR75\*, MO72\*, 2MON201, 2MOS201, 6MOP401, 6IRN601, 6IRS601, 6IRP401, 6DIN602, 6DIS602, 6DIP202. Cette optimisation a permis de déterminer les conditions de préparation des charbons actifs les plus performants.

### III.3 CARACTERISATION PHYSIQUE DES CHARBONS OBTENUS

Les propriétés physiques des charbons actifs, à savoir la porosité et la surface spécifique ont été étudiées par adsorption en solution de l'iode et du bleu de méthylène et par adsorption en phase gazeuse de l'azote.

#### III.3.1 Détermination de la porosité des charbons actifs

Dans cette étude, afin de faciliter la lecture nous avons opté de désigner les échantillons retenus ainsi qu'il suit :

Origine	Echantillon	Température/Palier	Agent Activant	Désignation
DIBETOU	DI75*	700°C / 05 heures	// //	C1
	6DIP202	700°C / 05 heures	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	C2
	6DIS602	700°C / 05 heures	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C3
	6DIN602	700°C / 05 heures	NaOH	C4
IROKO	IR75*	700°C / 05 heures	// //	C5
	6IRP401	700°C / 05 heures	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	C6
	6IRS601	700°C / 05 heures	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C7
	6IRN601	700°C / 05 heures	NaOH	C8
MOABI	MO72*	700°C / 02 heures	// //	C9
	6MOP401	700°C / 02 heures	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	C10
	2MOS201	700°C / 02 heures	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C11
	2MON201	700°C / 02 heures	NaOH	C12
Charbons actifs commerciaux	F100	// //	// //	C13
	F200	// //	// //	C14
	F300	// //	// //	C15

#### III.3.1.1 Etude de la porosité par adsorption en solution

L'adsorption en solution a été étudiée d'une part par détermination de l'indice d'iode et de l'indice de bleu de méthylène, et d'autre part par établissement des isothermes d'adsorption. Ces deux molécules ont été retenues compte tenu de leur taille et de leur utilisation dans la détermination du pouvoir adsorbant des charbons actifs.

##### III.3.1.1.1 Indices d'iode et indices de bleu de méthylène

Par application de la méthode suggérée par GUEYE et *al.* (2011) et du mode opératoire indiqué par AVOM (2004) (Cf. paragraphes II.2.3.3.2.1 et II.2.3.3.2.2) nous avons



obtenu les résultats des tableaux XXIV pour l'indice d'iode (I) et XXV pour l'indice de bleu de méthylène ( $Q_{BM}$ ).

Tableau XXIV : Indices d'iode (I, mg/g) des charbons retenus

Charbons de DIBETOU		Charbons de l'IROKO		Charbons de MOABI		Charbons commerciaux	
Echantillon	I ± 13	Echantillon	I ± 13	Echantillon	I ± 13	Echantillon	I ± 13
DI75* (C1)	171	IR75* (C5)	159	MO72* (C9)	159	F100 (C13)	838
6DIP202 (C2)	690	6IRP401(C6)	656	6MOP401 (C10)	495	F200 (C14)	863
6DIS602 (C3)	660	6IRS601(C7)	787	2MOS201 (C11)	533	F300 (C15)	876
6DIN602 (C4)	762	6IRN601(C8)	478	2MON201(C12)	629		

Tableau XXV : Indices de bleu de méthylène  $Q_{BM}$  (mg/g) des charbons retenus

Charbons de DIBETOU		Charbons de l'IROKO		Charbons de MOABI		Charbons commerciaux	
Echantillon	$Q_{BM}$ ±0,02	Echantillon	$Q_{BM}$ ±0,02	Echantillon	$Q_{BM}$ ±0,02	Echantillon	$Q_{BM}$ ±0,02
DI75* (C1)	1,71	IR75* (C5)	1,45	MO72* (C9)	1,58	F100 (C13)	2,74
6DIP202 (C2)	1,68	6IRP401 (C6)	1,42	6MOP401 (C10)	1,81	F200 (C14)	1,75
6DIS602 (C3)	1,90	6IRS601 (C7)	2,33	2MOS201 (C11)	3,89	F300 (C15)	2,26
6DIN602(C4)	2,01	6IRN601 (C8)	1,47	2MON201(C12)	1,70		

Des études (AWWA, 1991) ont montré que la détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide donnant les informations sur la microporosité des charbons actifs. Les valeurs des indices d'iode des charbons actifs de résidus ligneux retenus sont comparables à celles des charbons actifs commerciaux étudiés (tableau XXIV). Les charbons actifs de ces résidus ligneux ont donc des pores accessibles à la molécule d'iode. L'ordre croissant des valeurs des indices d'iode obtenues  $C5 = C9 < C1 < C8 < C10 < C11 < C12 < C6 < C3 < C2 < C4 < C7 < C13 < C14 < C15$  montre que l'activation chimique créerait de nouveaux pores et que l'agent activant et la matière première utilisés dans la préparation des charbons actifs ont une influence sur l'efficacité de ces charbons. Ces tests de caractérisation à l'indice d'iode montrent une microporosité plus forte chez le charbon actif C7 pour ce qui est des charbons issus de résidus ligneux retenus avec un indice d'iode de 787mg/g et C15 pour les charbons actifs commerciaux avec 876mg/g. D'après ce test,  $H_2SO_4$  est l'agent activant le plus approprié tandis que l'IROKO est la matière première qui donne le meilleur charbon actif.

Par contre, l'indice de bleu de méthylène peut être mesuré pour quantifier les mésopores et les macropores (SIDO-P. et al., 2009). Les indices de bleu de méthylène répertoriés dans le tableau XXV (compris entre 1,42 et 3,89 mg/g) sont très inférieurs aux indices d'iode (tableau XXIV). Ces charbons ont donc peu de pores accessibles à la molécule de bleu de méthylène, molécule plus grosse que la molécule d'iode. Les tests de caractérisation à l'indice de bleu de méthylène montrent une macroporosité plus élevée pour le charbon actif indexé C11 avec 3,89 mg/g.

Il apparaît de la détermination de l'indice d'iode et de l'indice de bleu de méthylène que les charbons étudiés sont essentiellement microporeux (largeur des pores inférieure à 2 nm). Ces charbons pourraient donc servir à l'élimination des molécules fines (au traitement des eaux). La caractérisation de la porosité permet de choisir le type de charbon actif à utiliser pour éliminer une catégorie de polluants donnés. Les charbons actifs à tendance micropore sont plus adaptés pour traiter les particules fines.

### III.3.1.1.2 Isothermes d'adsorption de l'iode

Dans le cadre de notre étude, nous avons établi les isothermes d'adsorption de l'iode en solution aqueuse par application des modèles de Langmuir et de Freundlich (cf. sous-paragraphe I.4.4.2.2). Tous les essais se déroulent à la température de 25°C.

Les résultats expérimentaux du tableau XXXV (Annexe III.1) ont permis de construire les isothermes d'adsorption de Langmuir ( $Q_e = f(C_e)$ ), figures 28, 29, 30 et 31, les transformées linéaires de Langmuir ( $C_e/Q_e = f(C_e)$ ) figures 32, 33, 34 et 35 et les transformées linéaires de Freundlich ( $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ ) figures 36, 37, 38 et 39.

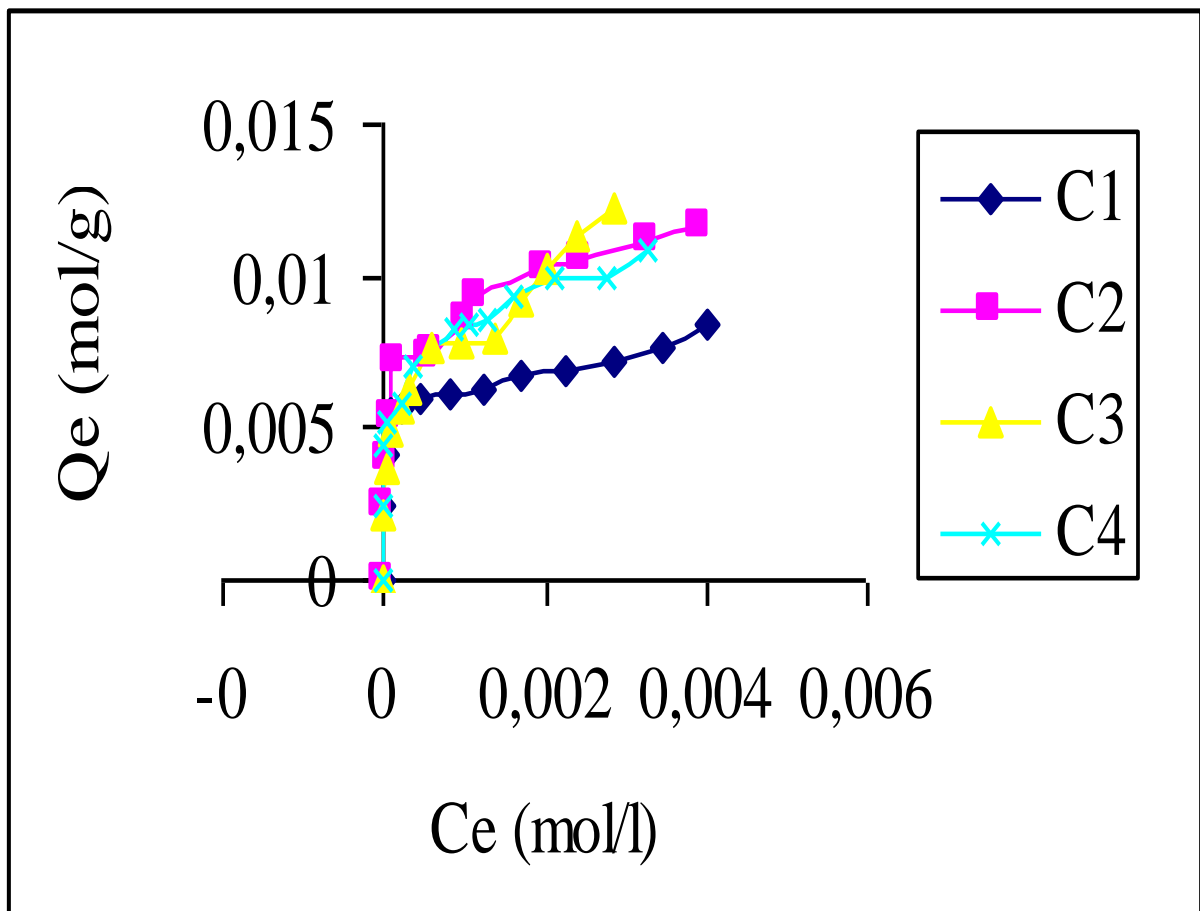


Figure 28 : Isothermes d'adsorption de l'iode par les charbons de DIBETOU

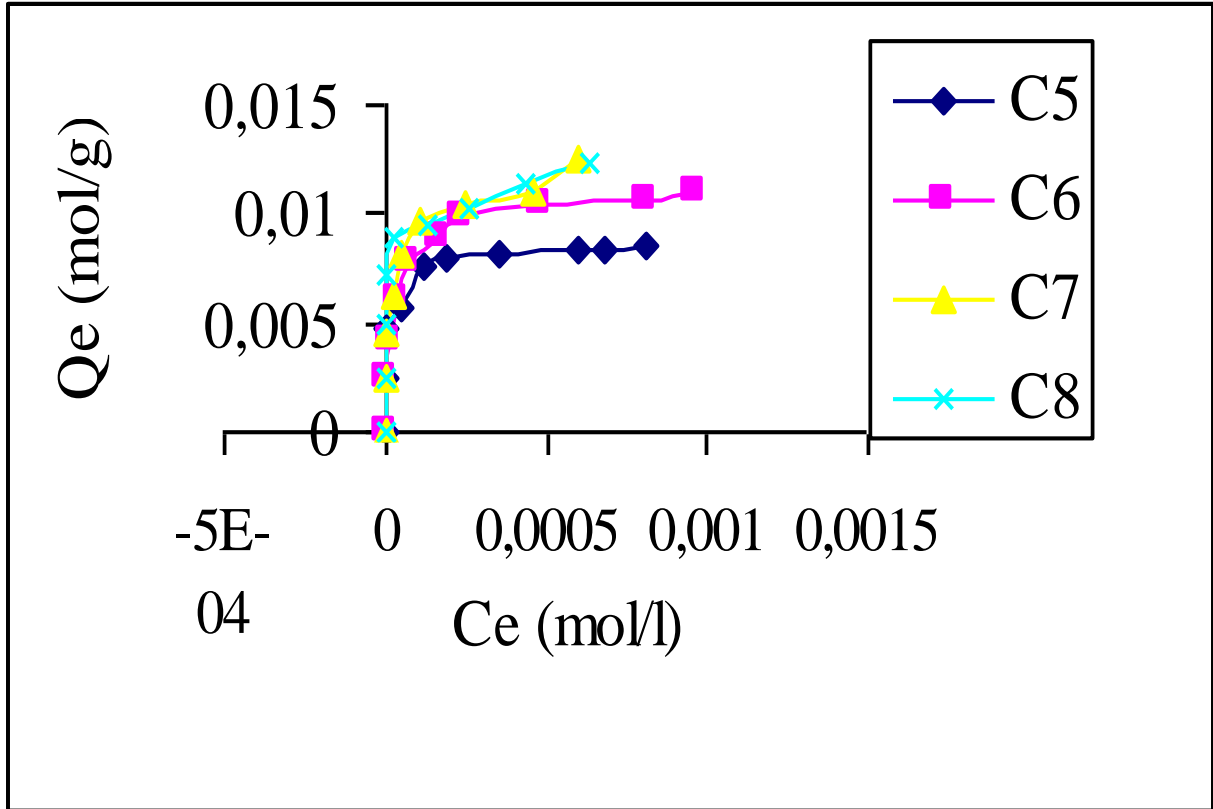


Figure 29 : Isothermes d'adsorption de l'iode par les charbons de l'IROKO

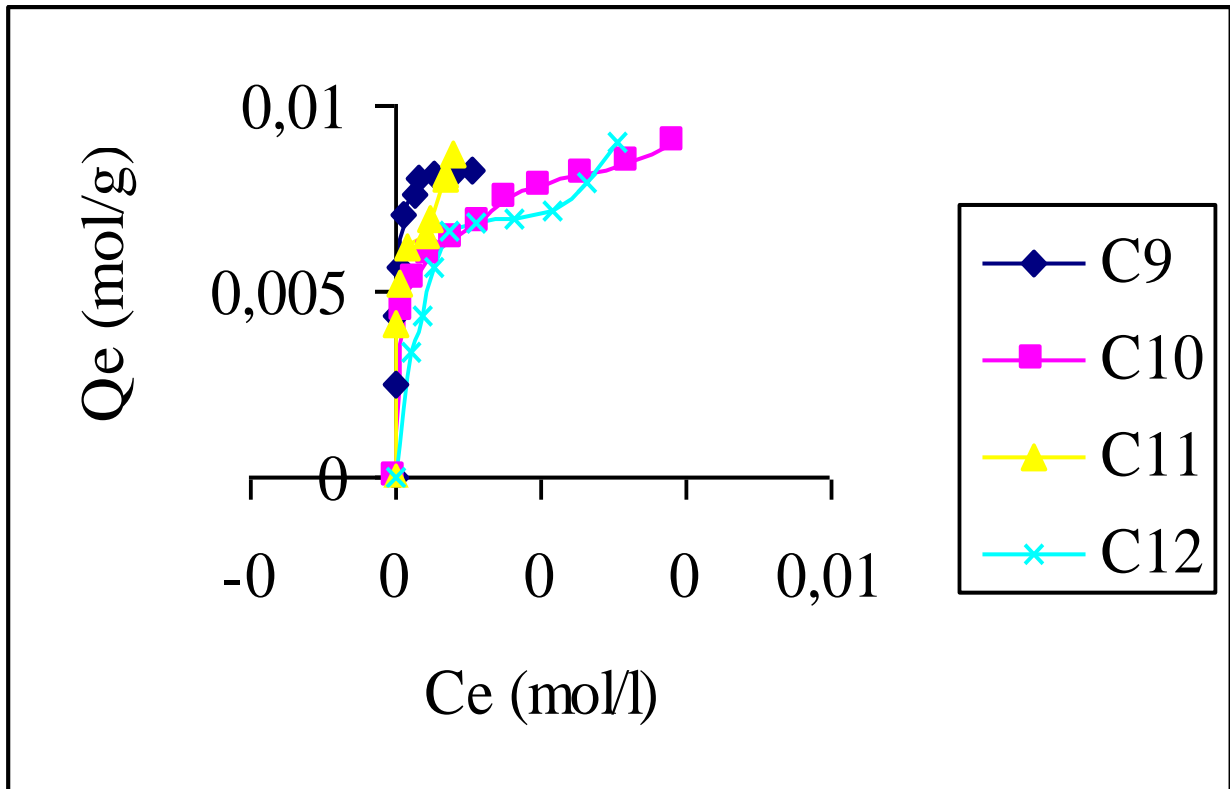


Figure 30 : Isothermes d'adsorption de l'iode par les charbons de MOABI

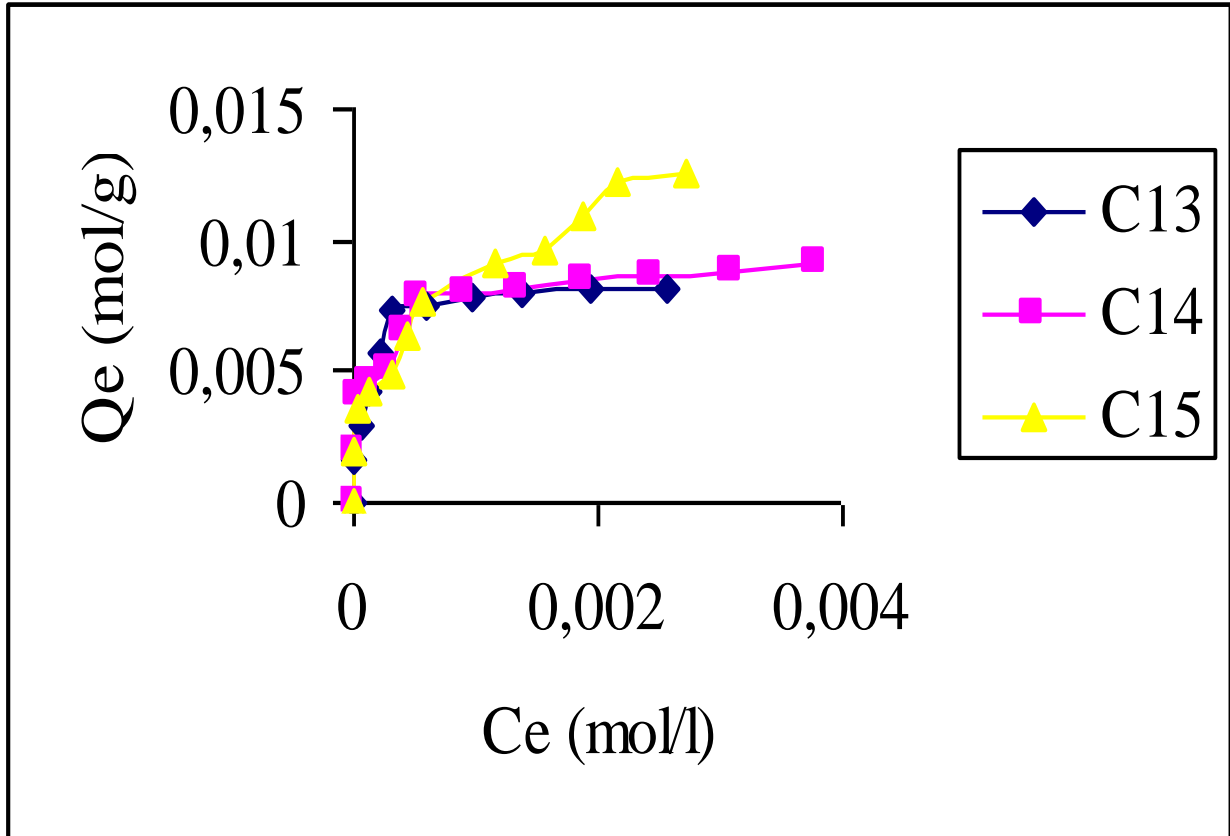


Figure 31 : Isothermes d'adsorption de l'iode par les charbons commerciaux

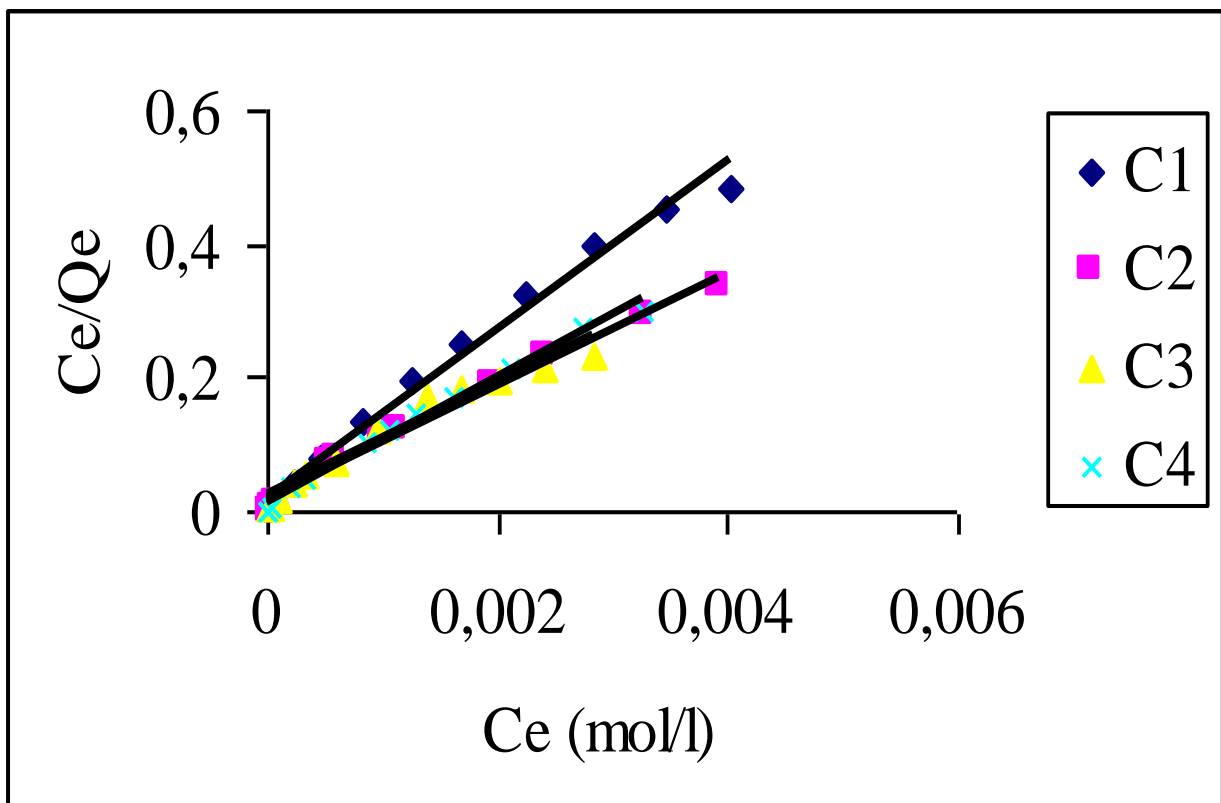


Figure 32 : Transformées de Langmuir des charbons de DIBETOU

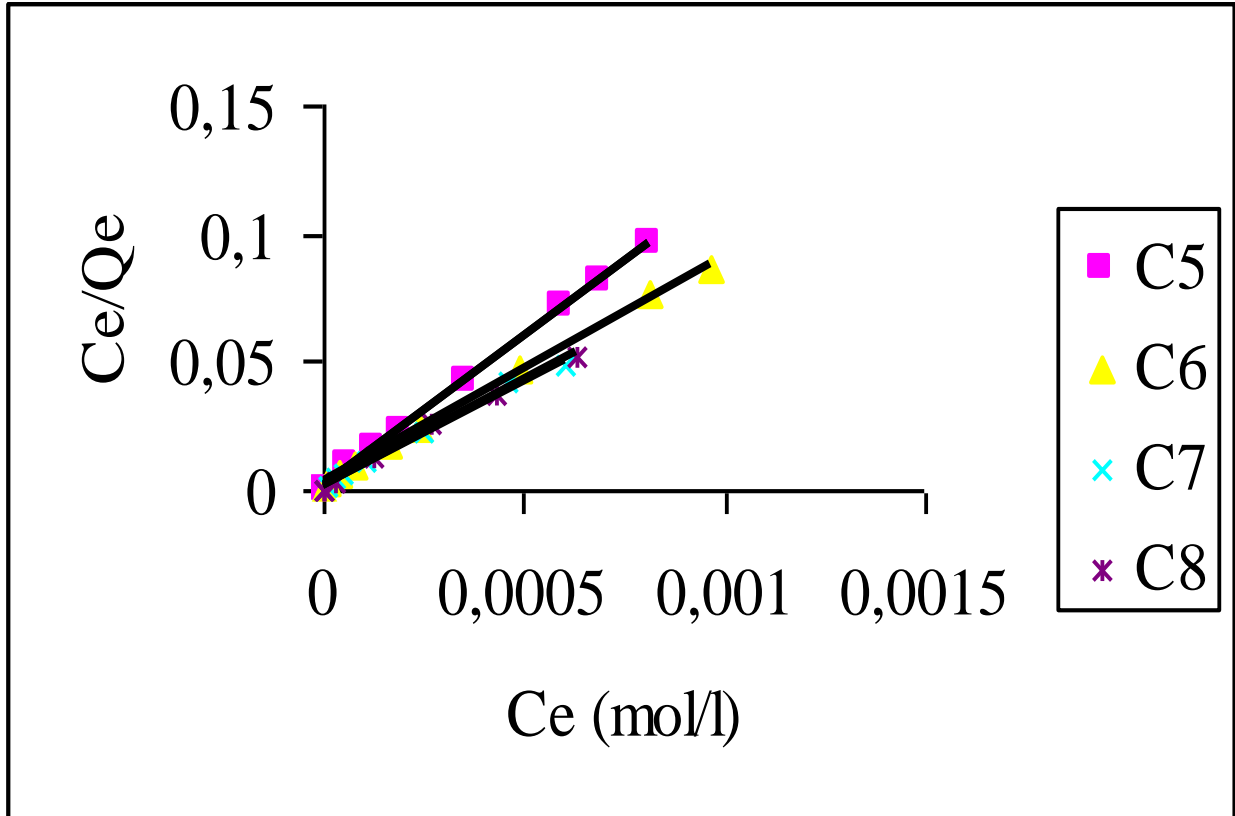


Figure 33 : Transformées de Langmuir des charbons de l'IROKO

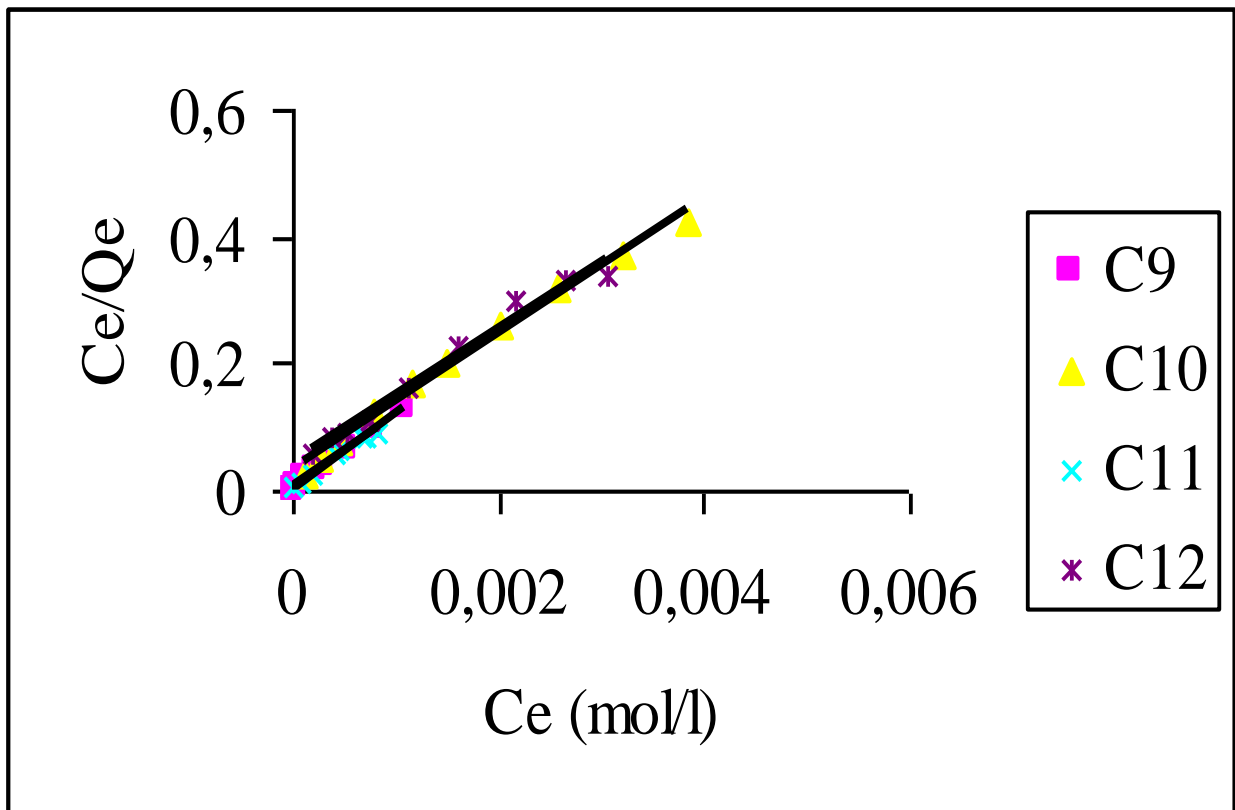


Figure 34 : Transformées de Langmuir des charbons de MOABI

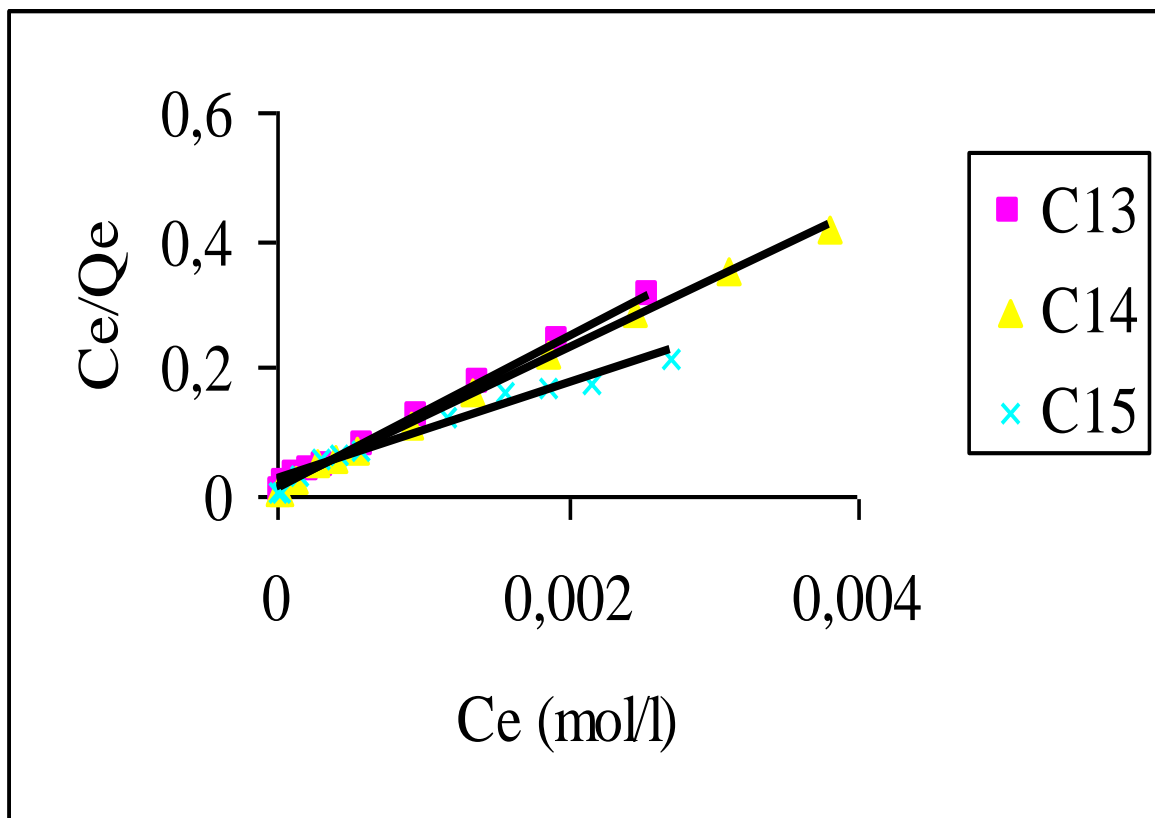


Figure 35 : Transformées de Langmuir des charbons commerciaux

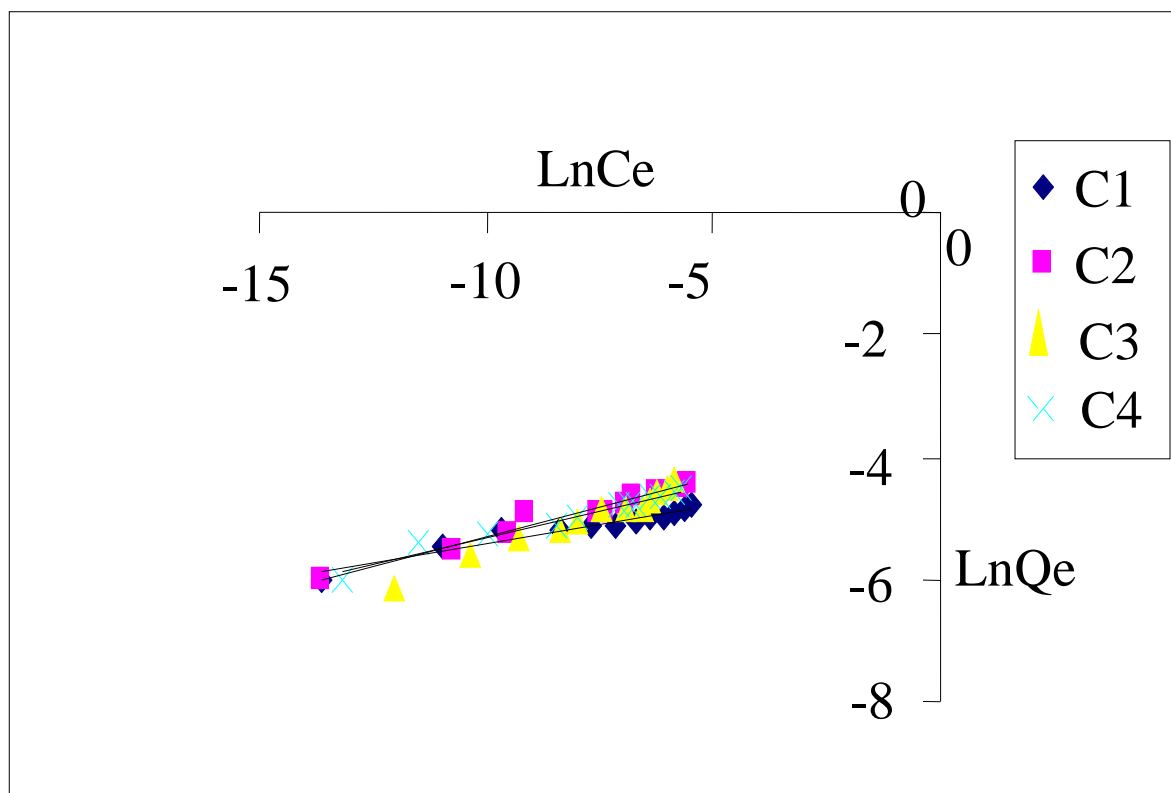


Figure 36 : Transformées de Freundlich des charbons de DIBETOU

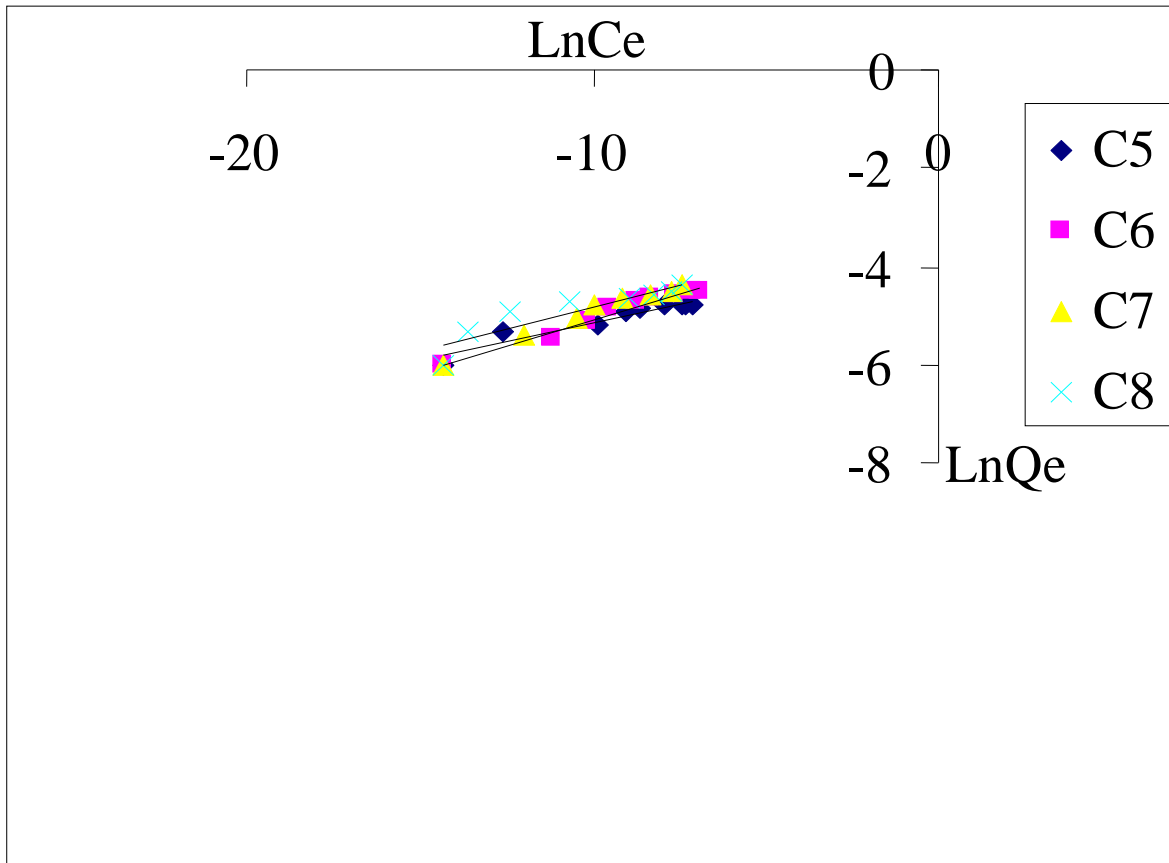


Figure 37 : Transformées de Freundlich des charbons de l'IROKO

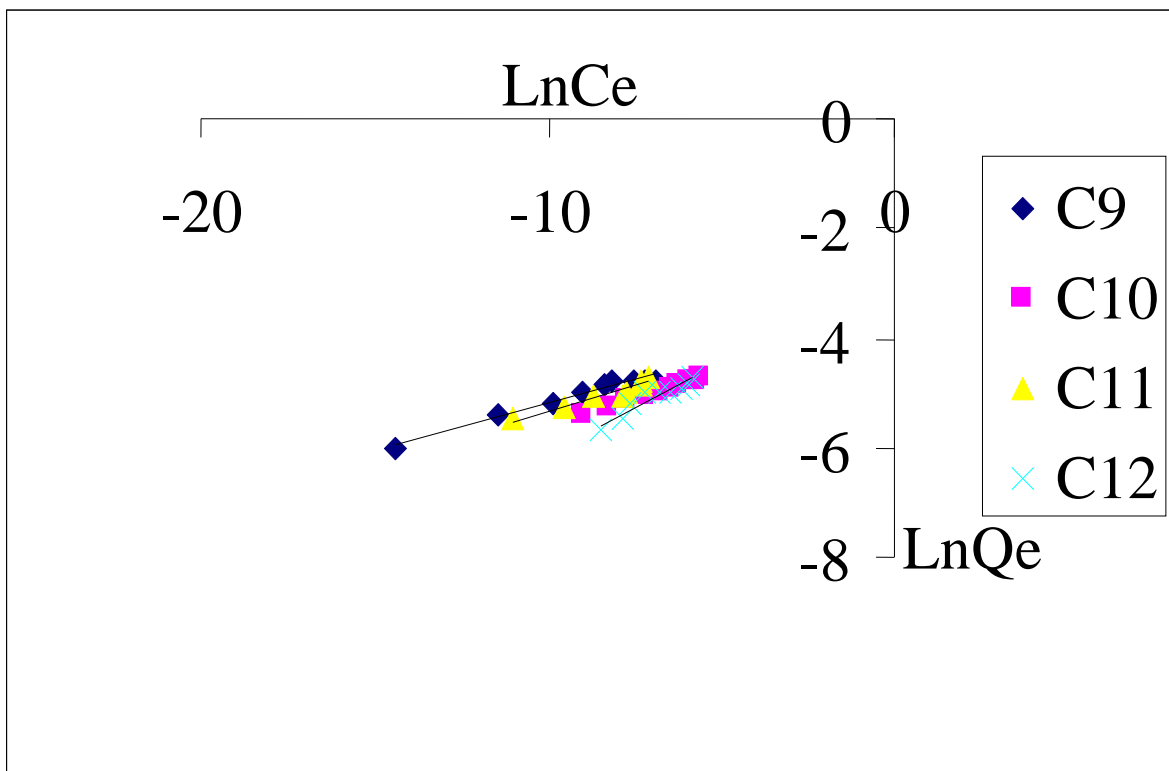


Figure 38 : Transformées de Freundlich des charbons de MOABI

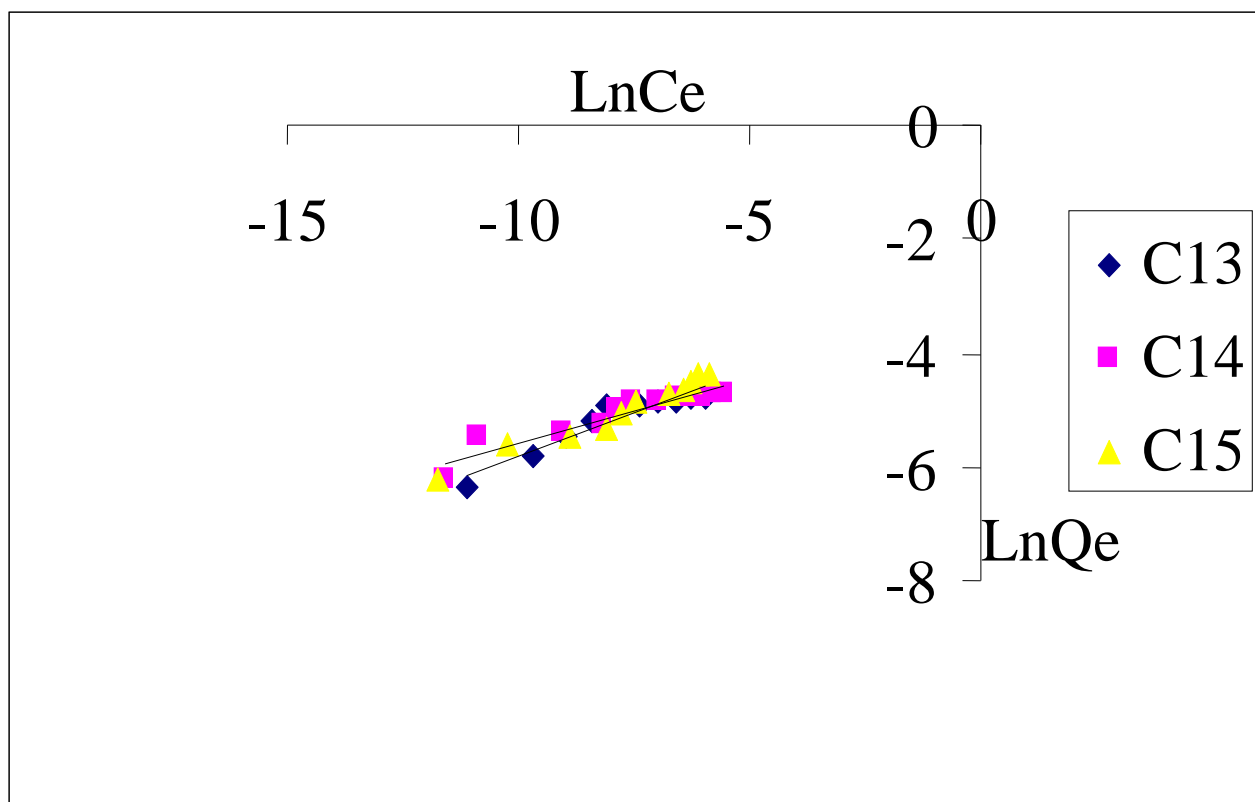


Figure 39 : Transformées de Freundlich des charbons commerciaux

Les résultats déduits des transformées linéaires de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de l'iode sont donnés dans le tableau XXVI. Les valeurs des coefficients de régression linéaire  $R^2$  sont comprises entre 0,828 et 0,999.

Tableau XXVI : Résultats déduits des transformées linéaires de Langmuir et de Freundlich

Echantillon	$Q_0$ ( $10^{-3}$ mol/g)	$K_L$ ( $10^4$ )	$K_F$	n
C1	7,92	0,683	0,0159	0,129
C2	11,70	0,538	0,0332	0,191
C3	11,86	0,387	0,0512	0,261
C4	10,62	0,692	0,0295	0,180
C5	8,57	7,779	0,0282	0,158
C6	11,22	3,565	0,0533	0,215
C7	12,27	4,528	0,0723	0,231
C8	12,05	6,916	0,0482	0,178
C9	8,39	6,273	0,0294	0,168
C10	9,27	0,350	0,0261	0,194
C11	8,80	1,515	0,0288	0,178
C12	9,35	0,248	0,0538	0,313
C13	8,50	1,089	0,0642	0,308
C14	9,18	0,825	0,0340	0,220
C15	13,17	0,310	0,0738	0,309



L'adsorption de l'iode obéit aux isothermes de Langmuir de type I (C5, C6, C9, C10, C13 et C14), de type II (C1, C2, C3, C4, C7, C8, C11 et C12) et de type IV (C15) avec la meilleure capacité d'adsorption de l'ordre de  $13,17 \times 10^{-3}$  mol/g (C15) pour les charbons commerciaux et de  $12,27 \times 10^{-3}$  mol/g (C7) pour les charbons actifs préparés. Les échantillons désignés C5, C6, C9, C10, C13 et C14 seraient des adsorbants microporeux où l'adsorption semble limitée à une ou deux couches. Les études (SIMITZIS *et al.*, 1995), montrent que ces charbons ont des pores dont le diamètre moyen se situe entre 0 et 25 Å. Par contre, les échantillons indexés C1, C2, C3, C4, C7, C8, C11 et C12 concernent les adsorptions où le nombre de couches de molécules adsorbées n'est pas limité alors que pour le charbon C15, il s'agirait d'une adsorption multicouche avec condensation capillaire dans les pores de l'adsorbant. En effet, plus les pores sont fins, plus leur contribution à la surface est importante et plus la possibilité d'adsorption multicouche est élevée. Le charbon C15 posséderait donc la structure la plus fine. L'ordre croissant du pouvoir adsorbant déterminé par rapport à la valeur de  $Q_0$  est le suivant :  $C1 < C9 < C13 < C5 < C11 < C14 < C10 < C12 < C4 < C6 < C2 < C3 < C8 < C7 < C15$ . Cet ordre n'est pas très différent de celui déduit par mesure de l'indice d'iode. La légère différence pourrait être liée aux erreurs d'expérience, au phénomène de condensation capillaire dans les pores de l'adsorbant ou de remplissage irrégulier de la surface du charbon, comme le proposent les études d'AVOM *et al.*(2002). Quel que soit le cas, l'échantillon C7 pour ce qui est des charbons préparés et C15 pour les charbons commerciaux sont les plus performants dans notre étude.

Les résultats obtenus par exploitation des données expérimentales par le modèle de Freundlich sont conformes à ceux signalés ci-dessus à savoir que les échantillons C7 ( $K_F = 0,0723$ ) et C15 ( $K_F = 0,0738$ ) sont les plus performants. Ce modèle est caractérisé par la constante (n) qui est une indication sur l'amplitude et la diversité des énergies liées à un type particulier d'adsorption alors que ( $K_F$ ) indique la capacité d'adsorption. D'après WEBER *et al.* (1992), plus la valeur de  $K_F$  est élevée, plus grande est l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbat et plus l'adsorbant est poreux. En outre, les études (ANWAR, 2007) montrent que la constante (n) est un paramètre compris entre 0 et 1 et traduit l'état de surface de l'adsorbant (degré d'homogénéité). Plus la constante (n) s'approche de l'unité et plus la surface est homogène ; quand n tend vers zéro, la surface devient hétérogène. Ainsi, l'échantillon C12 ( $n=0,313$ ) possède la surface la plus homogène des charbons étudiés à l'opposé de l'échantillon C1 ( $n=0,129$ ).

### III.3.1.1.3 Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse ont été établies par application des modèles de Langmuir et de Freundlich (cf. sous-paragraphe I.4.4.2.2). Tous les essais se déroulent à la température de 25°C.

La mesure de la variation d'absorbance (A) de la solution-mère de bleu de méthylène de concentration  $5,57 \times 10^{-5}$  mol/L en fonction de la longueur d'onde a donné  $\lambda_{\max} = 665$  nm correspondant à la valeur maximale du coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon_{\max}$ ). La mesure de l'absorbance des solutions obtenues par dilution de cette solution – mère et dont les concentrations varient entre  $0,56 \times 10^{-5}$  et  $5,57 \times 10^{-5}$  mol/L (Tableau XXVII) a conduit à la courbe d'étalonnage  $A = f(C)$  (figure 40).

Tableau XXVII : Etalonnage d'une solution de bleu de méthylène

$C_0$ ( $10^{-5}$ mol/L)	0	0,56	1,11	1,67	2,79	3,90	4,46	5,57
A	0	0,210	0,356	0,654	1,116	1,424	1,676	2,094

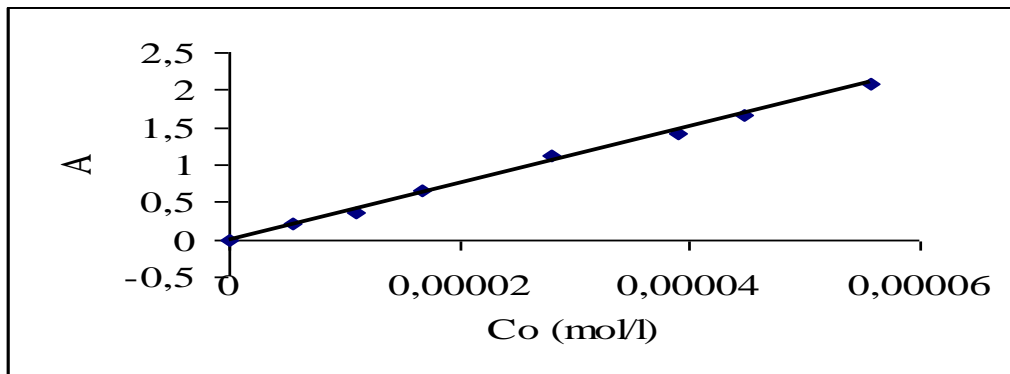


Figure 40 : Courbe d'étalonnage de la solution aqueuse de bleu de méthylène

La courbe d'étalonnage obtenue permet d'affirmer que la loi de Beer-Lambert est vérifiée et que la concentration  $C_e$  est liée à l'absorbance A par la relation :  $A = 3,8 \times 10^4 C_e$  (mol/L) avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,997$ .

La concentration résiduelle  $C_e$  est déduite de la courbe d'étalonnage. Si on appelle  $C_0$  la concentration de l'essai à blanc, la quantité de bleu de méthylène adsorbée par 1g de charbon actif est  $Q_e = (C_0 - C_e) V/m$  où V est le volume de solution aqueuse de bleu de méthylène introduit dans la fiole jaugée, m : la masse d'adsorbant utilisée lors d'un essai.

Les résultats expérimentaux nécessaires à l'établissement des isothermes d'adsorption reportés dans le tableau XXXVI (Annexe III.2) ont permis de construire les isothermes de Langmuir ( $Q_e = f(C_e)$ , figures 41, 42, 43, 44), les transformées linéaires de Langmuir ( $1/Q_e = f(1/C_e)$ , figures 45, 46, 47, 48) et les transformées linéaires de Freundlich ( $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ , figures 49, 50, 51, 52).

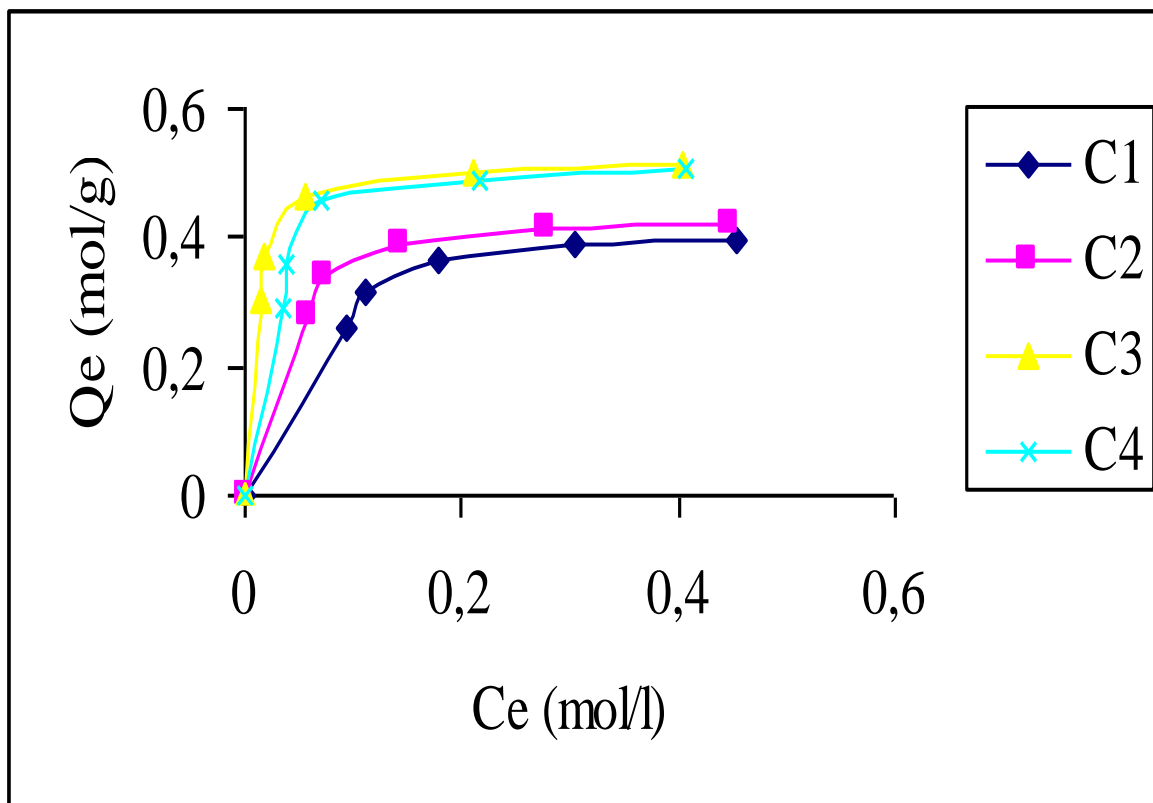


Figure 41 : Isothermes d'adsorption des charbons de résidus de DIBETOU

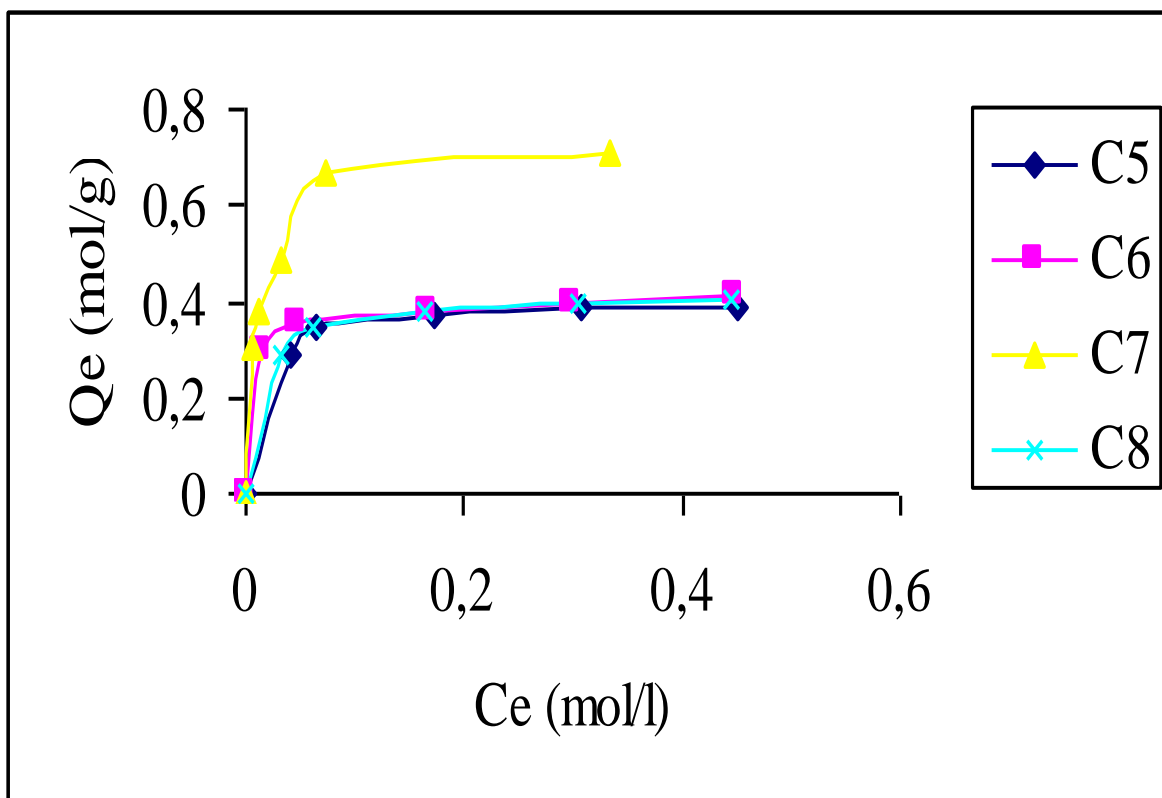


Figure 42 : Isothermes d'adsorption des charbons de résidus de l'IROKO

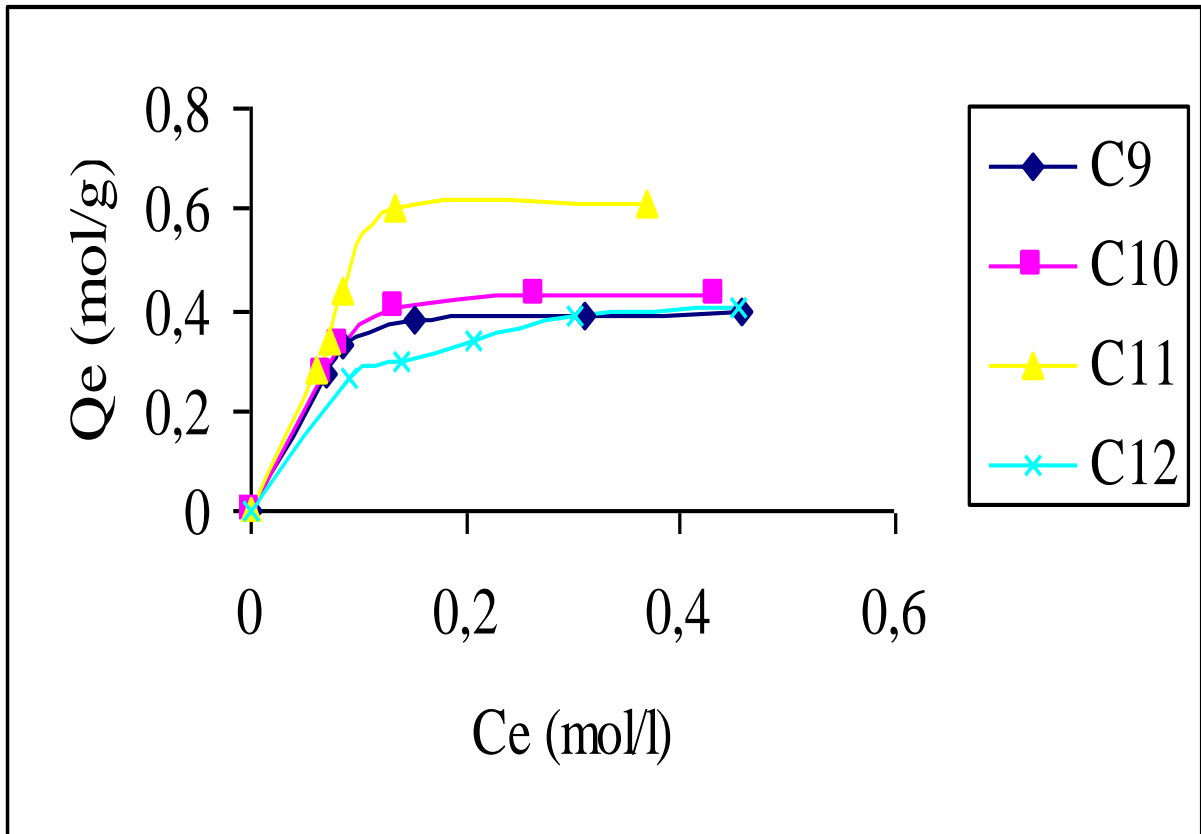


Figure 43 : Isothermes d'adsorption des charbons de résidus de MOABI

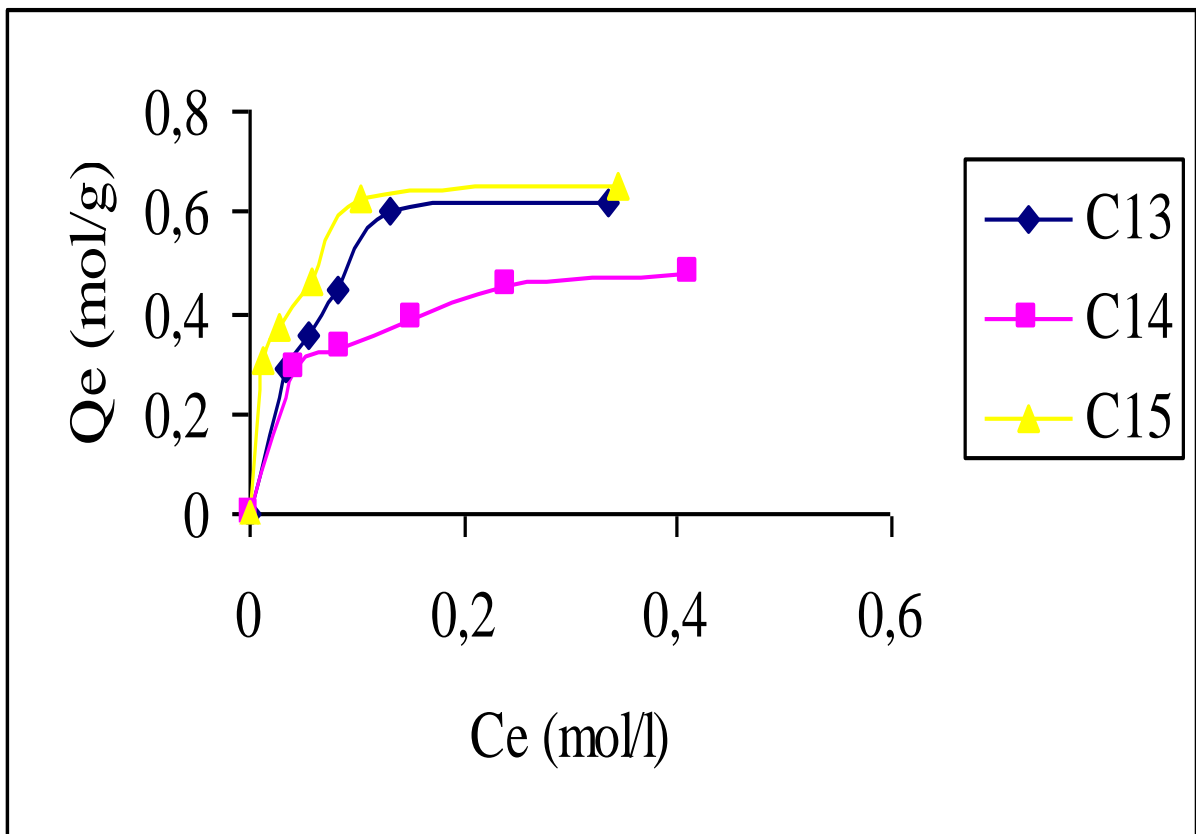


Figure 44 : Isothermes d'adsorption des charbons commerciaux

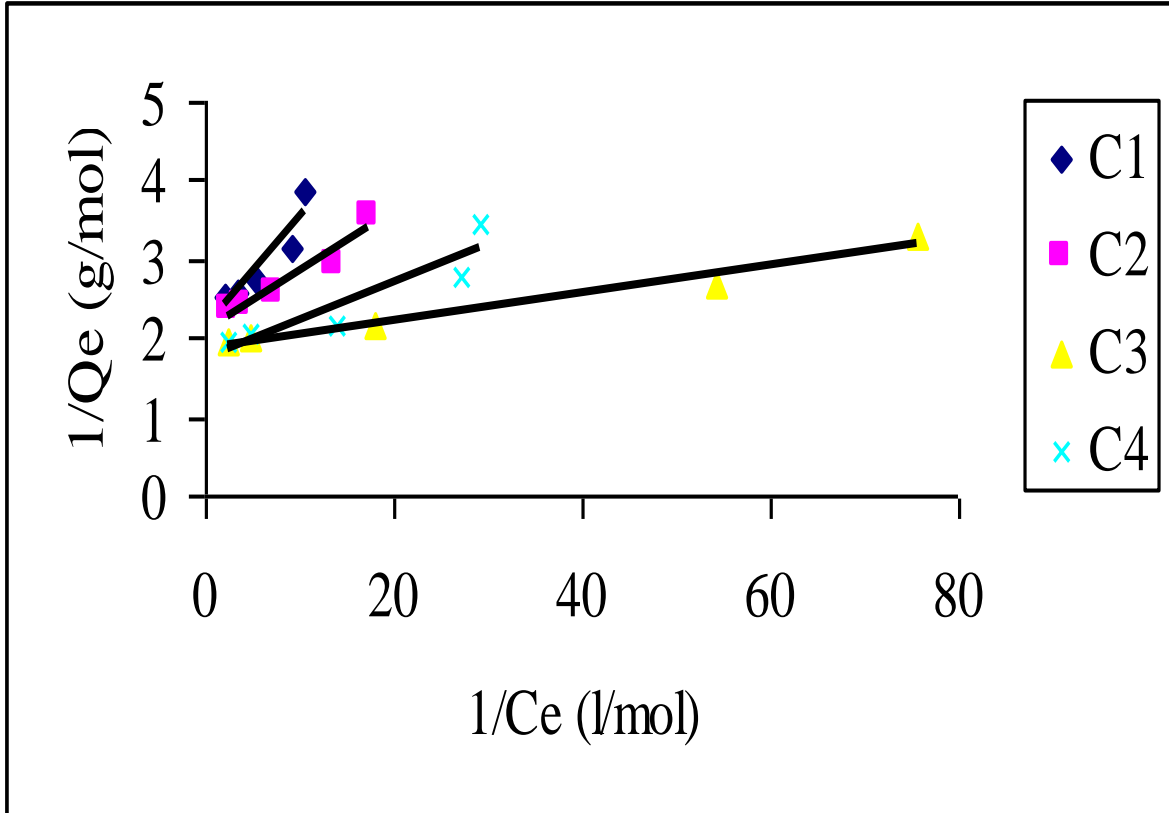


Figure 45 : Transformées linéaires de Langmuir des charbons de DIBETOU

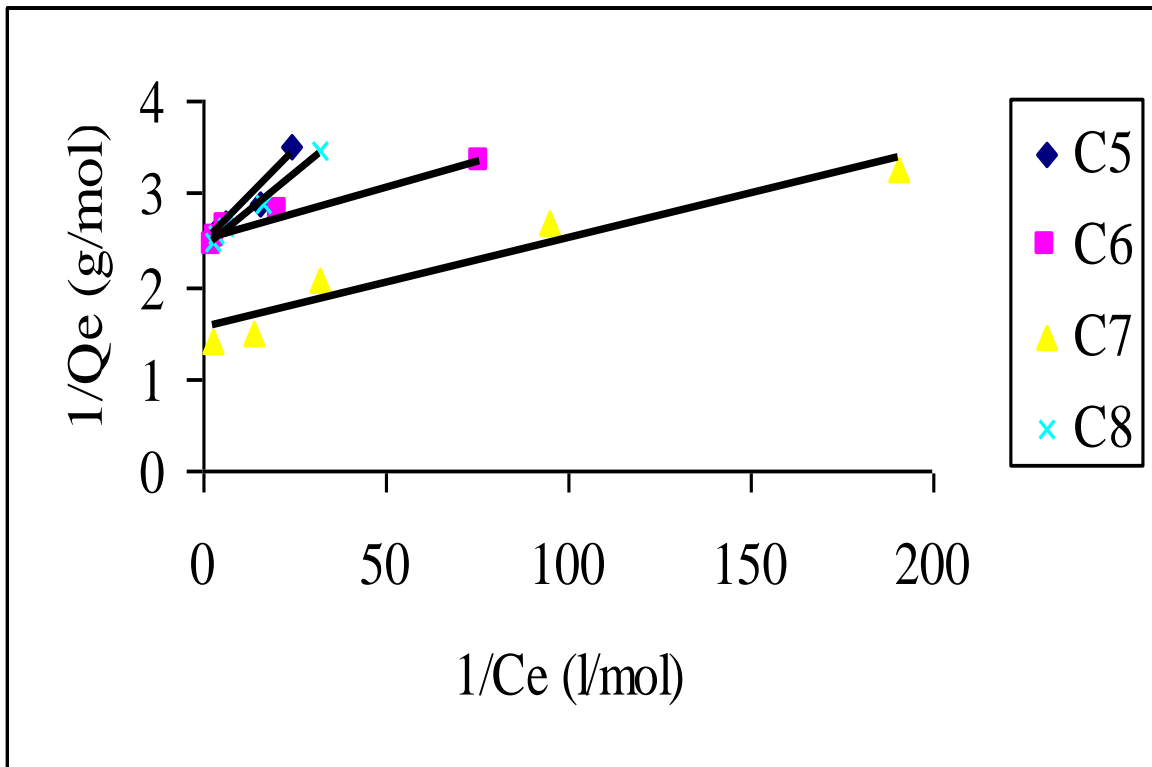


Figure 46 : Transformées linéaires de Langmuir des charbons de l'IROKO

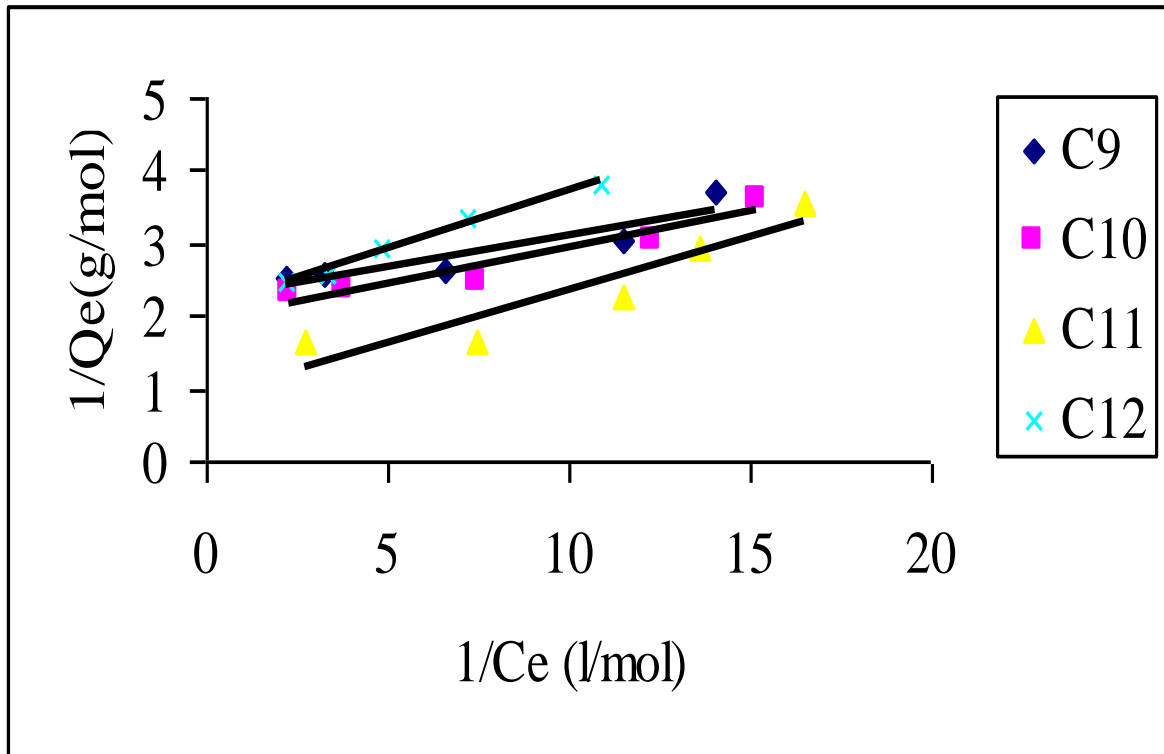


Figure 47 : Transformées linéaires de Langmuir des charbons de MOABI

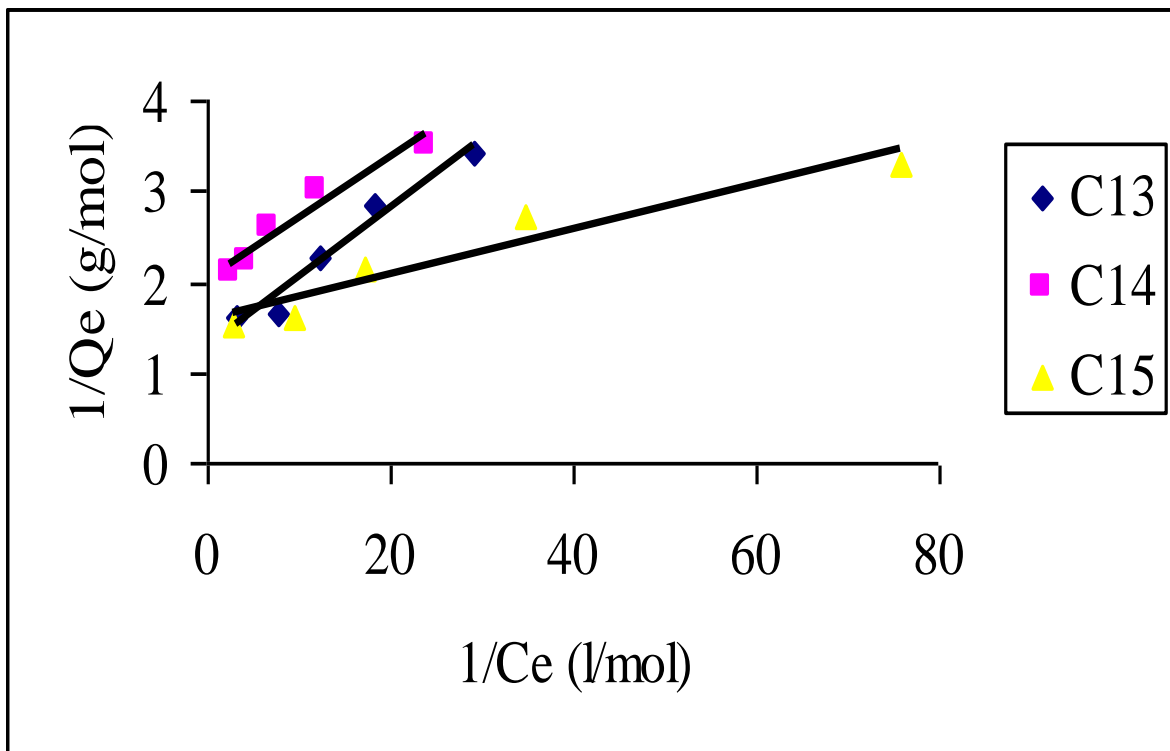


Figure 48 : Transformées linéaires de Langmuir des charbons commerciaux

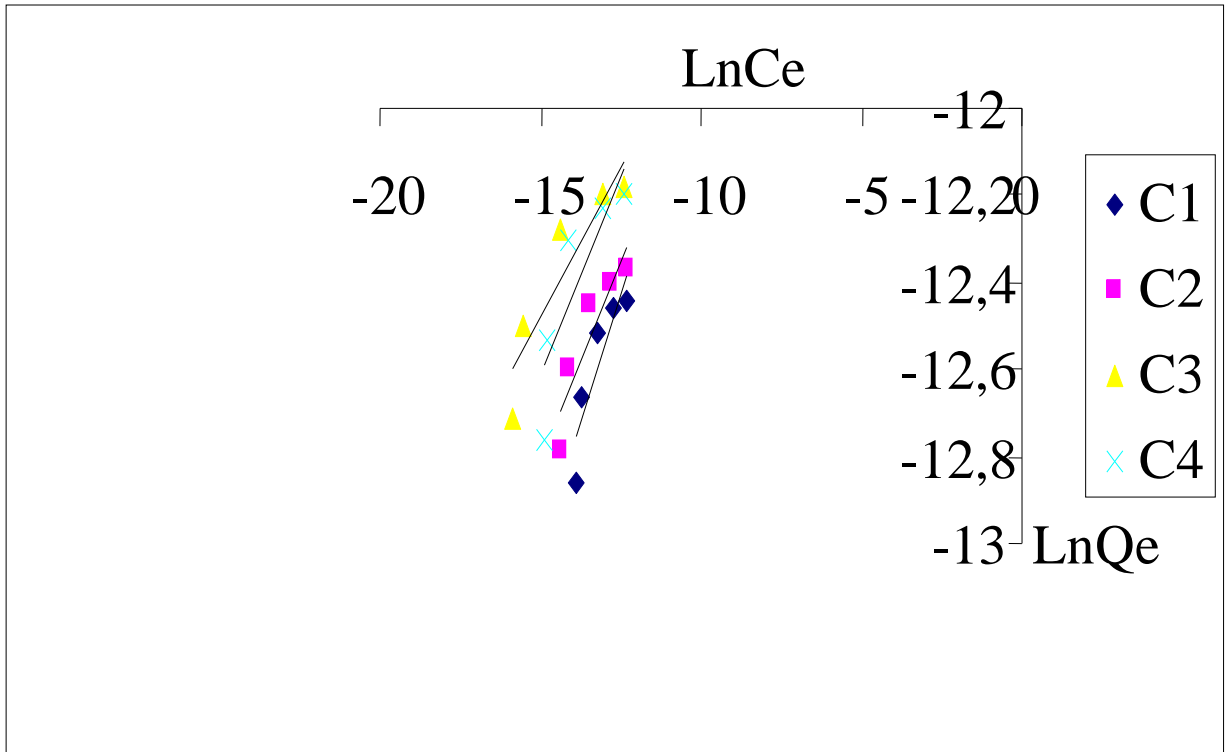


Figure 49 : Transformées linéaires de Freundlich des charbons de DIBETOU

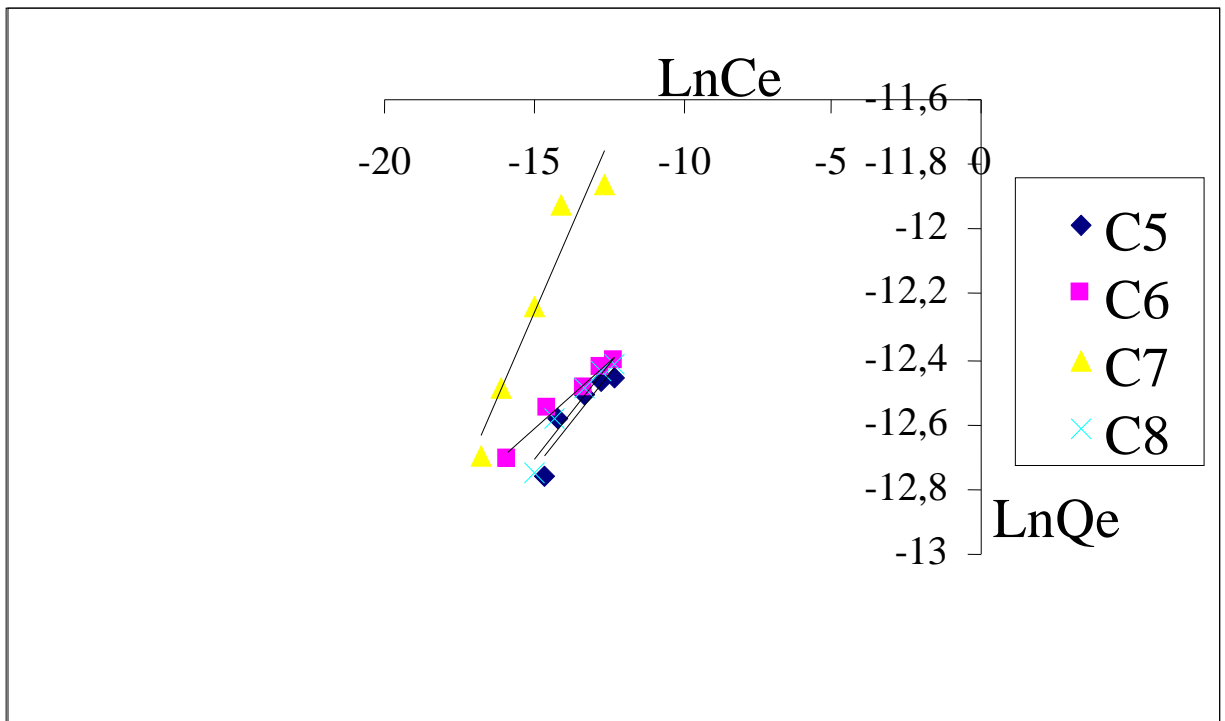


Figure 50 : Transformées linéaires de Freundlich des charbons de l'IROKO

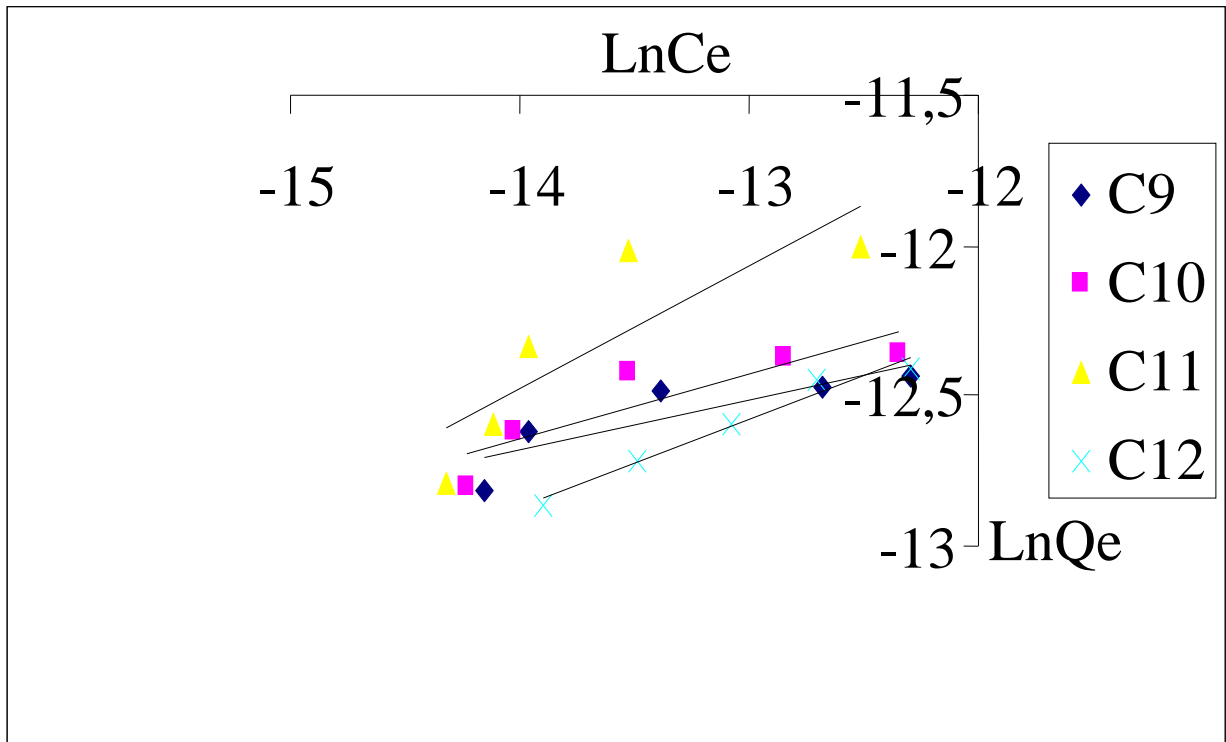


Figure 51 : Transformées linéaires de Freundlich des charbons de MOABI

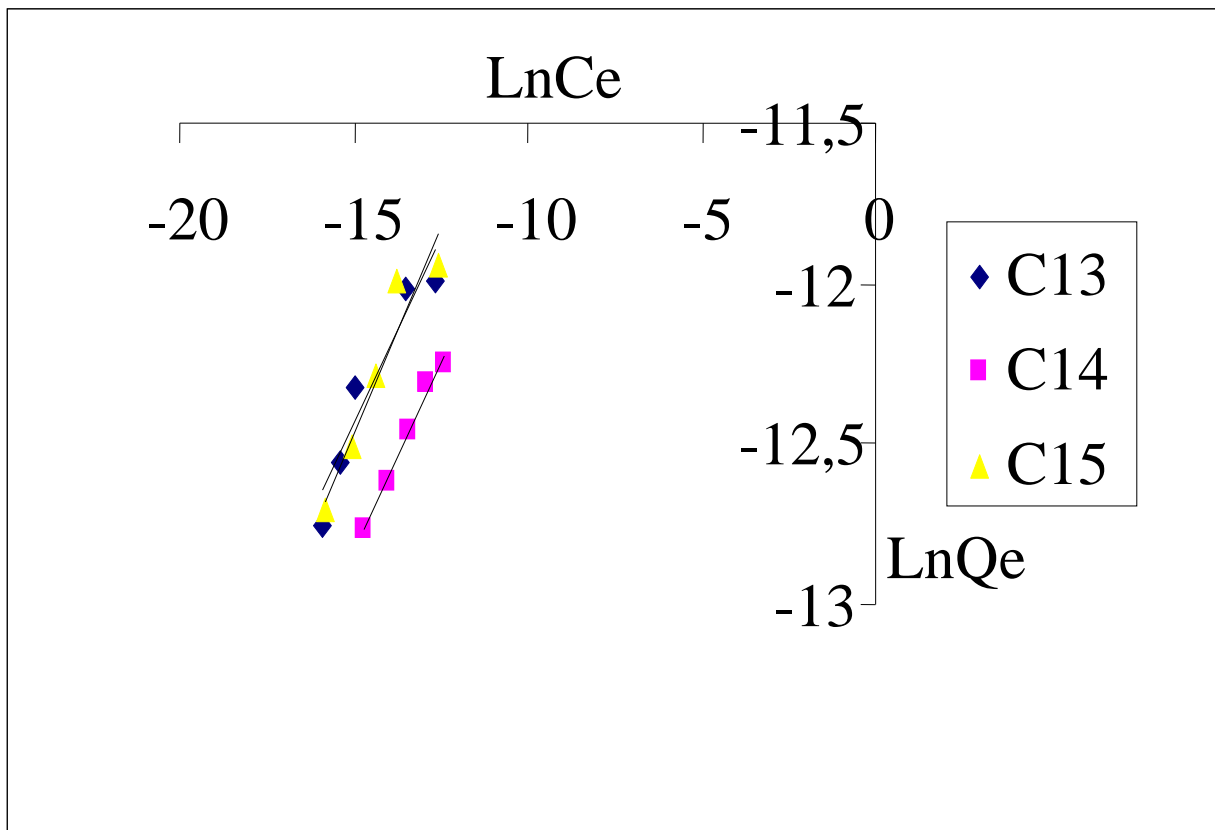


Figure 52 : Transformées linéaires de Freundlich des charbons commerciaux



L'exploitation des transformées linéaires de Langmuir et de Freundlich a permis de trouver les résultats présentés dans le tableau XXVIII. Les valeurs des coefficients de régression linéaire  $R^2$  sont comprises entre 0,80 et 0,99.

Tableau XXVIII : Résultats déduits des transformées linéaires de Langmuir et de Freundlich

Echantillon	$Q_0$ ( $10^{-6}$ mol/g)	$K_L$ ( $10^6$ )	$K_F$ ( $10^{-5}$ )	N
C1	4,80	1,44	7,52	0,235
C2	4,73	2,80	4,28	0,184
C3	5,34	10,64	3,08	0,139
C4	5,66	3,77	5,30	0,185
C5	4,08	6,08	1,59	0,112
C6	3,99	22,6	1,16	0,084
C7	6,56	1,77	11,41	0,212
C8	4,13	7,59	1,76	0,117
C9	4,45	2,62	3,23	0,167
C10	5,08	2,03	6,40	0,213
C11	10,94	0,63	11,34	0,407
C12	4,77	1,27	15,67	0,294
C13	7,70	1,72	12,78	0,232
C14	4,91	3,07	9,66	0,240
C15	6,35	6,38	17,63	0,255

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par les charbons étudiés présentent tous des isothermes de type I dans la classification de Langmuir appelées aussi isothermes de Langmuir (ANDERSON et BOUDART, 1993). Cette forme d'isotherme est communément observée dans le cas de produits microporeux, possédant des surfaces externes faibles. Dans ce cas, le volume des pores est largement plus grand que le volume correspondant à une monocouche adsorbée. L'ordre croissant du pouvoir adsorbant déterminé par rapport à la valeur de  $Q_0$  est le suivant :  $C6 < C5 < C8 < C9 < C2 < C12 < C1 < C14 < C10 < C3 < C4 < C15 < C7 < C13 < C11$ . Cet ordre est identique à celui déduit par mesure de l'indice de bleu de méthylène mais différent de celui obtenu par exploitation de l'isotherme d'adsorption de l'iode. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que, bien que les charbons soient microporeux, certains pores accessibles à la molécule d'iode ne sont pas accessibles à la molécule de bleu de méthylène car beaucoup plus grande : son diamètre minimum est d'environ  $8 \times 10^{-10}$  m et le diamètre limite des pores pouvant admettre cette molécule est estimé à  $13 \times 10^{-10}$  m (GRAHAM, 1955 ; KIPLING et WILSON, 1960).

Les résultats obtenus par exploitation des données expérimentales par le modèle de Freundlich indiquent l'ordre croissant du pouvoir adsorbant suivant :  $C6 < C5 < C8 < C3 < C9 < C2 < C4 < C10 < C1 < C14 < C11 < C7 < C13 < C12 < C15$ . Cet ordre est légèrement différent de

celui déduit du modèle de Langmuir. Les écarts observés pourraient s'expliquer par le fait qu'en plus de l'adsorption sur la surface externe, il ya une possibilité de transport de molécules du colorant à l'intérieur des pores du charbon et la diffusion intraparticulaire ne serait pas la seule étape contrôlant la vitesse dans le processus de l'adsorption. Nos résultats sont soutenus par ceux de HOUAS et *al.* (1999). De plus, le paramètre  $n$ , selon le modèle de Freundlich, qui traduit l'état de surface du matériau, n'a pas dépassé la valeur 0,5. Ceci montre que la surface des charbons n'est pas homogène (ANWAR, 2007).

La porosité du charbon a également été étudiée par adsorption en phase gazeuse afin de confirmer les résultats précédents.

### III.3.1.2 Etude de la porosité par adsorption de l'azote

La porosité a été étudiée à travers l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77K et par application de la méthode de DUBININ, de la méthode  $t$  et de la méthode BJH. Pour cela, notre choix s'est porté sur les échantillons C5 et C7 qui sont respectivement les meilleurs charbons non activé et activé de cette étude.

#### III.3.1.2.1 Isotherme d'adsorption de l'azote

Les isothermes d'adsorption des échantillons C5 et C7 obtenues par la méthode multipoint sont représentées dans les figures 53 et 54 à partir des résultats expérimentaux des tableaux XXXVII et XXXVIII (Annexe III.3).

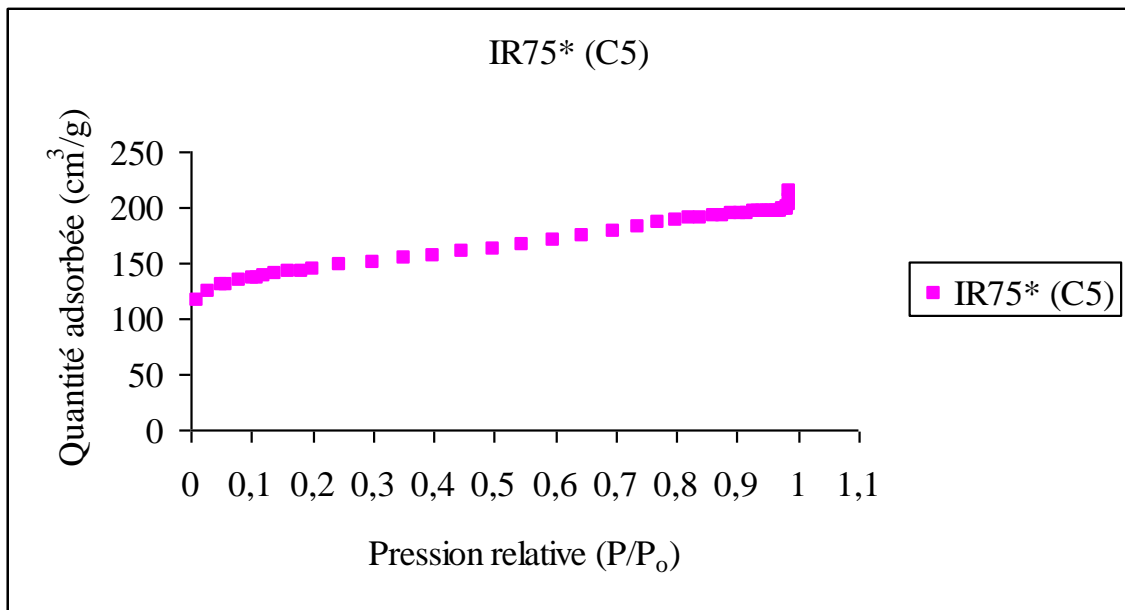


Figure 53 : Isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K par l'échantillon C5

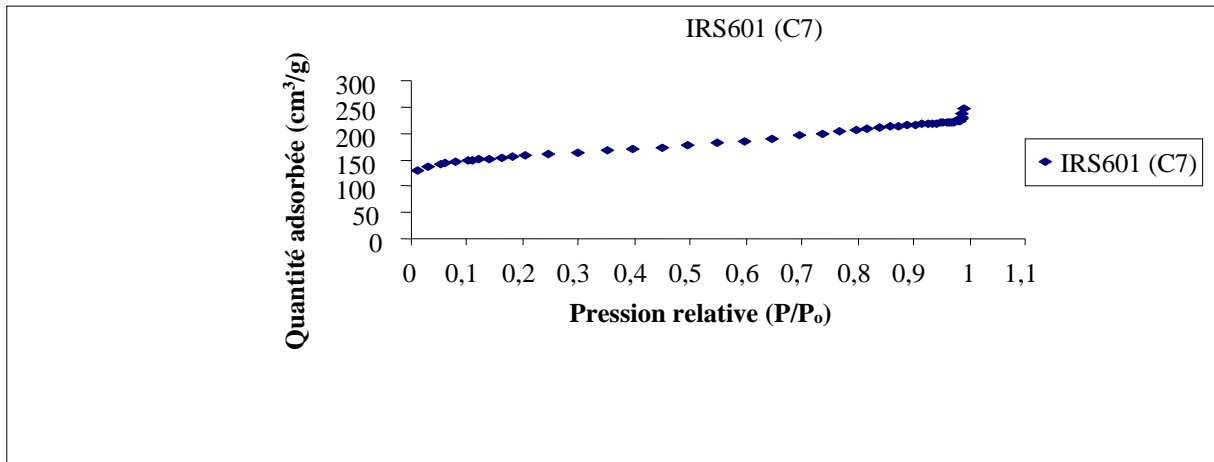


Figure 54 : Isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K par l'échantillon C7

### III.3.1.2.2 Répartition des micropores par la méthode de DUBININ

Cette méthode est applicable à des solides comportant aussi bien des micropores que des mésopores et des macropores.

Pour la détermination du volume des micropores, il suffit d'exploiter la relation XI et de construire la courbe  $\log V = f(\log X)^2$  qui est une droite dont l'ordonnée à l'origine  $\alpha$  permet d'avoir  $V_D$  et la pente  $\beta$ , le coefficient D. Dans le cas de l'azote,  $\rho_g/\rho_l = 0,015$  et on déduit que  $V_D = 0,0015 \times 10^\alpha$ .

La transformée linéaire de DUBININ  $\log V = f(\log X)^2$  de l'échantillon (C7) est représentée dans la figure 55 à partir des résultats expérimentaux du tableau XXXXI (Annexe III.3). Le volume spécifique des micropores est  $V_D = 0,250 \text{ cm}^3/\text{g}$  tandis que le coefficient  $D = 0,048$ .

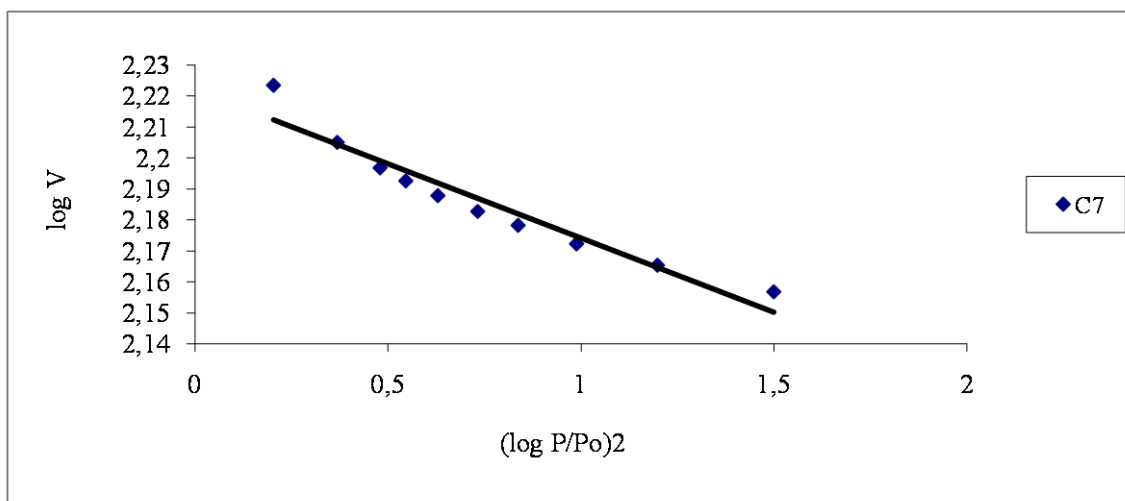


Figure 55 : Transformée linéaire de DUBININ de l'échantillon C7

### III.3.1.2.3 Détermination de la surface et du volume microporeux par la méthode t

La figure 56 représente la courbe t de l'échantillon C7 déduite de son isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K à partir des résultats expérimentaux du tableau XXXXI (Annexe III.3). Grâce au logiciel couplé avec l'appareil Micromeritics utilisé, nous avons obtenu le volume microporeux  $V = 0,160370 \text{ cm}^3/\text{g}$  et la surface des micropores  $S = 319,7160 \text{ m}^2/\text{g}$ .

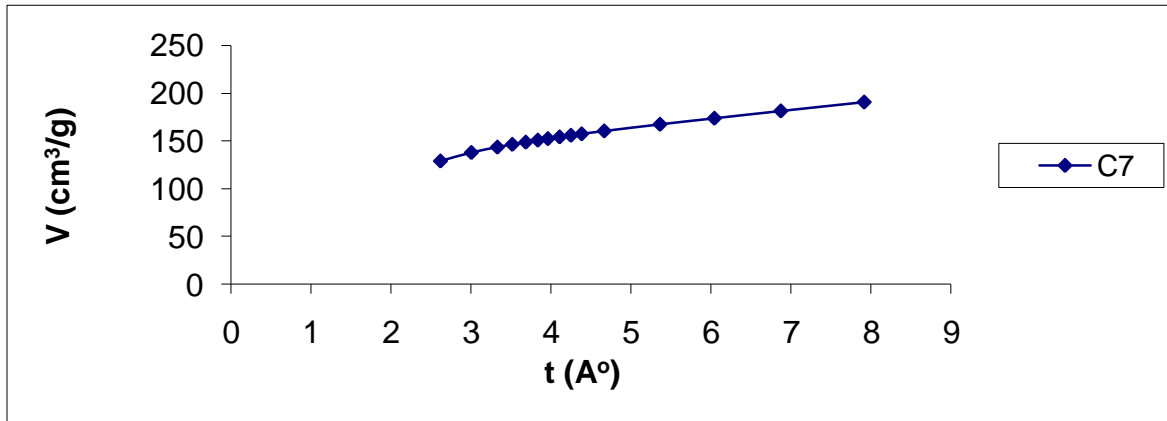


Figure 56 : Courbe – t de l'échantillon C7

La courbe obtenue caractérise l'existence de très petits pores qui se remplissent à faible pression relative par adsorption multicouche, ce qui réduit d'autant la surface disponible pour l'adsorption ultérieure.

### III.3.1.2.4 Répartition des mésopores par la méthode BJH

Les courbes d'adsorption – désorption d'azote sur les échantillons C5 et C7, figures 57 et 58 (déduite des tableaux XXXIX et XXXX, annexe III.3) présentant une hystérésis lors de la désorption, dénote la présence de porosité au sein des échantillons.

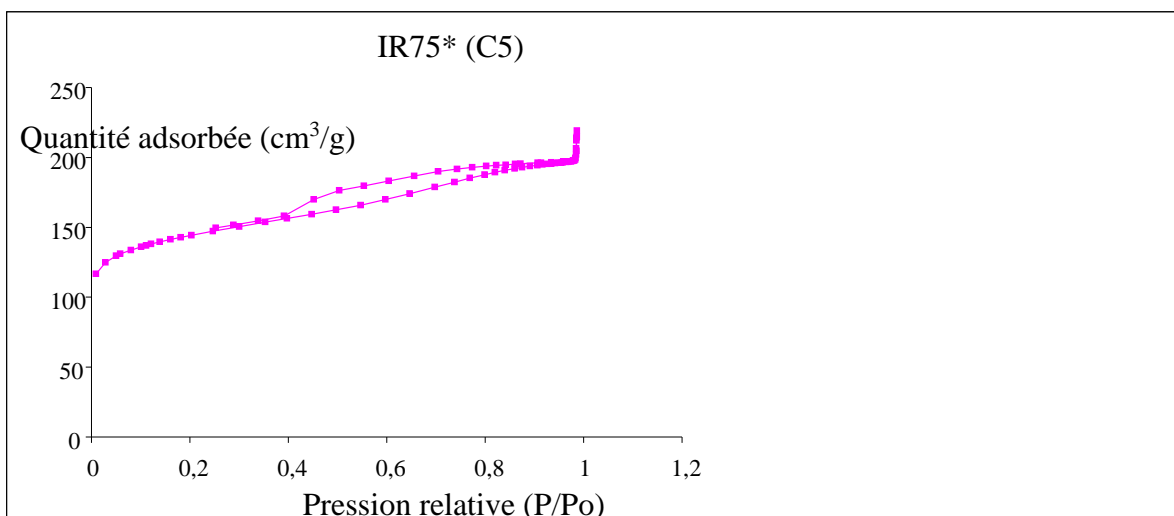


Figure 57 : Courbe adsorption - désorption de l'azote sur l'échantillon C5

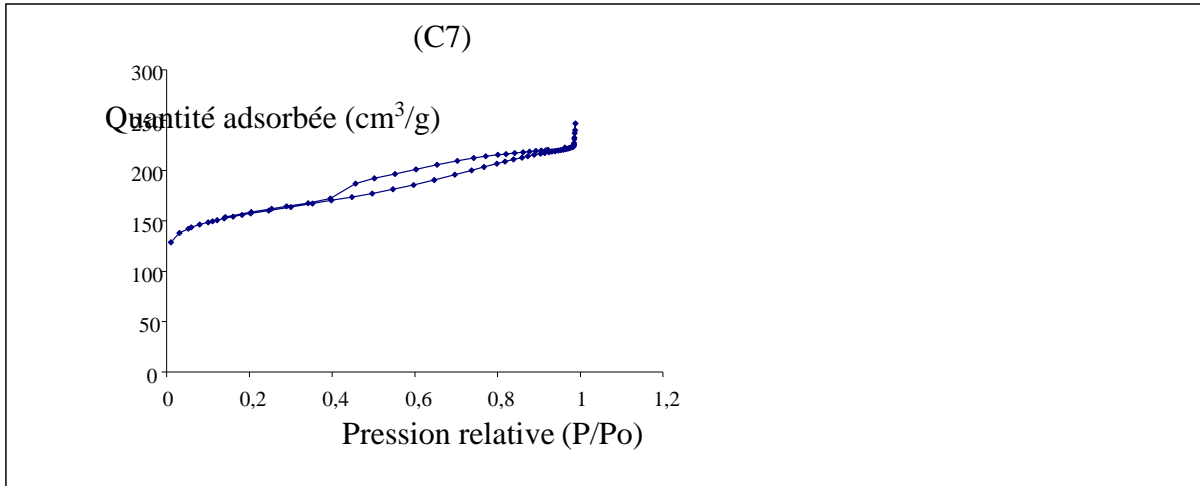


Figure 58 : Courbe adsorption – désorption de l'azote sur l'échantillon C7

Les courbes relatives à la distribution des diamètres des pores en surface pour les échantillons C5 et C7 sont représentées dans les figures 59, 60, 61 et 62.

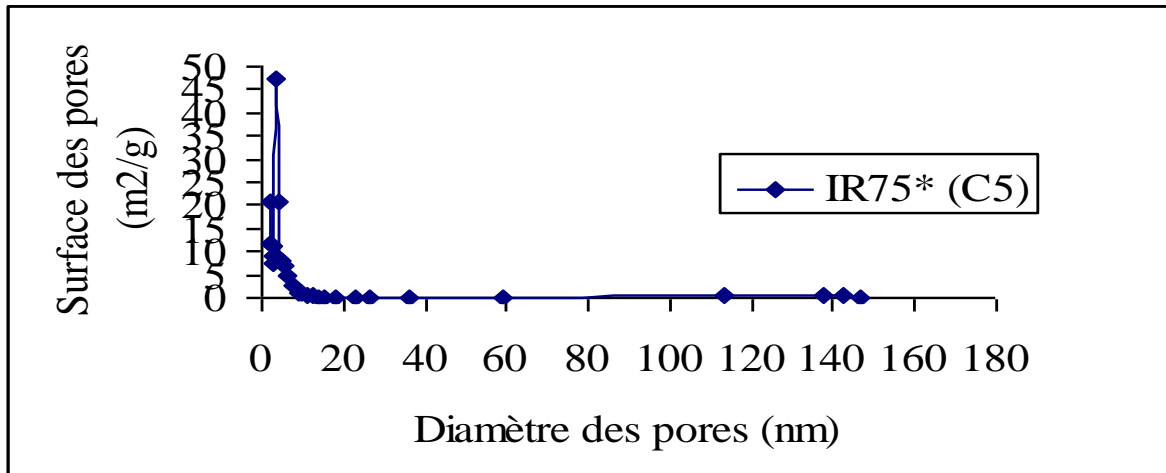


Figure 59 : Courbe de distribution du diamètre des pores en surface de l'échantillon C5

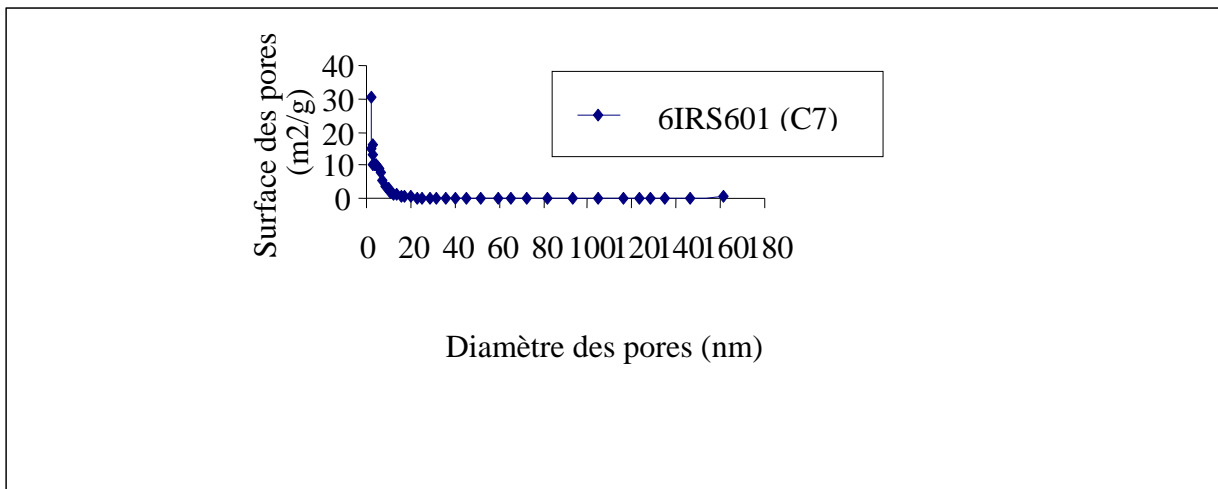


Figure 60 : Courbe de distribution du diamètre des pores en surface de l'échantillon C7

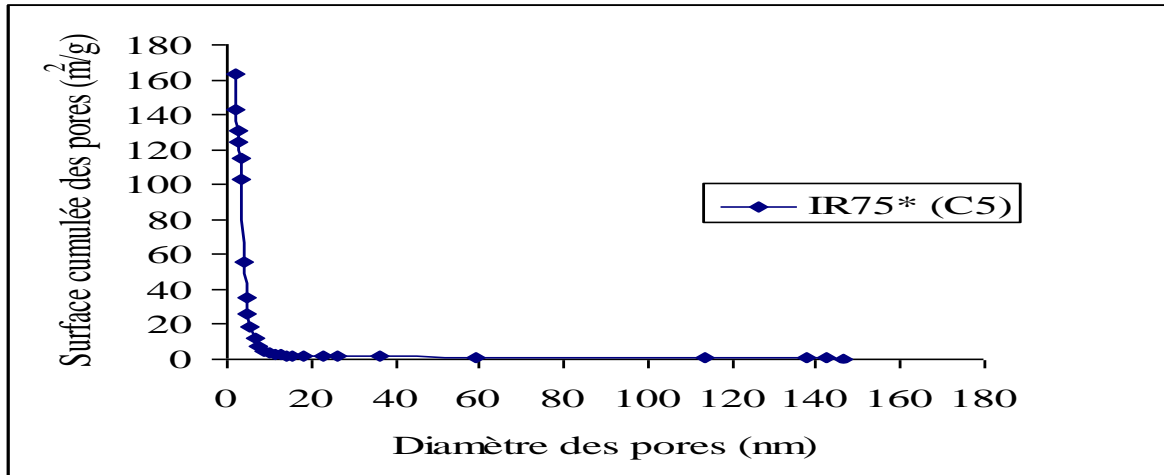


Figure 61 : Courbe de distribution du diamètre des pores en surface cumulée (échantillon C5)

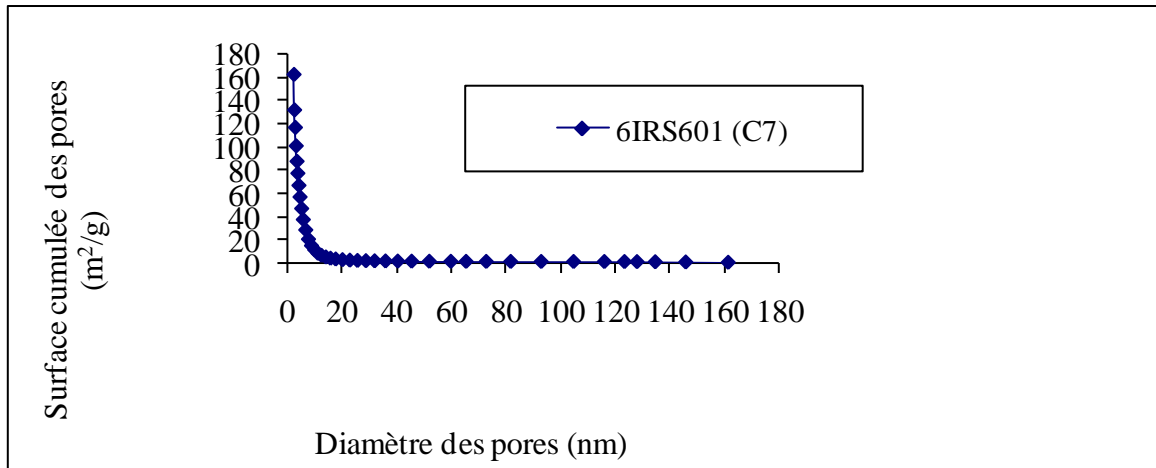


Figure 62 : Courbe de distribution du diamètre des pores en surface cumulée (échantillon C7)

Les courbes relatives à la distribution des diamètres des pores en volume pour les échantillons C5 et C7 sont représentées dans les figures 63, 64, 65 et 66.

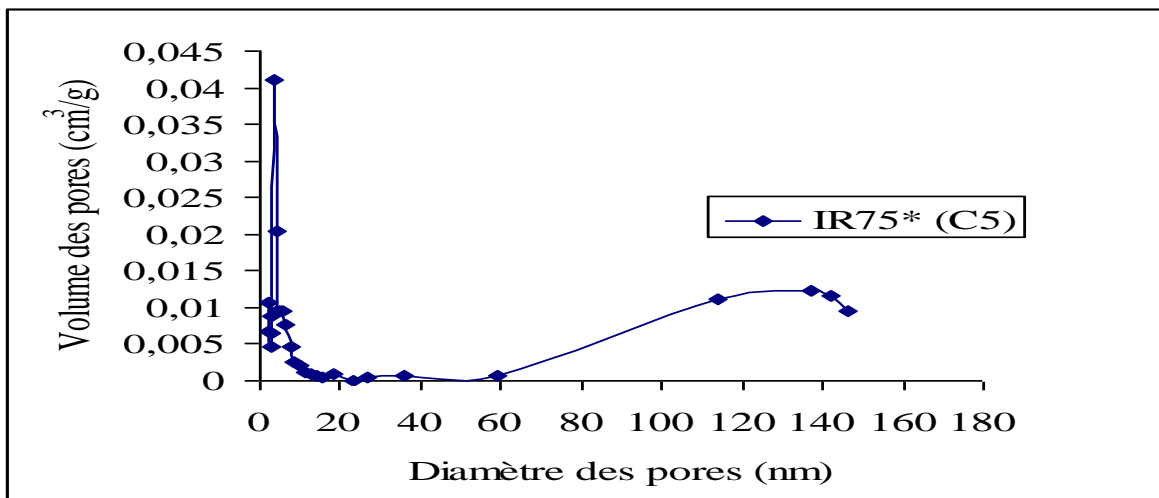


Figure 63 : Courbe de distribution du diamètre des pores en volume (échantillon C5)

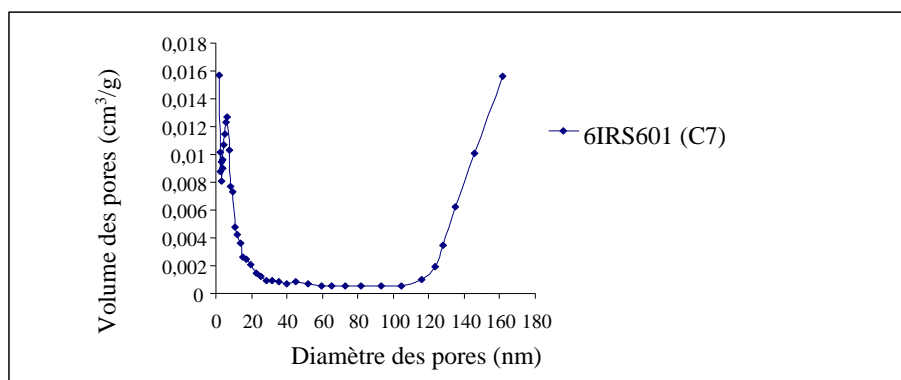


Figure 64 : Courbe de distribution du diamètre des pores en volume (échantillon C7)

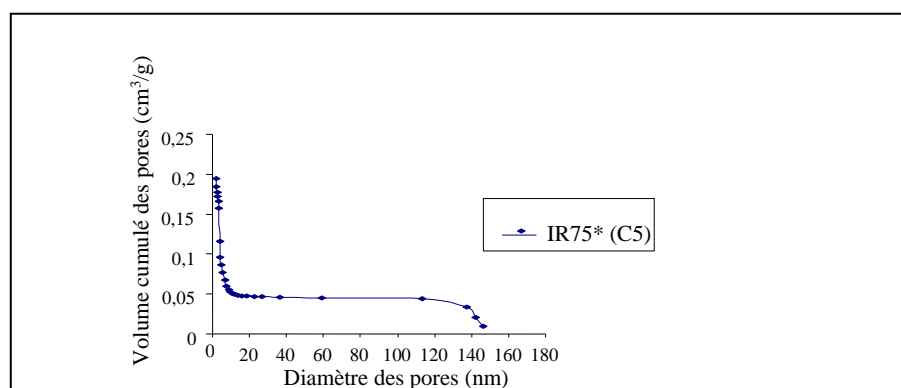


Figure 65 : Courbe de distribution du diamètre des pores en volume cumulé (échantillon C5)

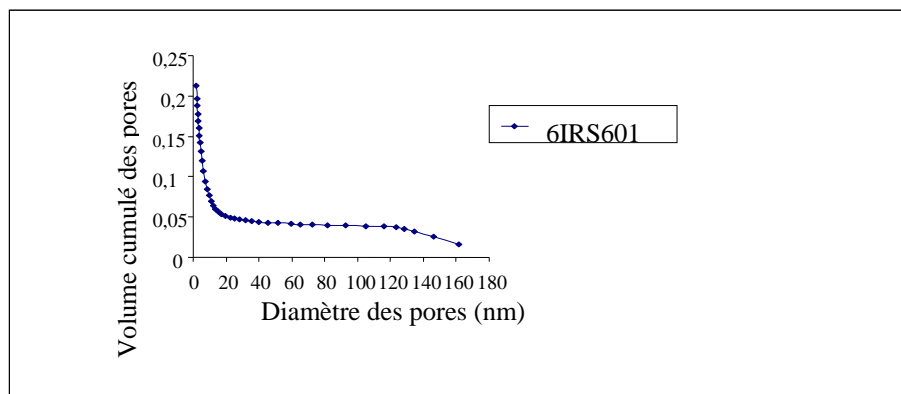


Figure 66 : Courbe de distribution du diamètre des pores en volume cumulé (échantillon C7)

Les échantillons C5 et C7 présentent des isothermes de type II dans la classification de BRUNAUER (Fig. 53 et 54), ce qui laisse penser qu'ils seraient des solides macroporeux. Les figures 65 et 66 illustrent l'évolution du volume cumulé en fonction du diamètre des pores. Les charbons C5 et C7 présentent donc en plus de la macroporosité ( $d > 50$  nm), une mésoporosité ( $2 \leq d \leq 50$  nm) et une microporosité importante ( $d < 2$  nm). Le volume spécifique des micropores du charbon actif (C7) calculé par la méthode de DUBININ (0,250 cm<sup>3</sup>/g) est relativement cohérent avec le volume obtenu par la méthode t (0,160 cm<sup>3</sup>/g). Des études (PORQUET, 1999) ont montré des résultats semblables sur la microporosité de deux

charbons de chêne et d'un charbon de paille. De plus, la surface des micropores ( $320 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et la surface externe ( $189 \text{ m}^2/\text{g}$ ) calculées par la méthode t indiquent que l'échantillon C7 contient une très grande variété des pores et les micropores représentent la presque totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption.

### III.3.2 Détermination de la surface spécifique des charbons actifs

La surface spécifique des charbons actifs est généralement déterminée par analyse d'une isotherme d'adsorption physique de l'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (77K) car la valeur de l'encombrement superficiel de cette molécule reste sensiblement constante et égale à  $16,2 \text{ \AA}^2$ . La molécule d'iode est une bonne alternative à l'adsorption physique des gaz, l'aire occupée par cette molécule étant égale à  $\sigma = 21,3 \text{ \AA}^2$ .

#### III.3.2.1 Par adsorption de l'iode

La connaissance de la valeur de  $Q_0$  (quantité de soluté nécessaire pour recouvrir la surface de l'adsorbant d'une monocouche de molécules adsorbées) par exploitation de la transformée linéaire de Langmuir conduit à la détermination de la surface spécifique  $S_L$  par application de la relation XXIX qui devient alors :

$$S_L = Q_0 \cdot \sigma \cdot N \text{ (m}^2/\text{g)} = 1,28 \times 10^5 Q_0 \text{ m}^2/\text{g} \quad \text{XXXIX}$$

Avec  $\sigma = 21,3 \text{ \AA}^2$  et  $N = 6,023 \times 10^{23}$  le nombre d'Avogadro.

Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau XXIX.

Tableau XXIX : Surfaces spécifiques ( $S_L$ ) des charbons étudiés

Echantillon	$Q_0$ ( $10^{-3} \text{ mol/g}$ )	$S_L$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
(C1)	7,92	1014
(C2)	11,70	1498
(C3)	11,86	1518
(C4)	10,62	1359
(C5)	8,57	1097
(C6)	11,22	1436
(C7)	12,27	1571
(C8)	12,05	1542
(C9)	8,39	1074
(C10)	9,27	1187
(C11)	8,80	1126
(C12)	9,35	1197
(C13)	8,50	1088
(C14)	9,18	1175
(C15)	13,17	1686

Pour un échantillon donné, la surface spécifique augmente avec l'activation chimique. Ces résultats sont conformes au schéma classique de l'activation : création des pores par départ des fluides et solides amorphes, élargissement des pores disponibles par attaque du



squelette carboné. De plus, les valeurs des surfaces spécifiques des charbons préparés sont comparables à celles des charbons actifs commerciaux. L'ordre croissant du pouvoir adsorbant déterminé par rapport à la valeur de la surface spécifique est identique à celui déduit par mesure de la capacité d'adsorption. Un charbon est donc d'autant plus performant que sa surface spécifique est élevée. Les valeurs des surfaces spécifiques montrent que l'échantillon C7 ( $S_L = 1571 \text{ m}^2$ ) est la plus performante des charbons préparés tandis que l'échantillon C15 ( $S_L = 1686 \text{ m}^2$ ) est la plus efficace des charbons commerciaux. La nature de l'essence joue donc un rôle essentiel dans l'activation. La surface spécifique n'est pas le seul critère à prendre en compte pour le choix du charbon approprié pour un usage donné.

### III.3.2.2 Par adsorption de l'azote

Les surfaces spécifiques des échantillons C5 (meilleur charbon non activé) et C7 (meilleur charbon activé) ont été déterminées par application du modèle BET et de la théorie de Langmuir. La surface BET du charbon commercial C15 ( $S_{\text{BET}} = 900 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est donnée par le fabricant.

#### III.3.2.2.1 Application du modèle BET

Les tableaux XXXXII et XXXXIII (Annexe III.3) permettent de construire les droites d'équation  $1/[Q(P_0/P - 1)] = f(P/P_0)$  présentées par les figures 67 et 68. Les résultats obtenus sont les suivants :

- pour l'échantillon C7 : Surface BET :  $S_{\text{BET}} = 509 \pm 14 \text{ m}^2/\text{g}$  ; Pente  $\alpha = 0,008634 \pm 0,000231 \text{ g}/\text{cm}^3$  ; Ordonnée à l'origine  $\beta = -0,000078 \pm 0,000032 \text{ g}/\text{cm}^3$  ;  $C = -109,780326$  et  $V_m = 116,780326 \text{ cm}^3/\text{g}$  (CNTP).
- pour l'échantillon C5 : Surface BET :  $S_{\text{BET}} = 467 \pm 13 \text{ m}^2/\text{g}$  ; Pente  $\alpha = 0,009394 \pm 0,000250 \text{ g}/\text{cm}^3$  ; Ordonnée à l'origine  $\beta = -0,000081 \pm 0,000035 \text{ g}/\text{cm}^3$  ;  $C = -115,441408$  et  $V_m = 107,3707 \text{ cm}^3/\text{g}$  (CNTP).

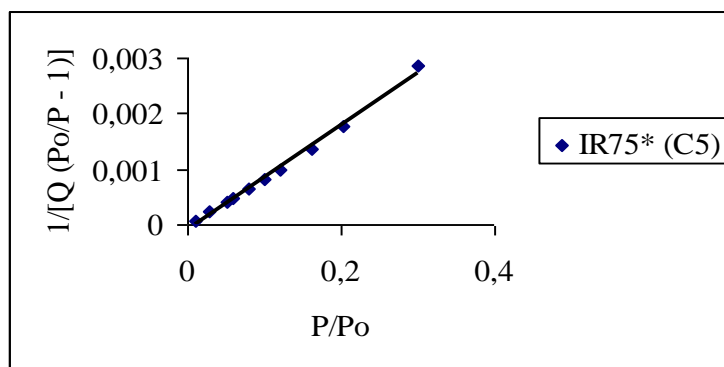


Figure 67 : Transformée linéaire BET (échantillon C5)

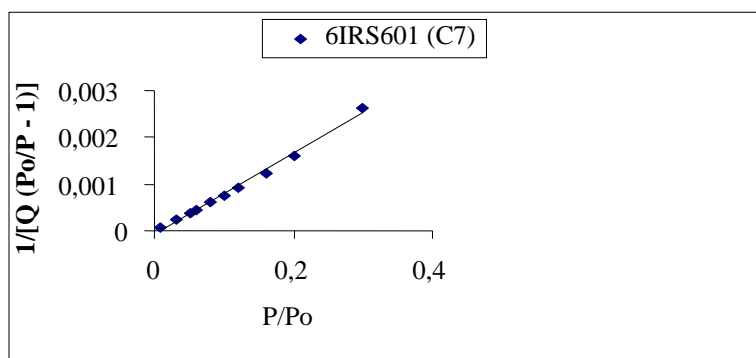


Figure 68 : Transformée linéaire BET (échantillon C7)

### III.3.2.2.2 Application de la théorie de Langmuir

Les transformées linéaires de Langmuir sont représentées dans les figures 69 et 70 à partir des résultats expérimentaux des tableaux XXXXIV et XXXXV (Annexe III.3).

Les résultats obtenus sont les suivants :

- Surface de Langmuir :  $S_L = 659 \pm 8 \text{ m}^2/\text{g}$  ; Pente  $\alpha = 0,006606 \pm 0,000073 \text{ g}/\text{cm}^3$   
Ordonnée à l'origine  $\beta = 0,010829 \pm 0,003101 \text{ mm Hg.g}/\text{cm}^3$  ;  $b = 0,610073 \text{ 1}/\text{mm Hg}$  ;  
 $Q_m = 151,3695 \text{ cm}^3/\text{g}$  (CNTP) pour l'échantillon C7 et
- Surface de Langmuir :  $S_L = 604 \pm 7 \text{ m}^2/\text{g}$  ; Pente  $\alpha = 0,007218 \pm 0,000081 \text{ g}/\text{cm}^3$  ;  
Ordonnée à l'origine  $\beta = 0,012400 \pm 0,003448 \text{ mm Hg.g}/\text{cm}^3$  ;  $b = 0,582071 \text{ 1}/\text{mm Hg}$  ;  
 $Q_m = 138,5465 \text{ cm}^3/\text{g}$  (CNTP) pour l'échantillon C5.

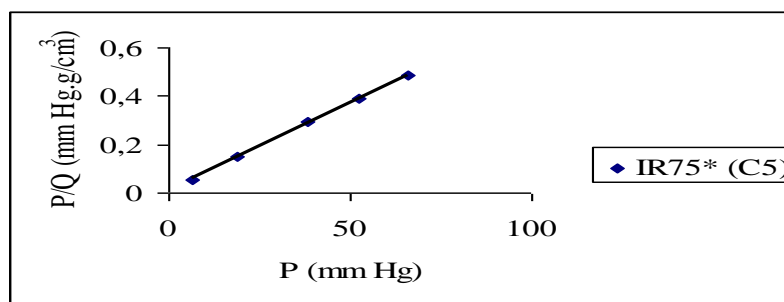


Figure 69 : Transformée linéaire de Langmuir (échantillon C5)

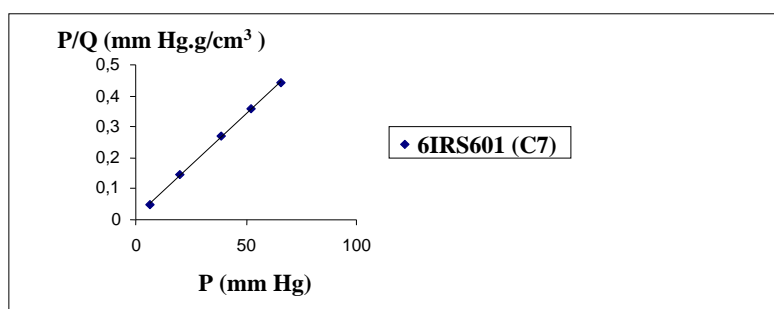


Figure 70 : Transformée linéaire de Langmuir (échantillon C7)

Les surfaces spécifiques obtenues suivant le modèle BET (509 et 467 m<sup>2</sup>/g) sont inférieures à celles obtenues par la théorie de Langmuir (659 et 603 m<sup>2</sup>/g). Cette différence provient des hypothèses de départ de la théorie de Langmuir. En effet, nous considérons que la quantité d'azote adsorbée correspond à une monocouche moléculaire. En réalité, il s'agit plutôt du remplissage des pores disponibles. Ce remplissage ne correspond donc pas à une monocouche d'azote adsorbé, ce qui justifie l'augmentation de la surface spécifique. Ces résultats rejoignent ceux de PORQUET (1999) sur l'élaboration des charbons actifs magnétisables.

### III.4 CARACTERISATION CHIMIQUE DES CHARBONS OBTENUS

#### III.4.1 Analyse minérale élémentaire par fluorescence X

L'analyse minérale élémentaire des charbons, effectuée par spectrométrie de fluorescence X renseigne sur leur taux de matières minérales. Les teneurs obtenues sont présentées dans le tableau XXX. Ce tableau montre non seulement les éléments chimiques présents dans les échantillons mais aussi leur pourcentage.

Tableau XXX : Analyse minérale élémentaire par fluorescence X des charbons obtenus

Eléments	DI75*	6DIS602	IR75*	6IRS601	MO72*	2MON201
<b>Ca (%)</b>	2,951	0,267	10,98	1,59	1,66	0,747
<b>K (%)</b>	0,284		4,649	0,138	2,471	0,169
<b>Fe (%)</b>	0,122	8,677	0,6656	0,323	0,282	0,128
<b>S (%)</b>		10,27	0,548	6,006	0,204	0,14
<b>P (%)</b>	0,126	0,039	0,091			
<b>Mn (%)</b>			0,0967		0,0891	0,0367
<b>Si (%)</b>					0,19	0,567
<b>Cl (%)</b>						5,93

Le taux de minéraux augmente avec la carbonisation mais diminue lors de l'activation de la matière végétale. Les éléments majeurs dans les échantillons étudiés sont : le calcium, le potassium, le fer et le soufre.

Par contre, le taux de soufre est particulièrement élevé dans les échantillons de charbons actifs obtenus par activation avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 6DIS602 (10,27 %) et 6IRS601 (6,006 %). Ce qui suggère que le lavage n'a pas totalement éliminé l'agent activant du charbon actif. De même, le charbon actif 2MON201 contient l'élément chlore (Cl) provenant probablement de l'acide chlorhydrique utilisé dans le lavage de ce charbon. Ces résultats sont confirmés par ceux d'ANWAR (2007) sur la préparation des charbons actifs par activation chimique.

### III.4.2 Analyse des groupements de surface des charbons

L'analyse des groupements de surface présents dans les charbons a été faite en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par dosage acido-basique.

#### III.4.2.1 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge a été utilisée dans ce travail pour le suivi des modifications obtenues lors du passage entre les résidus et leurs charbons au cours de la carbonisation et de l'activation. Les spectres infrarouges, dont le domaine de fréquence étudié est compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , se trouvent sur les figures 71, 72 et 73 tandis que le tableau XXXI donne les bandes caractéristiques des charbons obtenus.

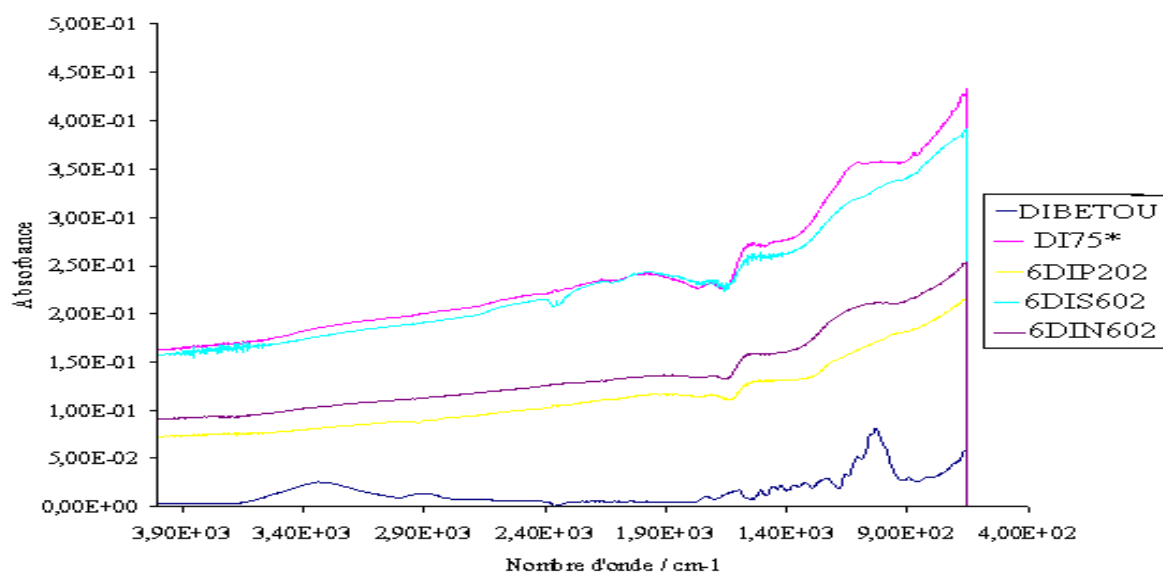


Figure 71 : Spectres IRTF des sciures de bois du DIBETOU et des charbons obtenus

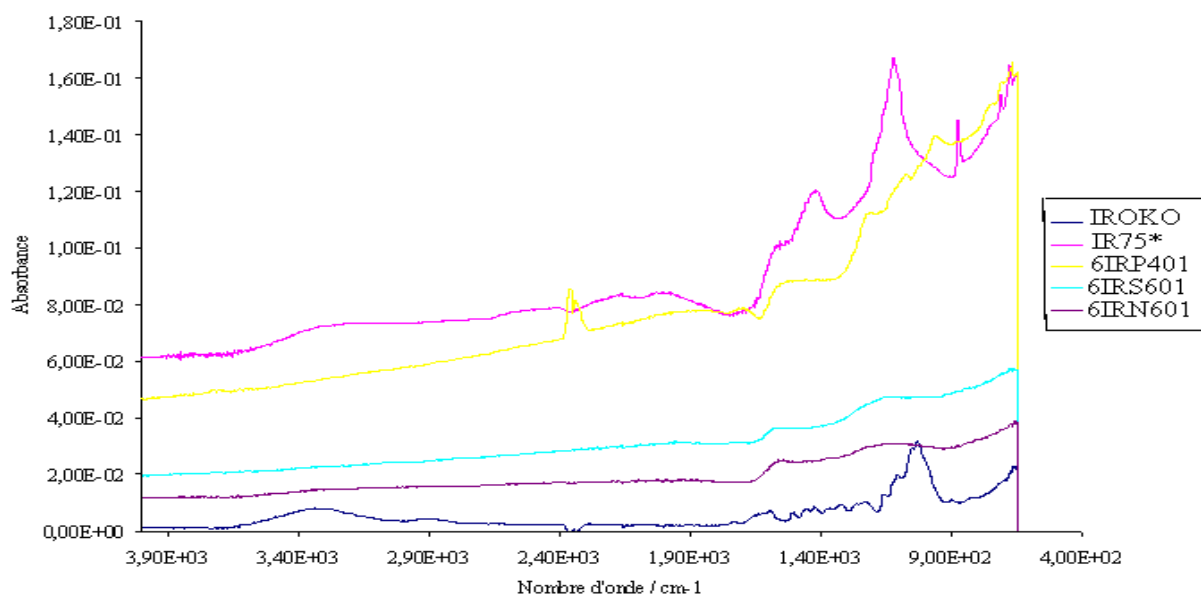


Figure 72 : Spectres IRTF des sciures de bois de l'IROKO et des charbons obtenus

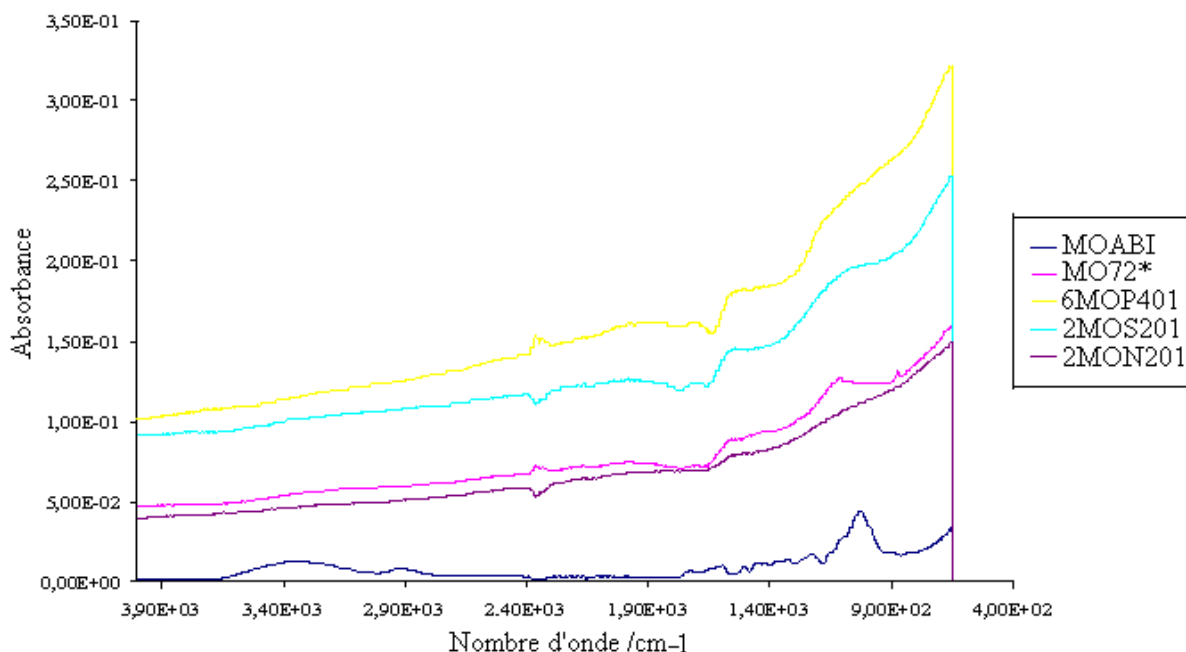


Figure 73 : Spectres IRTF des sciures de bois du MOABI et des charbons obtenus

Tableau XXXI : Bandes IRTF caractéristiques des charbons obtenus

Echantillons	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )					
MO72*	2358,20	2340,83	2160,75	1978,92	1108,16	874,74
2MON201	2390,85	2162,21	1538,39			
2MOS201	2389,64	2161,68	1980,29	1698,88	1537,85	
6MOP601	2359,64	2339,98	1714,85			
IR75*	2007,05	1416,39	1122,26	873,75	711,93	679,24
6IRN601	2191,89	1943,45	1560,33	1095,11		
6IRP401	2359,57	2341,75	1715,40	1073,72	962,30	668,65
6IRS601	1562,26	1124,88	1043,29			
6DIN602	1701,56	1560,00	1541,57			
6DIP202	2358,35	1951,41	1714,47	1538,24		
6DIS602	2390,33	1965,53	1538,25			
DI75*	1980,00	1714,62	1538,25	872,93		

On constate que certains groupements ont disparu. Par exemple, la bande large centrée autour de 3400 cm<sup>-1</sup>, correspondant aux vibrations des groupements OH liés, a été éliminée au cours de la carbonisation et/ou de l'activation pour les trois résidus ligneux étudiés. Il serait extrêmement délicat d'attribuer cette élimination à la dégradation d'un constituant en particulier. Les trois principaux polymères présents dans le bois (cellulose, hémicelluloses et lignine) possèdent les groupements OH mettant en jeu les liaisons hydrogènes. Cette élimination peut être expliquée par la disparition des groupes hydroxyliques à la surface et/ou de l'eau chimisorbée entraînant la déshydratation du matériau. La réaction de déshydratation résulte du départ d'un groupement OH et d'un hydrogène adjacent. Ce départ crée une

insaturation qui donne naissance aux groupements C=C, d'où l'apparition de la bande autour de  $2360\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des charbons.

Après le traitement thermique ( $600\text{-}700^\circ\text{C}$ ), la bande située autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$  a été éliminée. Elle est généralement attribuée à l'élongation symétrique des liaisons CH des polysaccharides (cellulose et hémicelluloses). L'élimination de cette bande peut être due à la dépolymérisation des polysaccharides au cours de la carbonisation et/ou de l'activation des résidus ligneux. Il est connu que les bandes, absorbant autour de  $1600$  et  $1505\text{ cm}^{-1}$ , correspondent aux élongations symétriques des liaisons C=C des cycles aromatiques qui appartiennent à la lignine. La bande située autour de  $1505\text{ cm}^{-1}$  a disparu tandis que celle absorbant autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$  a diminué. Ceci témoigne d'une dégradation partielle de la lignine au cours du traitement.

La décomposition thermique de la cellulose conduit non seulement à la formation des différents groupes fonctionnels (radicaux, groupes carbonyles, éthyléniques et aromatiques) mais aussi au départ des groupes OH et CH. Des études (BIKALES et SEGAL, 1971) montrent qu'un des produits intermédiaires est le levoglucosane. Sa formation a lieu entre  $200$  et  $400^\circ\text{C}$  et elle est décelée par la bande de vibration du carbonyle (C=O) autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres IRTF des charbons obtenus.

Dans le cadre de notre travail, nous avons effectué la carbonisation et l'activation de la matière végétale à des températures de  $600$  et  $700^\circ\text{C}$ . L'analyse des spectres infrarouges obtenus montre que la cellulose et les hémicelluloses ont été complètement dépolymérisées tandis que la dégradation de la lignine a été partielle, résultat qui est confirmé dans des études récentes (cf. paragraphe I.3.2) et par l'analyse thermique du DIBETOU (cf. annexe IV.5).

### III.4.2.2 Dosage acido-basique

Les concentrations des groupements acides et basiques de la surface des charbons actifs déterminées par la méthode de FOO et HAMED (2012) sont consignées dans le tableau XXXII.

Tableau XXXII : Concentrations ( $\text{még.g}^{-1}$ ) des groupements acides et basiques de surface des charbons

	Groupements Acides ( $\text{még/g}$ )	Groupements basiques ( $\text{még/g}$ )	Type de fonctions de surface
DI75* (C1)	0,090	0,880	Basique
6DIP202 (C2)	0,325	0,275	Acide
6DIS602 (C3)	1,000	0,060	Acide
6DIN602 (C4)	0,015	0,925	Basique
IR75* (C5)	0,040	0,990	Basique

6IRP401 (C6)	0,440	0,150	Acide
6IRS601 (C7)	0,260	0,200	Acide
6IRN601 (C8)	0,050	0,425	Basique
MO72* (C9)	0,045	0,570	Basique
6MOP401 (C10)	0,530	0,060	Acide
2MOS201 (C11)	0,480	0,095	Acide
2MON201 (C12)	0,090	0,575	Basique

Il en ressort que l'activation chimique des charbons par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> fait augmenter considérablement le nombre de groupements acides (échantillons C2, C3, C6, C7, C10 et C11) alors que l'activation par NaOH crée plutôt l'augmentation des groupements basiques (échantillons C4, C8 et C12). Nos résultats sont confirmés par ceux de KHELIFI (2009). Par contre, les charbons non activés (C1, C5 et C9) sont totalement basiques.

### III.4.3 Propriétés chimiques des charbons

Le tableau XXXIII donne les propriétés chimiques des charbons obtenus.

Tableau XXXIII : Propriétés chimiques des charbons obtenus

Echantillon	Humidité (H) %	Indice de matières volatiles (MV) %	Taux de cendres (C) %	Taux de carbone fixe (CF) %
DI75*	7,3	3,6	1,4	87,7
6DIP202	4,1	13,7	6,0	76,2
6DIS602	6,2	6,1	1,3	86,4
6DIN602	2,3	10,7	2,5	84,5
IR75*	3,7	4,5	8,8	83,0
6IRP401	5,7	1,1	13,8	79,4
6IRS601	2,3	3,7	2,8	91,2
6IRN601	2,9	5,3	6,9	84,9
MO72*	3,5	1,1	1,3	94,1
6MOP401	4,0	4,4	3,7	87,9
2MOS201	2,5	3,2	0,7	93,6
2MON201	3,2	1,4	1,7	93,7

Les qualités chimiques exigées pour un charbon dépendent de son utilisation. AVOM (2004) a par ailleurs montré que les propriétés chimiques d'un charbon activé doivent répondre aux exigences suivantes : l'indice de matières volatiles (MV <10%), le taux de cendres (C <4%), le taux d'humidité (H ≤4%) et le taux de carbone fixe (Cf ≥85%). Les charbons indexés : DI75\*, 6DIS602, 6IRS601, MO72\*, 6MOP401, 2MOS201 et 2MON201 respectent ces exigences.

### III.4.4 Le pH au point de charge nulle (PCN) des charbons

Les points de charge nulle des charbons, point où la différence de pH est nulle ( $pH_f - pH_i = 0$ ) où  $pH_f$  et  $pH_i$  sont respectivement les pH final et initial des solutions, déterminés par la méthode suggérée par FOO et HAMED (2012) sont représentés par la figure 74 et les valeurs obtenues répertoriées dans le tableau XXXIV. Le tableau XXXXVI présente les résultats expérimentaux obtenus (cf. annexe III.4).

Figure 74 : Mode de détermination des points de charge nulle des charbons actifs

Tableau XXXIV : pH au point de charge nulle (PCN) des charbons actifs

Echantillons	PCN	Echantillons	PCN	Echantillons	PCN
DI75*(C1)	7,2	IR75*(C5)	10,6	MO72*(C9)	8,4
6DIP202 (C2)	3,1	6IRP401(C6)	3,4	6MOP401 (C10)	3,2
6DIS602 (C3)	3,0	6IRS601 (C7)	3,1	2MOS201 (C11)	3,1
6DIN602 (C4)	10,0	6IRN601 (C8)	7,6	2MON201 (C12)	7,6

Les valeurs des pH au point de charge nulle (tableau XXXIV) montrent que les charbons non activés C1 (7,2), C5 (10,6), C9 (8,4) présentent un caractère basique. De plus,



les charbons actifs C4 (10,0), C8 (7,6), C12 (7,6) activés par NaOH présentent un caractère basique alors que les charbons C2 (3,1), C3 (3,0), C6 (3,4), C7 (3,1), C10 (3,2) et C11 (3,1), activés par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, présentent un caractère fortement acide traduisant le nombre important de sites acides générés lors de l'activation chimique. Ceci pourrait se justifier si on tient compte du fait que H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> étant des oxydants forts, ils peuvent oxyder des atomes de carbone de surface qui sont ainsi chargés positivement. De même que l'oxygène des anions pourrait se fixer sur les oxydes de surface. Ce phénomène peut aussi être attribué à la teneur élevée en phosphore et en soufre ainsi qu'à des groupements oxygénés de surface. Par contre, le caractère basique des charbons activés par NaOH est directement en rapport avec l'absence des fonctions oxygénées de prédominance acide. La basicité des charbons non activés peut être due à la teneur élevée en calcium et en potassium. Nos résultats confirment ceux de RIVERA-U *et al.* (1997).

De plus, par rapport à la nature de l'essence, pour un même traitement d'imprégnation le point de charge nulle ne change pas pour l'activation à l'acide mais change pourtant pour l'activation à la soude. De même, pour un même échantillon, ce point de charge nulle varie peu pour l'activation à l'acide mais varie totalement pour l'activation à la soude.

Ainsi, il a été établi que le caractère amphotère d'un charbon actif ne dépend pas seulement des fonctions de surface mais aussi de la valeur de son pH au point de charge nulle (PCN). L'adsorption des molécules cationique est favorisée à  $\text{pH} > \text{PCN}$  et l'adsorption anionique est favorisée à  $\text{pH} < \text{PCN}$  (WANG *et al.*, 2005). C'est pour cela qu'il est important de connaître le pH au point de charge nulle du charbon actif afin de mieux maîtriser son utilisation dans l'adsorption des polluants.

**CONCLUSION GENERALE ET  
PERSPECTIVES**

Les trois objectifs de ce travail étaient la caractérisation des copeaux de DIBETOU, de l'IROKO et de MOABI, leur carbonisation et leur activation afin de rechercher les conditions optimales conduisant aux charbons les plus performants et enfin, la caractérisation physico-chimique des charbons obtenus.

Dans un premier temps nous avons pu déterminer la composition chimique, l'analyse minérale élémentaire, les propriétés physiques (densité, porosité, taux de cristallinité), la texture et le comportement thermique des résidus ligneux. Il apparaît que le DIBETOU, l'IROKO et le MOABI ont des caractéristiques identiques aux feuillus tropicaux : les teneurs respectives en cellulose (de 44,3 ; 41,6 et 40,5 %), en hémicelluloses (de 15,3 ; 15,7 et 14,9 %), en lignine (de 28,7 ; 28,3 et 29,6 %), en extractibles (de 10,0 ; 10,8 et 13,9 %) et en cendres (de 0,43 ; 2,22 et 0,50 %) sont dans le domaine attendu. Les légères différences constatées dans la teneur des constituants pour ces mêmes essences par rapport à d'autres travaux pourraient être expliquées par le fait que la composition chimique d'un échantillon de bois varie selon l'espèce, l'individu, le point de prélèvement, l'âge et l'environnement de croissance.

La caractérisation physique notamment la diffraction des rayons X nous a permis non seulement de confirmer les résultats de la composition chimique mais aussi de déterminer la nature cristalline de nos matériaux. En effet, les valeurs du taux de cristallinité du DIBETOU (56 %), de l'IROKO (65 %) et du MOABI (52 %) sont en accord avec celles de la littérature qui stipule que la teneur en cellulose est en relation avec le taux de cristallinité. Par contre, les valeurs élevées ont été obtenues dans le cas de l'étude des bois fossiles de Florennes (hêtre et lin (82,4%)) et des dérivés cellulosiques déjà commercialisées (alpha cellulose (82,9%), cellulose 20  $\mu\text{m}$  (87,8%), papier whatman (85,1%)). Les valeurs élevées du taux de cristallinité de ces matériaux sont compréhensibles car les différents traitements éliminent les fractions amorphes. Leurs teneurs en cellulose sont aussi élevées, ce qui renforce la thèse selon laquelle le taux de cristallinité est en relation avec la teneur en cellulose. De plus, le volume moyen des pores du DIBETOU (71,7 %), de l'IROKO (54,6 %) et du MOABI (52,1 %) confirme que ces bois sont essentiellement poreux. La densité anhydre du DIBETOU (0,425), de l'IROKO (0,681) et du MOABI (0,718) permet de classer ces essences respectivement comme des bois léger, mi-lourd et lourd.

L'analyse thermique a permis de déterminer les intervalles de température de dégradation des constituants et la thermicité de la réaction de pyrolyse du DIBETOU. La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour étudier la texture des résidus ligneux afin de visualiser les pores.

L'optimisation des conditions de préparation des charbons a été faite à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences qui permet d'obtenir l'information recherchée en réalisant le minimum d'expérience. Cette méthodologie permet ainsi une étude complète de l'influence de tous les facteurs sur le processus donné. Les facteurs étudiés en vue de l'optimisation des paramètres thermiques ont été : la vitesse de chauffe (1 et 3°C/min), la température finale (600 et 700°C) et le temps de séjour à la température finale (2 et 5 heures) pour la carbonisation. Pour l'étude de l'activation chimique, le type d'agent activant (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et NaOH), sa concentration (20, 40 et 60 %), la durée d'imprégnation (2 et 6 heures) et le ratio biomasse/solution d'imprégnation (1g/15ml et 1g/20ml) ont été examinés pour optimiser le processus d'activation.

La mesure de l'indice d'iode a permis de déterminer les conditions optimales de préparation de nos charbons. Il en découle : que la capacité d'adsorption des charbons varie peu avec la température finale de carbonisation. Pour tous nos échantillons, la température finale optimale est fixée à 600 ou 700°C. La vitesse de chauffe aurait une légère influence sur l'indice d'iode. Plus cette vitesse est rapide moins le charbon est adsorbant. Le temps de séjour optimal est de 05 heures pour l'IROKO et le DIBETOU mais de 02 heures pour le MOABI. Les paramètres thermiques retenus sont de 700°C, 1°C/min et 5 heures respectivement pour la température finale, la vitesse de chauffe et le temps de séjour à la température finale en ce qui concerne l'IROKO et le DIBETOU mais de 700°C, 1°C/min et 2 heures pour le MOABI. Les facteurs optimums de l'agent chimique (concentration de l'agent chimique, durée de l'imprégnation et ratio biomasse/solution d'imprégnation) sont respectivement de 60%, 6 heures et 1g/20ml pour le DIBETOU ; 60%, 6 heures et 1g/15ml pour l'IROKO ; 20%, 2 heures et 1g/15ml pour le MOABI.

L'analyse des charbons obtenus a été effectuée par caractérisation physique (porosité, surface spécifique), et par caractérisation chimique (analyse minérale élémentaire, analyse des groupements de surface, propriétés chimiques). La surface spécifique et la porosité des charbons ont été déterminées par des tests d'adsorption en milieu aqueux (adsorption de l'iode et du bleu de méthylène) et en phase gazeuse (azote). Les surfaces spécifiques déterminées par adsorption de l'iode sont de 1197, 1518 et 1571 m<sup>2</sup>/g respectivement pour les meilleurs charbons actifs de MOABI (2MON201), de DIBETOU (6DIS602) et de l'IROKO (6IRS601) mais de 1686 m<sup>2</sup>/g pour le meilleur charbon commercial étudié (F300). Les surfaces BET et de Langmuir déterminées par adsorption de l'azote à 77 K sont respectivement de 467 et 603 m<sup>2</sup>/g pour le charbon non activé IR75\* (C5) mais de 509 et 659 m<sup>2</sup>/g pour le charbon actif 6IRS601 (C7). Il apparaît clairement de la détermination des

indices d'iode et de bleu de méthylène que les charbons étudiés sont essentiellement microporeux (largeur des pores inférieure à 2 nm). Ces charbons pourraient donc servir à l'élimination des molécules fines (au traitement des eaux). Le meilleur charbon actif préparé (6IRS601) a un indice d'iode de 787 mg/g avec un indice de bleu de méthylène de 2,33 mg/g tandis que le meilleur charbon commercial possède 876 et 2,74 mg/g respectivement pour les indices d'iode et de bleu de méthylène.

La caractérisation chimique des charbons a été effectuée à travers l'analyse minérale élémentaire, la spectroscopie infrarouge, le dosage acido-basique, la détermination des propriétés chimiques (taux d'humidité, indice de matières volatiles, taux de cendres, taux de carbone fixe) et du pH au point de charge nulle. La détermination du pH au point de charge nulle a permis d'observer que le charbon actif préparé à partir des agents activants acides ( $H_2SO_4$  et  $H_3PO_4$ ) présente un caractère acide tandis que celui préparé avec un agent activant basique (NaOH) a un caractère basique. Ceci traduit le nombre important de sites acide ou basique générés lors de l'activation chimique. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour le suivi des processus de carbonisation et/ou d'activation. L'analyse des spectres infrarouges obtenus montre que la cellulose et les hémicelluloses ont été complètement dépolymérisées tandis que la dégradation de la lignine a été partielle. Il ressort du dosage acido-basique que l'activation chimique des charbons par  $H_2SO_4$  et  $H_3PO_4$  fait augmenter considérablement le nombre de groupements acides alors que l'activation par NaOH crée plutôt l'augmentation des groupements basiques, ceci est en bon accord avec les valeurs du pH au point de charge nulle trouvées. De plus, les qualités chimiques exigées pour un charbon dépendent de son utilisation. Les études montrent que les propriétés chimiques d'un charbon activé doivent répondre aux exigences suivantes : l'indice de matières volatiles ( $MV < 10\%$ ), le taux de cendres ( $C \leq 4\%$ ), le taux d'humidité ( $H \leq 4\%$ ) et le taux de carbone fixe ( $Cf \geq 85\%$ ). Certains charbons obtenus dans notre travail respectent ces exigences (6IRS601, MO72\*, 6MOP401, 2MOS201 et 2MON201). L'étude de la structure du matériau par observation au microscope électronique a permis de visualiser la porosité des matières premières et de confirmer les résultats obtenus dans le calcul du volume moyen des pores.

Enfin, les résultats obtenus pour l'adsorption de l'iode par les charbons actifs issus des copeaux de DIBETOU, de l'IROKO et du MOABI nous laissent penser que ces résidus ligneux pourraient être utilisés comme matières premières dans la préparation des charbons efficaces dans l'élimination des micropolluants de l'eau.

En perspective, nous

- effectuerons la microscopie électronique des charbons obtenus en vue de visualiser l'effet de la carbonisation et de l'activation chimique sur la texture des matières premières,
- parachèverons la caractérisation par adsorption en phase gazeuse (surface spécifique et porosité) de tous les charbons que nous avons préparés afin de confronter les résultats obtenus au cours de l'adsorption en solution,
- étudierons les propriétés thermodynamiques de l'adsorption de l'iode et du bleu de méthylène par les charbons obtenus.

# **ANNEXES**

## **ANNEXE I :**

**Calcul de la masse d'iode adsorbé à l'équilibre par gramme de charbon ( $Q_e$ ) au cours de l'adsorption de l'iode par le charbon.**



La masse d'iode adsorbé à l'équilibre par gramme de charbon ( $Q_e$ ) est calculée de la même manière que pour l'indice d'iode qui est la quantité en milligramme d'iode adsorbé par gramme de charbon étuvé à 105°C, passant au tamis de 80  $\mu\text{m}$  et agité pendant 4 minutes dans une solution iodo-iodurée 0,2 N. L'indice d'iode est donné dans ce cas par la formule XXX suggérée par GUEYE et al. (2011).

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{25,4 \times (20 - V_n)}{m_{CA}} \quad \text{XXX}$$

Avec  $m_{CA}$  (g) masse de charbon actif et  $V_n$  (ml) le volume de thiosulfate de sodium à l'équivalence.

Des études (MAREC, 1996) ont montré que l'indice d'iode pouvait être déterminé par la formule XXXII.

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{\left[ C_o - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] \times M_{I_2} \times V_{\text{abs}}}{m_{CA}} \quad \text{XXXII}$$

Avec  $V_n$  : le volume de thiosulfate de sodium à l'équilibre (en ml),  $C_n$  : la concentration de thiosulfate de sodium,  $C_o$  : la concentration de la solution initiale d'iode,  $V_{I_2}$  : le volume d'iode dosé (10ml),  $M_{I_2}$  : la masse molaire de l'iode (254 g/mol),  $V_{\text{abs}}$  : le volume d'adsorption (20ml) et  $m_{CA}$  : la masse de charbon actif (en g).

La relation (17) est un cas particulier de la formule (18) qui est plus générale.

Considérons la réaction :  $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \leftrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

L'indice d'iode (I) est donné par la formule générale :  $I = m_{I_2} / m_{CA}$  avec  $m_{I_2} = m_0 - m_1$  où  $m_{I_2}$  : masse d'iode adsorbée,  $m_0$  : masse d'iode contenue dans la prise d'essai,  $m_1$  : masse d'iode contenue dans le filtrat de l'essai d'adsorption,  $m_{CA}$  : masse de charbon actif.

On sait que la masse  $m_0 = C_o V_{\text{abs}} M_{I_2}$

Au point équivalent :  $2 \times (\text{nombre de moles de } I_2) = \text{nombre de moles de } S_2O_3^{2-}$

$$\rightarrow 2 C_o V_{I_2} = C_n V_n \rightarrow C_o = C_n V_n / 2V_{I_2} \rightarrow m_1 = (C_n V_n / 2V_{I_2}) \cdot V_{\text{abs}} M_{I_2}$$

D'où  $m_{I_2} = m_0 - m_1$  devient  $m_{I_2} = C_o V_{\text{abs}} M_{I_2} - (C_n V_n / 2V_{I_2}) \cdot V_{\text{abs}} M_{I_2}$

$$\rightarrow m_{I_2} = (C_o - (C_n V_n / 2V_{I_2})) \cdot V_{\text{abs}} M_{I_2}$$

or  $I = m_{I_2} / m_{CA}$ , d'où:

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{\left[ C_o - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] \times M_{I_2} \times V_{\text{abs}}}{m_{CA}}$$

A.N:  $C_o = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $C_n = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $V_{\text{abs}} = 20 \text{ ml}$ ;  $M_{I_2} = 254 \text{ g/mol}$ ;  $V_{I_2} = 10 \text{ ml}$

$$\text{La relation précédente devient : Indice d'iode (mg/g)} = \frac{25,4 \times (20 - V_n)}{m_{CA}}$$

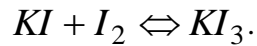
La masse d'iode adsorbé à l'équilibre par gramme de charbon ( $Q_e$ ) étant calculé de la même manière que l'indice d'iode, est donnée par la formule générale :

$$Q_e = \frac{\left[ C_o - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] \times M_{I_2} \times V_{\text{abs}}}{m_{CA}}$$

## **ANNEXE II :**

**Calcul de la concentration de l'iode libre à l'équilibre ( $C_e$ ) au cours de l'adsorption de l'iode par le charbon**

Considérons l'équilibre en solution :



Par application de la loi d'action des masses, on a :

$$K_c = \frac{[KI_3]_e}{[I_2]_e [KI]_e} = 870 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

$$\text{Avec } C_{I_2} = [I_2]_e + [KI_3]_e \text{ et } [KI]_e = [KI]_i - [KI_3]_e$$

En portant les valeurs correspondantes de  $[I_2]_e$  et  $[KI]_e$  dans  $K_c$ , on a :

$$K_c = \frac{[KI_3]_e}{(C_{I_2} - [KI_3]_e)([KI]_i - [KI_3]_e)}$$

$$\Rightarrow [KI_3]_e = K_c [C_{I_2} [KI]_i - C_{I_2} [KI_3]_e - [KI_3]_e [KI]_i]$$

$$\Rightarrow [KI_3]_e = \frac{K_c C_{I_2} [KI]_i}{1 + K_c C_{I_2} + K_c [KI]_i}$$

$$\Rightarrow C_e = [I_2]_e = C_{I_2} - [KI_3]_e = C_{I_2} \left(1 - \frac{K_c [KI]_i}{1 + K_c C_{I_2} + K_c [KI]_i}\right)$$

$$\Rightarrow C_e = [I_2]_e = C_{I_2} - [KI_3]_e = C_{I_2} \left(1 - \frac{87}{88 + 870 C_{I_2}}\right) \text{ mol.l}^{-1}$$

**ANNEXE III :**  
**Résultats expérimentaux**

**ANNEXE III.1 :**  
**Adsorption de l'iode**

Tableau XXXV : Résultats expérimentaux de l'adsorption de l'iode

DI75* (C1)					6DIP202 (C2)				
C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>e</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>e</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>
0	0				0	0			
0,000001	0,0024	0,0005	-13,63	-6,03	0,000001	0,0024	0,0005	-13,63	-6,03
0,000018	0,0041	0,0044	-10,93	-5,50	0,000021	0,0040	0,0053	-10,77	-5,52
0,000061	0,0055	0,0110	-9,70	-5,20	0,000071	0,0053	0,0134	-9,55	-5,24
0,000230	0,0057	0,0410	-8,38	-5,18	0,000106	0,0072	0,0147	-9,15	-4,93
0,000470	0,0059	0,0797	-7,66	-5,13	0,000541	0,0074	0,0736	-7,52	-4,91
0,000810	0,0061	0,1330	-7,12	-5,10	0,000597	0,0075	0,0796	-7,42	-4,89
0,001240	0,0063	0,1980	-6,69	-5,08	0,001003	0,0085	0,1180	-6,90	-4,77
0,001680	0,0067	0,2510	-6,39	-5,01	0,001130	0,0093	0,1220	-6,79	-4,68
0,002240	0,0069	0,3250	-6,10	-4,98	0,001960	0,0102	0,1920	-6,23	-4,59
0,002850	0,0072	0,3990	-5,86	-4,94	0,002420	0,0105	0,2300	-6,02	-4,56
0,003460	0,0076	0,4550	-5,67	-4,88	0,003280	0,0112	0,2930	-5,72	-4,49
0,004020	0,0084	0,4810	-5,52	-4,79	0,003910	0,0117	0,3340	-5,54	-4,45
6DIS602 (C3)					6DIN602 (C4)				
C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>e</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>e</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>
0	0				0	0			
0,000006	0,0021	0,0029	-12,01	-6,17	0,000002	0,0024	0,0008	-13,17	-6,03
0,000031	0,0037	0,0084	-10,38	-5,60	0,000010	0,0044	0,0023	-11,51	-5,43
0,000094	0,0049	0,0192	-9,27	-5,32	0,000047	0,0052	0,0090	-9,97	-5,26
0,000230	0,0056	0,0411	-8,38	-5,18	0,000210	0,0058	0,0362	-8,47	-5,15
0,000330	0,0062	0,0532	-8,02	-5,08	0,000340	0,0070	0,0486	-7,99	-4,96
0,000580	0,0076	0,0763	-7,45	-4,88	0,000850	0,0082	0,1037	-7,07	-4,80
0,000950	0,0078	0,1218	-6,96	-4,85	0,001040	0,0084	0,1238	-6,87	-4,78
0,001390	0,008	0,1738	-6,58	-4,83	0,001270	0,0086	0,1477	-6,67	-4,76
0,001680	0,0092	0,1826	-6,39	-4,69	0,001630	0,0094	0,1734	-6,42	-4,67
0,002010	0,0103	0,1951	-6,21	-4,58	0,002110	0,0099	0,2131	-6,16	-4,62
0,002400	0,0113	0,2124	-6,03	-4,48	0,002750	0,0100	0,2750	-5,90	-4,61
0,002840	0,0122	0,2328	-5,86	-4,41	0,003250	0,0108	0,3009	-5,73	-4,53
IR75* (C5)					6IRP401 (C6)				
C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>e</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>e</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>

0	0				0	0			
0,0000006	0,00245	0,00024	-14,34	-6,01	0,0000006	0,00245	0,00024	-14,34	-6,01
0,0000035	0,00475	0,00073	-12,58	-5,35	0,0000140	0,00425	0,00329	-11,18	-5,46
0,0000539	0,00565	0,00954	-9,83	-5,18	0,0000387	0,00600	0,00645	-10,16	-5,12
0,0001200	0,00753	0,01590	-9,03	-4,89	0,0000740	0,00775	0,00955	-9,51	-4,86
0,0001870	0,00800	0,02340	-8,58	-4,83	0,0001630	0,00890	0,01830	-8,72	-4,72
0,0003520	0,00820	0,04290	-7,95	-4,80	0,0002410	0,00990	0,02430	-8,33	-4,62
0,0005950	0,00834	0,07130	-7,43	-4,79	0,0004880	0,01040	0,04690	-7,63	-4,57
0,0006860	0,00842	0,08150	-7,28	-4,78	0,0008130	0,01070	0,07600	-7,11	-4,54
0,0008120	0,00850	0,09550	-7,12	-4,77	0,0009670	0,01110	0,08710	-6,94	-4,50
6IRS601 (C7)					6IRN601 (C8)				
C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>e</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>e</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>
0	0				0	0			
0,0000006	0,00245	0,00024	-14,34	-6,01	0,0000006	0,00245	0,00024	-14,34	-6,01
0,0000061	0,00460	0,00133	-12,01	-5,38	0,0000012	0,00490	0,00025	-13,63	-5,32
0,0000293	0,00625	0,00469	-10,44	-5,08	0,0000043	0,00720	0,00060	-12,36	-4,93
0,0000493	0,00825	0,00598	-9,92	-4,80	0,0000242	0,00890	0,00272	-10,63	-4,72
0,0001030	0,00975	0,01060	-9,18	-4,63	0,0001260	0,00940	0,01340	-8,98	-4,67
0,0002450	0,01050	0,02330	-8,31	-4,56	0,0002650	0,01030	0,02570	-8,25	-4,58
0,0004620	0,01100	0,04200	-7,68	-4,51	0,0004310	0,01130	0,03810	-7,75	-4,48
0,0006040	0,01250	0,04830	-7,41	-4,38	0,0006330	0,01230	0,05150	-7,37	-4,40
MO72* (C9)					6MOP401 (C10)				
C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>e</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>e</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>
0	0				0	0			
0,0000006	0,00245	0,00024	-14,34	-6,01	0,000123	0,0045	0,0273	-9,00	-5,40
0,0000103	0,00440	0,00234	-11,48	-5,43	0,000265	0,0053	0,0500	-8,24	-5,24
0,0000539	0,00565	0,00954	-9,83	-5,18	0,000462	0,0060	0,0770	-7,68	-5,12
0,0001200	0,00702	0,01710	-9,03	-4,96	0,000772	0,0064	0,1210	-7,17	-5,05
0,0002410	0,00765	0,03150	-8,33	-4,87	0,001140	0,0068	0,1680	-6,78	-4,99
0,0003050	0,00805	0,03790	-8,10	-4,82	0,001500	0,0075	0,2000	-6,50	-4,89
0,0005270	0,00815	0,06470	-7,55	-4,81	0,002010	0,0078	0,2580	-6,21	-4,85
0,0007880	0,00820	0,09610	-7,15	-4,80	0,002580	0,0081	0,3190	-5,96	-4,82
0,0010700	0,00828	0,12900	-6,84	-4,79	0,003190	0,0085	0,3750	-5,75	-4,77



					0,003820	0,0090	0,4240	-5,57	-4,71
2MOS201 (C11)					2MON201 (C12)				
C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>0</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>0</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>
0	0				0	0			
0,00002	0,0042	0,0040	-11,00	-5,48	0,0002	0,0034	0,0600	-8,50	-5,68
0,00007	0,0053	0,0141	-9,51	-5,25	0,0004	0,0043	0,0863	-7,80	-5,45
0,00018	0,0063	0,0280	-8,65	-5,08	0,0005	0,0057	0,0889	-7,59	-5,17
0,00040	0,0065	0,0615	-7,82	-5,04	0,0007	0,0066	0,1110	-7,22	-5,02
0,00046	0,0070	0,0660	-7,68	-4,96	0,0011	0,0068	0,1660	-6,79	-4,99
0,00067	0,0080	0,0839	-7,31	-4,83	0,0016	0,0070	0,2300	-6,43	-4,96
0,00069	0,0082	0,0845	-7,27	-4,80	0,0022	0,0072	0,3000	-6,14	-4,93
0,00081	0,0087	0,0931	-7,12	-4,75	0,0026	0,0079	0,3340	-5,94	-4,84
F100 (C13)					0,0030	0,0090	0,3380	-5,80	-4,71
C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>e</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>					
0	0								
					F200 (C14)				
0,000015	0,0017	0,0090	-11,09	-6,38	C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>e</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>
0,000061	0,0030	0,0204	-9,70	-5,81	0	0			
0,000133	0,0043	0,0309	-8,93	-5,45	0,000009	0,0020	0,0046	-11,60	-6,21
0,000227	0,0057	0,0398	-8,39	-5,17	0,000020	0,0041	0,0048	-10,85	-5,50
0,000316	0,0073	0,0433	-8,06	-4,92	0,000120	0,0045	0,0267	-9,03	-5,40
0,000597	0,0075	0,0796	-7,42	-4,89	0,000280	0,0051	0,0549	-8,18	-5,28
0,000958	0,0078	0,1230	-6,95	-4,85	0,000394	0,0066	0,0597	-7,84	-5,02
0,001390	0,0080	0,1740	-6,58	-4,83	0,000541	0,0079	0,0685	-7,52	-4,84
0,001950	0,0081	0,2410	-6,24	-4,82	0,000914	0,0080	0,1140	-7,00	-4,83
0,002570	0,0082	0,3130	-5,96	-4,80	0,001350	0,0082	0,1650	-6,61	-4,80
					0,001870	0,0084	0,2230	-6,28	-4,78
					0,002450	0,0086	0,2850	-6,01	-4,76
					0,003100	0,0088	0,3520	-5,78	-4,73
F300					0,00379	0,0091	0,4160	-5,58	-4,70
C <sub>e</sub> (mol/l)	Q <sub>e</sub> (mol/g)	C <sub>e</sub> /Q <sub>e</sub>	LnC <sub>e</sub>	LnQ <sub>e</sub>					
0	0								
0,000008	0,0020	0,0041	-11,72	-6,21					

0,000034	0,0036	0,0097	-10,27	-5,63
0,000137	0,0043	0,0319	-8,90	-5,45
0,000300	0,0049	0,0612	-8,11	-5,32
0,000424	0,0063	0,0673	-7,77	-5,07
0,000576	0,0077	0,0748	-7,46	-4,87
0,001160	0,0092	0,1260	-6,76	-4,69
0,001570	0,0097	0,1620	-6,46	-4,64
0,001870	0,0109	0,1720	-6,28	-4,52
0,002170	0,0122	0,1780	-6,13	-4,41
0,002720	0,0126	0,2160	-5,91	-4,37

**ANNEXE III.2 :**  
**Adsorption du bleu de méthylène**

Tableau XXXVI : Résultats expérimentaux de l'adsorption du bleu de méthylène

M (mg)	$C_e \times 10^{-5}$ mol/l	$Q_e \times 10^{-5}$ mol/g	$\ln C_e$	$\ln Q_e$	$1/C_e \times 10^5$ l/mol	$1/Q_e \times 10^5$ g/mol
DI75* (C1)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,3	0,455	0,396	-12,30	-12,44	2,20	2,53
20,1	0,305	0,389	-12,70	-12,46	3,28	2,57
30,0	0,179	0,365	-13,23	-12,52	5,59	2,73
40,1	0,111	0,316	-13,71	-12,66	9,01	3,16
50,5	0,095	0,259	-13,87	-12,86	10,56	3,86
6DIP207 (C2)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,1	0,447	0,423	-12,32	-12,37	2,24	2,36
20,5	0,279	0,413	-12,79	-12,40	3,58	2,42
30,5	0,142	0,390	-13,46	-12,45	7,042	2,56
40,2	0,074	0,338	-14,12	-12,60	13,51	2,96
50,1	0,058	0,279	-14,36	-12,79	17,27	3,58
6DIS607 (C3)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,5	0,403	0,512	-12,42	-12,18	2,48	1,95
20,3	0,211	0,501	-13,07	-12,20	4,74	2,00
30,2	0,055	0,466	-14,41	-12,28	18,08	2,15
40,1	0,018	0,374	-15,51	-12,58	54,35	2,67
50,2	0,013	0,301	-15,84	-12,71	75,76	3,32
6DIN607 (C4)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,4	0,408	0,505	-12,41	-12,41	2,45	1,98
20,4	0,218	0,490	-13,04	-13,04	4,59	2,04
30,0	0,071	0,456	-14,16	-14,16	14,06	2,19
40,4	0,037	0,360	-14,82	-14,82	27,17	2,78
50,6	0,034	0,288	-14,89	-14,89	29,24	3,47
IR75* (C5)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//

10,8	0,450	0,389	-12,31	-12,46	2,22	2,57
20,2	0,308	0,384	-12,69	-12,47	3,25	2,60
30,0	0,174	0,370	-13,26	-12,51	5,75	2,70
40,0	0,066	0,345	-14,23	-12,58	15,20	2,90
50,4	0,042	0,286	-14,68	-12,76	23,75	3,50
6IRP407 (C6)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,4	0,447	0,411	-12,32	-12,40	2,24	2,43
20,0	0,300	0,398	-12,72	-12,43	3,33	2,51
30,0	0,166	0,377	-13,31	-12,49	6,02	2,65
40,2	0,047	0,355	-14,56	-12,55	21,10	2,82
50,2	0,013	0,301	-15,84	-12,71	75,76	3,32
6IRS607 (C7)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,0	0,334	0,710	-12,61	-11,86	2,99	1,41
20,4	0,074	0,667	-14,12	-11,92	13,57	1,50
30,2	0,032	0,485	-14,97	-12,24	31,65	2,06
40,4	0,011	0,376	-16,07	-12,49	95,24	2,66
50,1	0,005	0,306	-16,76	-12,70	190,11	3,27
6IRN607 (C8)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,7	0,445	0,404	-12,32	-12,42	2,25	2,48
20,5	0,303	0,394	-12,71	-14,44	3,30	2,54
30,1	0,163	0,378	-13,33	-12,49	6,13	2,65
40,4	0,061	0,345	-14,32	-12,58	16,53	2,90
50,6	0,032	0,290	-14,97	-12,75	31,65	3,45
MO72* (C9)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,1	0,458	0,396	-12,29	-12,44	2,18	2,53
20,0	0,311	0,384	-12,68	-14,47	3,22	2,60
30,6	0,153	0,380	-13,39	-12,48	6,54	2,63
40,1	0,087	0,331	-13,96	-12,62	11,52	3,02
50,4	0,071	0,271	-14,16	-12,82	14,06	3,69
6MOP407 (C10)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,7	0,434	0,430	-12,35	-12,36	2,30	2,33
20,7	0,266	0,425	-12,84	-12,37	3,76	2,35
30,0	0,134	0,403	-13,52	-12,42	7,46	2,48
40,6	0,082	0,330	-14,02	-12,62	12,25	3,03

50,1	0,066	0,276	-14,23	-12,80	15,20	3,62
2MOS207 (C11)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,2	0,368	0,613	-12,51	-12,00	2,72	1,63
20,1	0,134	0,602	-13,52	-12,02	7,46	1,66
30,2	0,087	0,440	-13,96	-12,33	11,52	2,27
40,0	0,074	0,340	-14,12	-12,59	13,57	2,94
50,0	0,061	0,279	-14,32	-12,79	16,53	3,58
2MON207 (C12)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,0	0,455	0,408	-12,30	-12,41	2,20	2,45
20,2	0,303	0,390	-12,71	-12,45	3,30	2,56
30,3	0,208	0,338	-13,08	-12,60	4,81	2,96
40,2	0,139	0,298	-13,49	-12,72	7,19	3,36
50,4	0,092	0,261	-13,90	-12,86	10,86	3,83
F100 (C13)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,6	0,335	0,620	-12,61	-11,99	2,99	1,61
20,2	0,132	0,601	-13,54	-12,02	7,58	1,66
30,2	0,082	0,444	-14,99	-12,32	12,25	2,25
40,0	0,055	0,352	-15,38	-12,56	18,08	2,84
50,2	0,034	0,291	-15,86	-12,75	29,24	3,44
F200 (C14)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,8	0,411	0,479	-12,40	-12,25	2,43	2,09
20,8	0,242	0,452	-12,93	-12,31	4,13	2,21
30,0	0,153	0,388	-13,39	-12,46	6,54	2,58
40,5	0,084	0,330	-13,99	-12,62	11,88	3,03
50,6	0,042	0,285	-14,68	-12,77	23,75	3,51
F300 (C15)						
0	0,618	//	-11,99	//	1,62	//
10,5	0,345	0,650	-12,58	-11,94	2,90	1,54
20,6	0,105	0,623	-13,77	-11,99	9,52	1,61
30,3	0,058	0,462	-14,36	-12,29	17,27	2,16
40,0	0,029	0,368	-15,06	-12,51	34,60	2,72
50,0	0,013	0,302	-15,84	-12,71	75,76	3,31

**ANNEXE III.3 :**  
**Adsorption de l'azote**

**Tableau XXXVII : Résultats expérimentaux de l'adsorption de l'azote à 77  
K : 6IRS607 (C7)**

Relative Pressure (P/Po)	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	Elapsed Time (h : min)	Saturation Pressure (mmHg)
0		0	01:21	652.50677
0.010002666	6.51211	128.9919	02:56	
	03:22	650.63495		
0.030820902	20.05316	137.8661	03:22	
0.052801856	34.35223	142.3675	03:32	
0.059616540	38.78408	143.4893	03:38	
0.080396583	52.29929	146.3602	03:47	
0.101290435	65.88771	148.7019	03:54	
0.111113665	72.27492	149.7350	03:59	
0.121546792	79.05836	150.7708	04:04	
0.139252527	90.57083	152.3416	04:10	
0.160819400	104.59426	154.1423	04:15	
0.182164011	118.47125	155.8427	04:21	
0.202767255	131.86586	157.3663	04:26	
0.246744386	160.45970	160.3864	04:31	
0.300469608	195.38905	163.9449	04:37	
0.353232526	229.68961	167.3559	04:43	
0.397651131	258.56339	170.3140	04:48	
0.447865644	291.20145	173.6924	04:54	
0.496766307	322.98242	177.2889	05:00	
0.547088935	355.68509	181.3460	05:06	
0.596837357	388.00876	185.7783	05:13	
0.646796201	420.46591	190.6303	05:20	
	05:22	650.06531		
0.696701373	452.88000	195.8175	05:26	
0.737006958	479.04044	200.1714	05:33	
0.767575305	498.87393	203.5435	05:39	
0.797667997	518.40161	206.8374	05:44	
0.818333331	531.80054	209.0451	05:49	
0.838576936	544.92383	211.0769	05:54	
0.858726559	557.99109	212.8769	05:58	
0.873343332	567.46210	214.2061	06:02	
0.889409299	577.88062	215.4954	06:05	
0.903743614	587.16638	216.6119	06:09	
0.914349387	594.03595	217.4261	06:12	
0.924713027	600.75482	218.1271	06:14	
0.932389813	605.72070	218.6788	06:17	
0.939724662	610.47131	219.2460	06:19	
0.946998041	615.17450	219.7720	06:22	
0.952788691	618.92151	220.2114	06:24	
0.958798451	622.81067	220.7321	06:26	
0.964205152	626.30792	221.1798	06:28	



0.967888111	628.68536	221.5543	06:30
0.971246300	630.85175	221.9363	06:32
0.974206870	632.75977	222.3206	06:34
0.977472522	634.86584	222.7057	06:36
0.980126573	636.56708	223.0621	06:39
0.982358044	638.00128	223.4330	06:41
0.983793885	638.91870	224.0693	06:43
0.984347670	639.26324	225.2486	06:45
0.984972803	639.64655	227.3331	06:48
0.985924596	640.24951	231.0801	06:50
0.987287738	641.11957	237.1700	06:52
0.988538058	641.91632	246.6257	06:54
0.987671028	641.33057	239.8662	06:57
0.986221889	640.37445	232.7524	06:59
0.984580263	639.29340	225.7745	07:01
0.981842435	637.49310	224.0232	07:04
0.963303095	625.43365	222.7617	07:07
0.942115475	611.65570	221.5808	07:10
0.922100587	598.64008	220.6882	07:13
0.917067136	595.35822	220.4138	07:15
0.905962863	588.13544	219.9875	07:17
0.892536037	579.40527	219.4559	07:19
0.876912388	569.24945	218.8512	07:21
	07:22	649.14435	
0.861928088	559.51575	218.2774	07:24
0.841360242	546.16425	217.4003	07:27
0.820944902	532.91174	216.4947	07:30
0.801013974	519.97369	215.5918	07:33
0.772265286	501.31165	214.1037	07:37
0.741804891	481.53845	212.3265	07:41
0.702759022	456.19205	209.7066	07:45
0.654119272	424.61783	205.7494	07:51
0.602653019	391.20880	201.1499	07:58
0.552440812	358.61383	196.6011	08:05
0.502334710	326.08774	192.3040	08:11
0.457052135	296.69281	187.2089	08:22
0.395938924	257.02151	172.1303	08:38
0.341938184	221.96724	167.7736	08:44
0.289828384	188.14046	164.3729	08:50
0.253535985	164.58145	161.9930	08:55
0.205188132	133.19672	158.7078	09:01
0.142502441	92.50465	153.9462	09:08

Tableau XXXVIII : Résultats expérimentaux de l'adsorption de l'azote à 77 K : IR75\* (C5)

Relative Pressure (P/Po)	Absolute Pressure (mmHg)	Quantity	Elapsed Time (h:min)	Saturation Pressure (mmHg)
		Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)		

-----

0	0	01:26	651.47418
	03:27	651.97943	
0.009648664	6.28605	116.4785	05:07
	05:27	651.39709	
0.028813273	18.76362	124.9782	06:07
0.050607173	32.95127	129.5142	06:28
0.058940810	38.37368	130.9211	06:42
0.080666801	52.51407	133.7543	06:54
0.101100584	65.81230	135.9733	07:03
0.110940853	72.21436	137.0008	07:10
0.121421553	79.03320	138.0038	07:16
0.139158089	90.57409	139.5451	07:22
	07:27	650.84906	
0.160915762	104.72737	141.2926	07:29
0.182441807	118.72166	142.8828	07:35
0.202925685	132.03709	144.3334	07:40
0.246540604	160.39520	147.1525	07:46
0.300603000	195.54207	150.4379	07:52
0.353396809	229.85970	153.5716	07:57
0.397912579	258.78067	156.2200	08:03
0.447706109	291.12610	159.2345	08:09
0.497277106	323.32544	162.4257	08:14
0.547253912	355.77402	165.9327	08:20
0.597144420	388.15811	169.8103	08:26
0.646969188	420.48206	174.1521	08:33
0.698032203	453.60089	178.7546	08:40
0.738392194	479.77631	182.3955	08:45
0.768949809	499.56683	185.1178	08:51
0.799412134	519.30151	187.6533	08:56
0.819742308	532.46222	189.2373	09:00
0.839957015	545.54565	190.7340	09:04
0.860426511	558.79230	192.0875	09:08
0.875534535	568.56726	192.9880	09:11
0.890909842	578.52698	193.7639	09:13
0.905789852	588.15155	194.4171	09:16
0.916205002	594.88873	194.8153	09:18
0.926197552	601.35095	195.1995	09:20
0.934728355	606.86359	195.4800	09:22
0.941506059	611.23761	195.7278	09:24
0.948840370	615.97260	195.9893	09:26
	09:27	649.17065	
0.955039127	619.94269	196.1945	09:29
0.958358722	622.05670	196.3807	09:31
0.963949318	625.64441	196.5759	09:33
0.967276516	627.76270	196.7403	09:35
0.971027852	630.15594	196.9217	09:37
0.973832806	631.93475	197.0964	09:39
0.977141462	634.04016	197.2962	09:41
0.979933922	635.81036	197.5130	09:43
0.982077814	637.15955	197.7804	09:45

0.983387387	637.96729	198.4147	09:47
0.983988460	638.31531	199.7029	09:49
0.984648481	638.68054	202.0843	09:52
0.985276273	639.04578	206.4852	09:54
0.985844481	639.37231	214.0015	09:56
0.986790452	639.94379	224.7610	09:58
0.986424578	639.66449	219.0569	10:00
0.985992390	639.34222	212.0588	10:02
0.985446800	638.92548	204.6978	10:05
0.980580683	635.72870	197.9234	10:07
0.959356500	621.92780	197.1164	10:09
0.934768907	605.94843	196.5177	10:11
0.913903426	592.38379	196.0926	10:13
0.906571927	587.59296	196.0451	10:15
0.872338782	565.34906	195.4276	10:18
0.860958897	557.93726	195.1681	10:20
0.842018564	545.62726	194.7849	10:22
0.822837046	533.16260	194.3375	10:24
0.802578541	519.98468	193.8073	10:27
0.773753501	501.25970	192.8804	10:30
0.743244639	481.44769	191.7206	10:33
0.704729413	456.42383	189.8225	10:38
0.655837162	424.68851	186.7944	10:43
0.603935802	391.00250	183.2284	10:49
0.553635332	358.37781	179.7454	10:54
0.503958861	326.15695	176.3919	11:00
0.452493999	292.60846	170.0212	11:25
	11:27	646.61450	
0.391749626	253.31099	158.1481	11:38
0.339075561	219.25117	154.6349	11:44
0.289165785	186.97879	151.7797	11:49
0.252718533	163.41147	149.6883	11:54
0.204503210	132.23474	146.7853	12:00
0.142273784	91.99629	142.5667	12:08

Tableau XXXIX : Résultats expérimentaux relatifs à la méthode BJH : 6IRS607 (C7)

Average Pore Diameter Range (nm)	Pore Diameter (nm)	Incremental	Cumulative	Pore Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Area (m <sup>2</sup> /g)
		Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Incremental Volume (cm <sup>3</sup> /g)		
-----					
170.7 - 154.1	161.6	0.015608	0.015608	0.386	0.386
154.1 - 139.5	146.0	0.010064	0.025672	0.276	0.662
139.5 - 130.8	134.8	0.006202	0.031874	0.184	0.846
130.8 - 125.6	128.1	0.003452	0.035326	0.108	0.954
125.6 - 121.4	123.5	0.001945	0.037272	0.063	1.017
121.4 - 111.7	116.1	0.000996	0.038268	0.034	1.051
111.7 - 99.4	104.8	0.000525	0.038793	0.020	1.071
99.4 - 87.9	92.9	0.000501	0.039294	0.022	1.093

87.9 - 77.0	81.7	0.000548	0.039842	0.027	1.120
77.0 - 69.3	72.7	0.000575	0.040417	0.032	1.151
69.3 - 62.2	65.3	0.000575	0.040992	0.035	1.186
62.2 - 55.9	58.7	0.000569	0.041561	0.039	1.225
55.9 - 48.8	51.8	0.000679	0.042240	0.052	1.278
48.8 - 42.7	45.3	0.000824	0.043064	0.073	1.350
42.7 - 38.2	40.2	0.000702	0.043766	0.070	1.420
38.2 - 33.7	35.7	0.000860	0.044626	0.096	1.517
33.7 - 30.2	31.7	0.000960	0.045586	0.121	1.638
30.2 - 27.2	28.5	0.000947	0.046533	0.133	1.771
27.2 - 24.0	25.4	0.001226	0.047760	0.193	1.964
24.0 - 21.4	22.6	0.001479	0.049238	0.262	2.226
21.4 - 18.7	19.9	0.002082	0.051320	0.419	2.645
18.7 - 16.4	17.4	0.002473	0.053793	0.568	3.213
16.4 - 14.8	15.5	0.002634	0.056428	0.679	3.892
14.8 - 13.0	13.8	0.003648	0.060076	1.061	4.954
13.0 - 11.6	12.2	0.004259	0.064335	1.398	6.351
11.6 - 10.4	10.9	0.004756	0.069092	1.741	8.093
10.4 - 9.1	9.7	0.007309	0.076401	3.029	11.122
9.1 - 8.0	8.5	0.007712	0.084113	3.632	14.754
8.0 - 7.0	7.4	0.010284	0.094396	5.545	20.299
7.0 - 6.0	6.4	0.012715	0.107111	7.972	28.270
6.0 - 5.2	5.5	0.012279	0.119390	8.894	37.164
5.2 - 4.6	4.9	0.011495	0.130886	9.480	46.644
4.6 - 4.1	4.3	0.010694	0.141580	9.941	56.585
4.1 - 3.7	3.9	0.009581	0.151161	9.946	66.531
3.7 - 3.3	3.5	0.009027	0.160188	10.412	76.943
3.3 - 3.0	3.2	0.008110	0.168298	10.294	87.238
3.0 - 2.7	2.9	0.009453	0.177751	13.252	100.489
2.7 - 2.4	2.6	0.010152	0.187903	15.843	116.332
2.4 - 2.2	2.3	0.008739	0.196642	15.045	131.377
2.2 - 1.9	2.1	0.015656	0.212298	30.530	161.907

Tableau XXXX : Résultats expérimentaux relatifs à la méthode BJH : IR75\* (C5)

Average Pore Diameter Range (nm)	Pore Diameter (nm)	Incremental	Cumulative	Incremental	Cumulative
		Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore Area (m <sup>2</sup> /g)	Pore Area (m <sup>2</sup> /g)
-----					
148.4 - 144.5	146.4	0.009465	0.009465	0.259	0.259
144.5 - 140.1	142.2	0.011621	0.021086	0.327	0.585
140.1 - 134.9	137.4	0.012231	0.033317	0.356	0.941
134.9 - 101.7	113.6	0.011132	0.044449	0.392	1.333
101.7 - 49.4	59.0	0.000687	0.045136	0.047	1.380
49.4 - 31.2	36.2	0.000683	0.045819	0.075	1.455
31.2 - 23.9	26.5	0.000576	0.046395	0.087	1.542
23.9 - 22.1	22.9	0.000021	0.046416	0.004	1.546
22.1 - 16.3	18.3	0.000987	0.047402	0.216	1.762
16.3 - 15.0	15.6	0.000468	0.047870	0.120	1.882

15.0 - 13.3	14.0	0.000701	0.048571	0.200	2.082
13.3 - 11.9	12.5	0.000871	0.049442	0.279	2.361
11.9 - 10.7	11.2	0.001082	0.050525	0.387	2.748
10.7 - 9.3	9.9	0.002003	0.052527	0.809	3.557
9.3 - 8.2	8.7	0.002631	0.055158	1.209	4.766
8.2 - 7.2	7.6	0.004556	0.059714	2.394	7.159
7.2 - 6.1	6.6	0.007686	0.067401	4.692	11.851
6.1 - 5.3	5.6	0.009484	0.076885	6.722	18.573
5.3 - 4.7	4.9	0.009595	0.086480	7.780	26.353
4.7 - 4.2	4.4	0.009509	0.095989	8.698	35.051
4.2 - 3.7	3.9	0.020312	0.116300	20.827	55.879
3.7 - 3.3	3.5	0.040997	0.157297	47.463	103.342
3.3 - 2.9	3.1	0.008738	0.166036	11.337	114.680
2.9 - 2.7	2.8	0.006407	0.172443	9.208	123.888
2.7 - 2.5	2.6	0.004716	0.177160	7.373	131.261
2.5 - 2.2	2.3	0.006809	0.183969	11.640	142.901
2.2 - 1.9	2.1	0.010635	0.194604	20.612	163.513

Tableau XXXXI : Résultats expérimentaux relatifs à la méthode t et à la méthode de Dubinin : 6IRS607 (C7).

Pressure	Relative Thickness (P/Po)	Quantity		log V
		Statistical (V, cm <sup>3</sup> /g (nm))	Adsorbed (log P/Po) <sup>2</sup> STP)	
0.010002666	0.26227	128.9919	-----	-----
0.030820902	0.30090	137.8660	-----	-----
0.059616540	0.33340	143.4893	1.49973	2.15682
0.080396583	0.35205	146.3602	1.19850	2.16542
0.101290435	0.36883	148.7019	0.98889	2.17232
0.121546792	0.38390	150.7708	0.83769	2.17832
0.139252527	0.39643	152.3416	0.73307	2.18282
0.160819400	0.41113	154.1423	0.62990	2.18792
0.182164011	0.42527	155.8427	0.54692	2.19269
0.202767255	0.43867	157.3663	0.48025	2.19691
0.246744386	0.46690	160.3864	0.36936	2.20517
0.353232526	0.53656	167.3559	0.20425	2.22364
0.447865644	0.60450	173.6924	-----	-----
0.547088935	0.68755	181.3460	-----	-----
0.646796201	0.79164	190.6303	-----	-----

Tableau XXXXII : Résultats expérimentaux relatifs au modèle BET : 6IRS607 (C7)

Pressure	Quantity	
	Relative (cm <sup>3</sup> /g STP) ---P/Po	Adsorbed 1/[Q (Po/P - 1)]
0.010002666	128.9919	0.000078
0.030820902	137.8660	0.000231
0.052801856	142.3675	0.000392
0.059616540	143.4893	0.000442

0.080396583	146.3602	0.000597
0.101290435	148.7019	0.000758
0.121546792	150.7708	0.000918
0.160819400	154.1423	0.001243
0.202767255	157.3663	0.001616
0.300469608	163.9449	0.002620

Tableau XXXXIII : Résultats expérimentaux relatifs au modèle BET : IR75\* (C5)

Pressure	Quantity	
	Relative (cm <sup>3</sup> /g STP)	Adsorbed 1/ [Q (Po/P - 1)]
	---	
0.009648664	116.4785	0.000084
0.028813273	124.9782	0.000237
0.050607173	129.5142	0.000412
0.058940810	130.9211	0.000478
0.080666801	133.7543	0.000656
0.101100584	135.9733	0.000827
0.121421553	138.0038	0.001001
0.160915762	141.2926	0.001357
0.202925685	144.3334	0.001764
0.300603000	150.4379	0.002857

Tableau XXXXIV : Résultats expérimentaux relatifs au modèle de Langmuir : 6IRS607 (C7).

Pressure (mm Hg)	Quantity	
	Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	P/Q (mmHg·g/cm <sup>3</sup> STP)
6.51211	128.9919	0.050
20.05316	137.8660	0.145
38.78408	143.4893	0.270
52.29929	146.3602	0.357
65.88771	148.7019	0.443

Tableau XXXXV : Résultats expérimentaux relatifs au modèle de Langmuir : IR75\* (C5).

Pressure (mm Hg)	Quantity	
	Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP)	P/Q (mmHg·g/cm <sup>3</sup> STP)
6.28605	116.4785	0.054
18.76362	124.9782	0.150
38.37368	130.9211	0.293
52.51407	133.7543	0.393
65.81230	135.9733	0.484

## **ANNEXE III.4 :**

### **Détermination des points de charge nulle (PCN) des charbons**

Tableau XXXXVI : Résultats expérimentaux relatifs aux points de charge nulle

DI75* (C1)				6DIN602 (C4)				6DIP202 (C2)				6DIS602 (C3)			
pHi	pHf	$\Delta$ pH	PCN	pHi	pHf	$\Delta$ pH	PCN	pHi	pHf	$\Delta$ pH	PCN	pHi	pHf	$\Delta$ pH	PCN
2,8	6,3	3,5	7,2	2,8	10,0	7,2	10,0	2,8	3,7	0,9	3,1	2,8	3,4	0,6	3,0
3,5	7,0	3,5		3,5	10,2	6,7		3,5	2,5	-1,0		3,5	2,1	-1,4	
4,4	7,2	2,8		4,4	10,2	5,8		4,4	3,0	-1,4		4,4	2,1	-2,3	
5,6	7,1	1,5		5,6	10,4	4,8		5,6	2,8	-2,8		5,6	2,1	-3,5	
6,9	7,2	0,3		6,9	10,1	3,2		6,9	3,0	-3,9		6,9	2,2	-4,7	
7,4	7,2	-0,2		7,4	10,3	2,9		7,4	2,8	-4,6		7,4	2,2	-5,2	
9,8	7,2	-2,6		9,8	10,0	0,2		9,8	3,0	-6,8		9,8	2,2	-7,6	
10,8	8,0	-2,8		10,8	10,5	-0,3		10,8	3,8	-7,0		10,8	2,5	-8,3	
11,5	8,6	-2,9		11,5	11,3	-0,2		11,5	4,4	-7,1		11,5	2,2	-9,3	
IR75* (C5)				6IRN601 (C8)				6IRP401 (C6)				6IRS601 (C7)			
pHi	pHf	$\Delta$ pH	PCN	pHi	pHf	$\Delta$ pH	PCN	pHi	pHf	$\Delta$ pH	PCN	pHi	pHf	$\Delta$ pH	PCN
2,8	8,0	5,2	10,6	2,8	3,0	0,2	7,6	2,8	3,3	0,5	3,4	2,8	3,6	0,8	3,1
3,5	8,1	4,6		3,5	3,9	0,4		3,5	2,4	-1,1		3,5	2,8	-0,7	
4,4	8,9	4,5		4,4	5,0	0,6		4,4	2,5	-1,9		4,4	2,8	-1,6	
5,6	9,4	3,8		5,6	6,1	0,5		5,6	2,4	-3,2		5,6	2,8	-2,8	
6,9	8,5	1,6		6,9	7,3	0,4		6,9	2,5	-4,4		6,9	2,9	-4,0	
7,4	8,1	0,7		7,4	7,6	0,2		7,4	2,4	-5,0		7,4	2,8	-4,6	
9,8	11,3	1,5		9,8	6,6	-3,2		9,8	2,3	-7,5		9,8	2,9	-6,9	
10,8	10,1	-0,7		10,8	7,1	-3,7		10,8	2,5	-8,3		10,8	3,9	-6,9	
11,5	8,9	-2,6		11,5	7,7	-3,8		11,5	3,1	-8,4		11,5	4,5	-7,0	
MO72* (C9)				6MOP401 (C10)				2MOS201 (C11)				2MON201 (C12)			
pHi	pHf	$\Delta$ pH	PCN	pHi	pHf	$\Delta$ pH	PCN	pHi	pHf	$\Delta$ pH	PCN	pHi	pHf	$\Delta$ pH	PCN
2,8	6,8	4,0	9,2	2,8	3,3	0,5	3,2	2,8	3,2	0,4	3,1	2,8	6,6	3,8	8,6
3,5	7,6	4,1		3,5	2,3	-1,2		3,5	2,2	-1,3		3,5	7,4	3,9	
4,4	7,9	3,5		4,4	2,3	-2,1		4,4	2,2	-2,2		4,4	6,8	2,4	
5,6	8,4	2,8		5,6	2,3	-3,3		5,6	2,2	-3,4		5,6	7,1	1,5	
6,9	8,2	1,3		6,9	2,3	-4,6		6,9	2,2	-4,7		6,9	7,2	0,3	
7,4	8,2	0,8		7,4	2,2	-5,2		7,4	2,2	-5,2		7,4	7,5	0,1	
9,8	8,9	-0,9		9,8	2,3	-7,5		9,8	2,3	-7,5		9,8	9,0	-0,8	
10,8	10,0	-0,8		10,8	2,3	-8,5		10,8	2,4	-8,4		10,8	9,4	-1,4	
11,5	10,8	-0,7		11,5	2,9	-8,6		11,5	2,8	-8,7		11,5	9,5	-2,0	



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- ABDO-ELELA S.I. and EL DIB M.A.**, the Sc. of the Total Environ. 66, pp.269-273 (1987).
- AHMED H. I.**, *Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant : application à la production de charbons actifs*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France. (2007).
- AITKEN Y., CADEL F., et VOILLO T.C.**, *Constituants fibreux des pâtes à papier et cartons*, CTP – CPGF (1988).
- ALBERT G.**, *Chimie et industrie*, Janvier, Vol. 29. (1933).
- ALCANIZ MONGE J., CAZORLA AMOROS D. and LINARES SOLANO A.**, *Production of activated carbons: use of CO<sub>2</sub> versus H<sub>2</sub>O as activated agent*. A reply to a letter from P.L. Walker, Jr., *Carbon*, 35, 10-11, pp.1665-1668 (1997).
- ALLALI-HASSANI M., DUSART O. et MAZET M.**, *Elimination des micropolluants par adsorption sur charbon actif dans l'eau : cas d'un tension actif non ionique, influence de co adsorbats*, Wat. Res., 24, 6, pp. 699-708 (1990).
- ALTINBAS T., DOKMECI S., and BARISTIRAN A.**, *Treatability study of wastewater from textile industry*, Envir. Techn. 16, pp 389-394 (1995).
- ANDERSON, J.R. and BOUDART, M.**, *Morphology and scaling macromolecules*. Catalysis Sci. and Technology, 2, p.171 (1993).
- ANWAR E.**, *Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier. Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique*. Thèse de Doctorat, Université MOHAMMED V, Maroc. (2007).
- ARRIAGADA R., GARCIA R., MOLINASABIO M. and RODRIGUEZ R.**, *Effect of steam activation on the porosity and chemical nature of activated carbons from Eucalyptus globulus and peach stones*, Microporous Materials, 8, 3-4, pp. 123-130 (1997).
- A.T.I.B.T.**, *Revue Bois et Forêts des Tropiques*, 169, p.43 (1976)
- AVOM J.**, *Préparation et étude physico-chimique des charbons actifs de rafles de régime de palmes*, Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Yaoundé, Yaoundé-Cameroun (1982)
- AVOM, J. et HAJAL, I.J.**, *Préparation et Etude physico-chimique des charbons de rafles de régime de palmes*, Science et Technologie, 3, 1-2, pp. 1-8 (1983)
- AVOM J., KETCHA M.J., NOUBACTEP C. and GERMAIN P.**, *Adsorption of methylene blue from an aqueous solution on to activated carbons from palm-tree cobs*, Carbon, 35, 3, pp.365-369 (1997).
- AVOM J., KETCHA J. M., BABALE D. D., NGONO A. I. et PATRICK G.**, *Adsorption de l'iode par des charbons actifs de rafles de régimes de palmes*, Déchets Sciences et Techniques, 28, 26-32 (2002)

**AVOM, J.**, *Contribution à la valorisation de l'Ayous (Triplochiton scleroxylon), de l'Akom (Terminalia superba) et des rafles de régime de palmes : Carbonisation- Activation – Propriétés adsorbantes. Application au traitement des eaux.* Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Yaoundé I, Cameroun (2004)

**AWWA** (American Water Works Association), *AWWA standard of powder activated carbon.* AWWA B600-90 (1991).

**BARRET E.P., JOYNER L.G. and HALENDA,** J. Am. Chem. Soc., 73, p. 373 (1951)

**BAUDOU M., GUIBAUD G., RAVEAU D. and LAFRANCE P.,** *Prévision de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs,* Water Qual. Res. J. Canada, Vol.36, N°4, 631-657 (2001)

**BECKHOFF B., KANNGIEBER B., LANGHOFF N, WEDELL R. and WOLFF H.,** *Handbook of practical X-Ray Fluorescence Analysis Springer,* pp.5-6, (2006).

**BEECKMAN H.,** *Musée royal de l'Afrique centrale,* Collections du MRAC-Bois, Tervuren, Belgique, pp.12 – 41 (2007).

**BELMOUDEN M.,** *Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols,* Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir (2000).

**BERLIER K. and FRERE M.,** *Adsorption of CO<sub>2</sub> on microporous materials. 1. On activated carbon and silica gel,* Journal of Chemical Engineering Data, 42, 3, pp. 533-537 (1997).

**BERLIOZ S.,** *Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse nanocomposites.* Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, France, p 234 (2007)

**BERNARD L.O.,** *Volatil compounds in heated oleic,* J.A.C.S., 75, p.6 (1988).

**BIKALES N.H. and SEGAL L.,** *Cellulose and Cellulose Derivatives,* Wiley Interscience, New York. (1971).

**BODOEV N.V., GRUBER R., KUCHERENKO V.A., GUET J.M., KHABAROVA T. and COHAUT N.,** *A novel process for preparation of active carbon from sapropelitic coals,* Fuel, 77, 6, pp.473-478 (1988).

**BOEHM H.P.,** *Some aspects of the surface chemistry of carbon black and other carbon,* Carbon, 32, 759-769 (1994).

**BOTA A., LASZLO K., NAGY L.G. and SCHLIMPER H.,** *Active carbon from apricot pits,* Magyar Kemiai Folyoirat, 103, 9, pp.470-479 (1997).

- BRIANE D., DOAT J., et RIEDACKER A.,** *Guide technique de la carbonisation*, EDISUD (1985).
- BRUNAUER S., EMMETT P.H. and TELLER E.,** J. Amer. Chem. Soc., 60, p. 309 (1938).
- CARPELLE A.,** *Hemp: Speciality Crops for paper industry*. In: Janick, J. (Ed.), Progress in new crops. ASHS Press Arlington (1996).
- CONNOR M.A. and SALAZAR C.M.,** *Factors influencing the decomposition process in wood particles during low temperature pyrolysis, Research in thermodynamical biomass conversion*, Elsevier Sce, pp.164 -179 (1988).
- CONSEIL EUROPEEN DES FEDERATIONS DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE (CEFIC),** *Méthodes de contrôle et d'évaluation des charbons actifs* (1989).
- COSGROVE D.J.,** *Expansive growth of plant cell walls*, Plant Physiol Biochem., 38:109-124 (2000).
- DARNELL J., LODISH H. And BALTIMORE D.,** *Molecular Cell Biology*, Scientific American Books, Second Edition (1990).
- DE BOER J.H., LIPPENS B.C. and LINSEN B.G.** J. Catalysis, 3, p. 32 (1964).
- DEGLISE X.,** *Les conversions thermochimiques du bois*, Revue Forestière Française, 34,4, p.249 (1982).
- DEGLISE X. et MAGNE P.,** *Mécanismes fondamentaux de la gazéification*, Biomasse Actualités, n°5, (1983).
- DELMON B.,** *Introduction à la cinétique hétérogène*, Ed. Technip. Paris (1969).
- DENG X.H., YUE Y.H. and GAO, Z.,** *Preparation and characterization of active carbon adsorbents for wastewater treatment from elutrilithe*, Journal of Colloid and Interface Science, 192, 2, pp. 475-490 (1997).
- DERBYSHIRE F., JAGTOVEN M., ANDREWS R., RAO A., MARTIN-GULLON I. and GRULKE EA,** *Carbon materials in environmental applications, in Chemistry and Physics of Carbon*, Radovic L.R, ed. Marcel Dekker, New York. 27, 1 (2001).
- DESJARDINS R.,** *Le traitement des eaux*, Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal (1988).
- DETIENNE P.,** *Cours illustré d'anatomie des bois*, CTFT, France (1988).
- DENG X.H., YUE Y.H. and GAO Z,** *Preparation and characterization of active carbon adsorbants for wastewater treatment from elutrilithe*, Journal of Colloid and Interface Science, 192,2, pp. 475-480 (1997).
- DUBININ, M.M.,** Chem.Rev. 60, p.235 (1960).
- DUBININ M.M.,** Chemistry and Physics of Carbon, 2, p. 51 (1966).

- DUBININ, M.M.**, J.Colloid Interface Sci., 23, p. 487, (1967).
- DUPONT G.**, *La distillation du bois*, Ed. Masson (1924).
- EDELIN F.**, *Epuration physico-chimique des eaux*, Cebedoc éditeur, Liège, (1985).
- EERO S.**, *Wood chemistry*, ACADEMIC PRESS, (1981).
- ELAZZOUI S.**, *Auto-organisation de whiskers de cellulose en suspension dans l'eau ou les solvants organiques apolaires*, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, France PP. 10, (2006)
- FENGEL, D.**, *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*, Ed. Walter de Gruyter, (1983).
- FENGEL D. and WEGENER G.**, *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin, Walter de Gruyter, (1984).
- FERNANDEZ-COLINAS, J., DENOYEL R. and ROUQUEROL J.**, Adsorpt.Sc.Tech., 6, p. 18. (1989).
- FOO K.Y. and HAMEED B.H.**, *Mesoporous activated carbon from wood sawdust by  $K_2CO_3$  activation using microwave heating*, Bioresource Technology, 111, pp. 425-432, (2012).
- FREUNDLICH, H.**, *On adsorption in solutions*, Z.Physic.Chem., 57, pp. 385-471, (1906).
- GILES C.H., MACEWAN T.H., NAKWA S.N. and SMITH D.J.**, Journal of Chemical Society, PartXI, pp.3973-3993, (1960).
- GIRGIS B.S., KHALIL L.B. and TAWFIK T.A.M**, J, Techn. Biotechnol. 61, pp. 87-92 (1994)
- GIRGIS B.S. and ISHAK M.F.**, *Activated carbon from cotton stalks by impregnation with phosphoric acid*, Materials Letters, 39, 2, pp.17-114, (1999).
- GOMEZ SERRANO V., ACEDO RAMOS M. and LOPEZ PEINADO A. J.**, *Study and characterization of activated carbon treated with  $H_2SO_4$  solutions*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 68, 1, pp. 82-88, (1997).
- GOUPY J.**, *La méthode des plans d'expériences : optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats*, Ed. Dumod, Paris, (1996).
- GRAHAM D.J.**, *J.Phys. Chem.*, 59, 896, (1955).
- GUEYE M., BLIN J. et BRUNSCHWIG C.**, *Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec  $H_3PO_4$* . Compte rendu 6<sup>ème</sup> édition journées scientifiques du 2iE, 4 au 8 avril 2011, Ouagadougou, Burkina Faso, (2011).
- GUMUSKAYA E., USTA M. et KIRCI H.**, Polym. Degrad. Stabil. J., 81, 559-564, (2003).

**GUZEL F.**, *Characterization of the microscopic structure of activated carbons by adsorptions of nitrogen and some hydrocarbons*, Separation Science and Technology, 34, 4, pp. 587-597, (1999).

**HILL and MARSH**, *A study of the adsorption of iodine and acetic acid from aqueous solutions*. Carbon 6(1) pp.31-39, (1968).

**HOUAS A., BAKIR I., KSIBI M. et ELALOUI E.**, *Etude de l'élimination du bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA 40*, J. Chim. Phys., 96, pp. 479-486, (1999).

**http : // www.le carbone.com/ article.ph3** consulté le 3 juillet 2012

**http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/bois/** consulté le 10 juillet 2012.

**http:// www.biophyresearch.com/pdf/pmirras.pdf** consulté le 14 juillet 2012

**http://www.environnement.gouv.fr** consulté le 12 mai 2013

**IAWA Bulletin** n.s., vol. 10(3), pp 322-323, (1989).

**IUPAC**, Pure Applied Chemistry, 31, pp 578, (1972).

**JODIN P.**, *Le bois matériau d'ingénierie*, ARBOLOR, Nancy, p.433, (1994).

**KANURY A.M.**, *Thermal Decomposition Kinetics of wood pyrolysis*, Combustion and Flame, 18, p. 75, (1972).

**KARAM S.**, *Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt*. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, pp. 5-24, (2004).

**KHELIFI A., TEMDRARA L. et ADDOUN A.**, *Effet de la texture poreuse et de la structure chimique sur l'adsorption du bleu de méthylène par des charbons actifs oxydés*. Journal de la Société Algérienne de Chimie, 19(1), 13-27, (2009).

**KHUR J.H., ROBERTSON J.D., LAFFERTY C.J., WONG A.S. et STALNAKER N.D.**, *Ion exchange properties of a western Kentucky low-rank coal*, Energy and Fuels, 11, 323-326, (1997).

**KIFUANI K. M., MUKANA W. M., NOKI V., MUSIBONO E., NZUZI P., PUNGI P. et KUNYIMA B.**, *Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales*, Rev.Cong.Sc. Nucl., 20(1), (2004).

**KIPLING J.J. et WILSON R.B.**, J. Appl. Chem., 10, 109, (1960).

**KUO M.L., Mc CLELLAND F.F., LUO S., CHIEN P.L., WALKER R.D. and HSE C.Y.**, *Application of infrared photoacoustic spectroscopy for wood samples*, Wood and Fiber Science, 20 N°1, 132-145, (1988).

**LANGMUIR I**, *Modelisation of adsorption*, Phys.Rev. 6, p.79-80, (1915).

- LE BEAU P. et JANOT M.M.**, *Traité de pharmacie chimique, Chimie minérale*, Masson et Cie Paris, Tome II, (1956).
- LETÉLIER M.**, *Caractérisation chimique, physique et mécanique de pieux anciens*,. Projet de fin d'études Ingénieur 3<sup>ème</sup> année, Université de Lorraine, France, (2012).
- LINGE H.G.**, *Fuel*, 68, p. 111, (1989).
- LOUPPE D., OTENG – AMOAKO A.A. et BRINK M** (Editeurs), *Ressources végétales de l'Afrique tropicale 7(1).Bois d'œuvre 1*, Fondation PROTA, Wageningen, Pays-Bas, pp.107-412, (2008).
- LYUBCHIK S.B., BENADDI H., SHAPRANOV V.V. and BEGUIN F**, *Activated carbons from chemically treated anthracite*, *Carbon*, 35, 1, pp.162-165, (1997).
- MARCOVICHN E., ARANGUREN M. I. and ROBOREDO M. M.**, *Polymer*, 42, 815-825, (2001).
- MC GRAW-HILL**, *Encyclopedia of chemical technology*, vol.4, 2<sup>nd</sup> edition, (1960).
- MEDEIROS E.S., MATTOSO L.H.C., ETO E.N., GREGORSI K.S., ROBERTSON G.H. and OFFERMAN R.D.**, *J. of Biobased Materials and Bioenergy*, 2, 231-242, (2008).
- MEZERETTE C., GIRARD P. et VERGNET A.M.**, *Aspects environnementaux liés à la pyrolyse de la biomasse*, *Bois et Forêts des Tropiques*, 232, pp. 67-80, (1992).
- MOLLE J.F.**, *Les filières thermochimiques de valorisation de la biomasse*, *Energie d'origine agricole*, n° :367-368, (1982)
- MULLER H.G.**, *Produits agricoles en zone tropicale*, Paris, 2<sup>ème</sup> édition, (1990).
- MUNIZ, J., HERRERO, J.E. and FUERTES, A.B.**, *Treatments to enhance the SO<sub>2</sub> capture by activated carbon fibres*, *Applied Catalysis B – Environmental*,18, 1-2, pp. 171-179, (1998).
- NADA A. and HASSAN M.**, *Poly. Degra. Stab.* 67, p 111, (2000).
- NADZI B.S., KARLSSON S., TESHAI J.V. and NYAHUMWA C.W.**, *Composites: Part A*, 38, 925-935, (2007).
- NKO'O A.M.C., AVOM J., MPON R., KETCHA M.J. and BELIBI B.P.D.**, *Valorization of a Cameroonian species: Moabi (Baillonella Toxisperma Pierre) into activated carbons*, *IJCRR*, 5(8), pp.1-10, (2013).
- ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTE**, *Normes internationales pour l'eau de boisson*, OMS, Genève, 2<sup>e</sup> éd., 62 p. (1971).
- ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTE**, *Surveillance de la qualité de l'eau de boisson*, OMS, Genève, série de monographies, n° 63, 143 p. (1977).
- OTHMER K.**, *Encyclopedia of chemical technology*, vol. 4, 2<sup>nd</sup> edition, Paris. (1964).

**OTOWA T., NOJIMA Y. and MIYAZAKI T.,** *Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification*, Carbon, 35, 9, pp.1315-1319, (1997).

**OUADJAI S. and SHANKS R. A.,** Polymer degradation and stability, 89, 327-335, (2005).

**PIZZI A.,** Holzwertung, 4, 83-86, (1991).

**PORQUET, C.,** *Elaboration des charbons actifs magnétisables*, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France, (1999).

**QIAO W.M., LING L.C., ZHA Q.F. and LIU L.,** *Preparation of a pitch-based activated carbon with a high specific surface area*, Journal of Materials Science, 32, 16, pp.4447-4453, (1997).

**RADOVIC L.R., MORENO-CASTILLA C. and RIVERA-UTRILLA J.,** *Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions in: Chemistry and Physics of Carbon*. Radovic L.R, ed. Marcel Dekker New York, 27, 227, (2000).

**RENOUPREZ A.J. and AVOM J.,** *Characterisation of active carbons from palm-tree cobs using nitrogen adsorption and small angle X-ray scattering.*, Ann.Fac.Sci.Univ.YdéI, Série Math-Info-Chim, Vol.31, n°1, 117-128, (1998).

**RIVERA-UTRILLA J., MORENO-CASTILLA C., LOPEZ-RAMON M.V., CARRASCO-MARIN F. and FERRO-GARCIA M.A.,** Colloid Interface Science, vol.1. (1997).

**RIVET P.,** *L'eau L'industrie Les nuisances*, 130, pp.31-32, (1989).

**ROBERT A.F.,** *A review of Kinetics Data for the pyrolysis of wood and related Substances*, Combustion & flame, 14, p. 261, (1970).

**ROWELL R.M.,** *Chemical Modification of Wood*, In: Commonwealth Forestry Bureau. Oxford No. 69120, 363-382, (1975).

**ROWELL R.M.,** *In: Proceedings of a seminar on research in industrial application of non food-crops*, I: Planto fibers, Copenhagen, Denmark, Denmark Academy of Technical Series, pp 49-70, (1995).

**SAFOU-TCHIAMA R.,** *Caractérisation physico-chimique, stabilité supramoléculaire et réactivité chimique de quelques essences tropicales*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, France, (2005).

**SEGAL L., CREELY J.J., MARTIN Jr. A.E. and CONRAD M.,** Text.Res.J, 786-794, (1959).

**SEHACHARYULU,** Indian, 109, 082, (1969).



- SELKE S.E. and WICHMAND I.**, *Wood fiber/Polyolefin composites*, Michigan State University, USA, (2004).
- SHAFIZADEH F.**, *Pyrolysis and combustion of cellulosic materials*, *Advance in carbohydrates Chemistry*, 23, pp. 419-474, (1968).
- SHAH N.**, *Carbonisation discontinue du bois en four à combustion partielle. Contribution à la connaissance des phénomènes et recherche d'une méthode de gestion*, Thèse de Doctorat, Université Technologique de Compiègne (France), (1990).
- SHENG H., LIN and CHI F. PENG**, *Wat Res.*, 28, n°2, pp.277-282, (1994).
- SIDO-PABYAM M., GUEYE M., BLIN J. et SOME E.**, *Valorisation de résidus de biomasse en charbons actifs – Tests d'efficacité sur des bactéries et dérivés de pesticides*, *Sud Sciences et Technologies*, 17, pp.65-73, (2009).
- SIMITZIS J., SFYRAKIS J. and FALIAGAS A. J.**, *Appl. Polym. Sci.* 58, 541 p., (1995).
- SOUABI S. and BELKHADIR**, *J. Soc. Mar. Chim.*, 2(1), pp.53-65, (1993).
- STOECKLI H.F.**, *Carbon*, 28, pp.1-6, (1990).
- SZABO P., VARHEYGI G. and TILL F.**, *J. Anal. Appld. pyrol.* 36, pp 179-190, (1996).
- TANCREDI N., CORDERO T., RODRIGUEZMIRASOL J. and RODRIGUEZ J.J.**, *Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood*, *Fuel*, 75, pp. 1701-1706, (1996).
- TENG H.S., YEH T.S and HSU L.Y.**, *Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation*, *Carbon*, 36, 9, pp. 1387-1395, (1998).
- TOLES C., RIMMER S. and HOWER J.C.**, *Production of activated carbons from a Washington lignite using phosphoric acid activation*, *Carbon*, 11, pp. 1419-1426, (1996).
- VILLENEUVE, F. et VERGNET, A.M.**, *Techniques analytiques applicables aux liquides et aux gaz de pyrolyse de la biomasse tropicale*, *Bois et Forêts des Tropiques*, n°205, pp.61 68, (1984).
- VOLL M. and BOEHM H. P.**, *Basische oberflächenoxide auf Kohlenstoff-III. Aktiver wasserstoff und polare adsorptionszentren*. *Carbon*, 9, 473-481, (1971).
- WAN S. Y. et CHIU C. M.**, *Mokuzai Gakkaishi*, 36(11), 909-916, (1990).
- WANG S., ZHU Z.H., COOMES A., HAGHSERESHT F. and LU G.Q.**, *J. Colloid Interface Sci.*, 284, 440, (2005).
- WEBER, W.J.**, *Physiochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley, New-York., (1972).
- WEBER W.J., MCGINLEY P.M. and KATZ L.E.**, *Enviro. Sci. Technol.* 26, 1955, (1992).
- WHEELER E .A., BAAS P. et GASSON P.E.**, *IAWA Bulletin n.s.*, Vol. 10(3), pp. 219 – 332, (1989).

**WIELAGE B., LAMPKE T., MARX G., NESTLER K. et STARKE D.,** *Thermochimica Acta*, 337, 169-177, (1999).

**WONG S., SHANKS R. and HODZIC A.,** *Compos. Sci. Technol.*, 64, 1321-1330, (1997).

**YUN J.H., HWANG, K.Y. and CHOI, D.K.,** *Adsorption of benzene and toluene vapors n activated carbon fiber at 298, 323, and 348 K*, *Journal of Chemical Engineering Data*, 43, 5, pp. 843-845, (1998).

**ZERIOUH A., BELKBIR L.,** *Thermochimica Acta*, 258:243-248, (1995).

**ZHANG K., TASHIRO H., TSUJI A. J. DOMB,** *Macromolecules*, 41, 1352-1357, (2008).

**PUBLICATIONS ISSUES DES TRAVAUX DE LA THESE**

**NKO'O ABUIBOTO M.C., AVOM J., MPON R., KETCHA MBADCAM J. and BELIBI BELIBI P.D.,** *Valorization of a Cameroonian species: Moabi (Baillonella toxisperma Pierre) into activated carbons*, IJCRR, Vol 05, issue 08, pp.1-10 (2013).

**Morvan Clotaire NKO'O ABUIBOTO, Jérôme AVOM et Richard MPON,** *Etude des propriétés adsorbantes des charbons actifs de résidus de Moabi (Baillonella toxisperma Pierre) à partir de l'adsorption de l'iode*, Revue des Sciences de l'Eau /Journal of Water Science, article F13-37B in press.