



Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H_3PO_4) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton

Ibrahim TCHAKALA^{*}, L. Moctar BAWA, G. DJANEYE-BOUNDJOU,
K. S. DONI et P NAMBO

Laboratoire de chimie de l'Eau, Faculté Des Sciences, Université de Lomé, BP : 1515 Lomé, Togo.

^{*}Auteur correspondant, E-mail : E-mail : bigtchak73@yahoo.fr, Tel : (+228) 23 20 24 30.

RESUME

Le présent travail a eu pour but la préparation de meilleurs charbons actifs à partir des tourteaux de karité et des tourteaux de coton par un procédé simple de pyrolyse précédée d'une imprégnation chimique à l'acide phosphorique. Le procédé a été optimisé sur la base de l'analyse du rendement massique et de l'indice d'iode des charbons actifs préparés en fonction des paramètres de la préparation. Cette analyse révèle que dans les conditions de préparation, les bons charbons actifs sont obtenus pour une concentration en acide égale à 40% pour un temps d'imprégnation de 6 h, un taux d'imprégnation égal à 1.5, une taille de particules inférieure ou égale à 0,8 mm et une carbonisation à 450 °C pendant 2 h. La condition d'optimisation est ensuite utilisée pour préparer deux charbons actifs : le premier (CA-K) et le second (CA-C) respectivement issus des tourteaux de karité et des tourteaux de coton. Les charbons préparés présentent les caractéristiques suivantes : les pH de charge nulle (pH_{PZC}) sont de 6,7 pour CA-K et 5,4 pour CA-C. Le dosage des fonctions de surfaces révèle que les charbons préparés possèdent un très fort caractère acide : 6,2 meq/g pour CA-K et 7,5 meq/g pour CA-C. Ce fort caractère acide est dû principalement aux fonctions Lactone (40% environ) et phénol (45% environ).

© 2012 International Formulae Group. All rights reserved.

Mots-clés : charbons actifs, caractéristiques physico-chimiques, tourteaux de karité, tourteaux de coton, H_3PO_4 , activation chimique.

INTRODUCTION

L'intérêt mondial porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des chercheurs à trouver les moyens techniques pour valoriser ces déchets (Oh et Park, 2002 ; Haimour et Emeish, 2006 ; Guo et Rockstraw, 2007 ; Basta et al., 2011). Elaborer des charbons actifs à partir des

déchets végétaux est intéressant du point de vue économique car c'est à partir de transformations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux (Elena-Fernandez, 2002). Les charbons actifs sont des matériaux peu coûteux, ils peuvent être obtenus par carbonisation et activation de précurseur contenant déjà une part importante de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique (Basta et al., 2011, Cyrus

© 2012 International Formulae Group. All rights reserved.

DOI : <http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v6i1.42>

et al., 2006). Leur fabrication peut se faire de deux façons : soit par activation physique, soit activation chimique. Différentes études ont été consacrées à la production et à la caractérisation de charbons actifs provenant de matériaux de différentes sources végétales : paille de riz (Basta et al., 2011; Fierro et al., 2010; Basta et al., 2009 ; Oh et Park, 2002) coque de noix de coco (Mohan et al., 2008), noix de coco (Gueu et al., 2006), grains de sorgho (Diao et al., 2002) peau de manioc (Sudaryanto et al., 2006) coquille d'amande (Demirbas et al., 2008) graine de palmier dattier (El et al., 2008) coquille d'abricot (Karagozoglu et al., 2007), cosse d'haricot (Cabal et al., 2009), cosse de riz (Sahu et al., 2009) noyau de cerise (Jaramillo et al., 2009). C'est dans cette perspective que s'inscrit ce travail dont le but est de valoriser les tourteaux de karité et les tourteaux de coton en de bons charbons actifs. En effet, les tourteaux de karité et de coton sont des sous produits d'extraction de l'huile de deux industries au TOGO potentiellement disponibles en milliers de tonnes par an. Or la voie de valorisation constatée actuellement de ces sous produits au Togo reste uniquement le compostage (Tchengueni et Kili Ka, 2011). Nous nous sommes intéressés à la valorisation de ces sous produits en charbon actif par voie chimique utilisant l'acide phosphorique comme activant chimique (Basta et al., 2011, Fierro et al., 2010, Lanlan et Qin , 2006). Etant donné que la capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées, il s'avère donc indispensable d'optimiser la production d'un charbon actif (Ahmad et Hameed, 2010; Alam et al., 2007; Karacan et al., 2007; Bacaoui et al., 2002; Baçaoui et al., 2001). L'objectif de ce travail est d'obtenir un charbon actif avec un rendement massique satisfaisant, présentant une grande surface d'adsorption et pouvant adsorber un nombre varié de polluants contenus dans l'eau. Le travail

consiste à agir sur les paramètres d'imprégnation et de carbonisation en suivant l'évolution du rendement massique et de l'indice d'iode. L'indice d'iode permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif jusqu'à 2 nm, plus sa valeur est élevée plus l'affinité d'adsorption du matériau pour les petites molécules est grande. Il existe une corrélation avérée entre l'indice d'iode et la surface spécifique, car plusieurs études ont montré que l'indice d'iode et la surface spécifique évoluent dans le même sens (Mohammad et al., 2007, Newcombe et al., 2002). Les conditions d'optimisation sont en suite utilisées pour préparer deux charbons actifs : le premier (CA-K) et le second (CA-C) respectivement issus des tourteaux de karité et des tourteaux de coton. Certaines caractéristiques des charbons actifs CA-K et CA-C préparés (indice d'iode, pH de charge nulle, sites actifs de surface) sont déterminées.

MATERIEL ET METHODES

Collecte et prétraitement de la matière première

Les tourteaux de karité et les tourteaux de coton utilisés sont des déchets agro-alimentaires collectés auprès d'une industrie de la place au Togo. Ils sont abondamment lavés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve (Instruments Interlabs DP1-I) à 110 °C pendant 24 h. Ils sont ensuite broyés et tamisés (tamis AFNOR) pour retenir plusieurs particules de tailles variant entre 0,4 et 2,5 mm.

Activation chimique à l'acide phosphorique

Les particules retenues sont imprégnées dans une solution d'acide phosphorique avec des concentrations (Ca) allant de 10 à 100% et un rapport massique (k) variant de 1 à 4 g d'acide par g de tourteau. L'imprégnation est faite dans une étuve à une température (Ti) de 120 °C pour des temps d'imprégnation (ti) variant de 2 à 11 h. Les particules imprégnées

sont conservés dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'aux essais de carbonisation. La carbonisation est réalisée dans un four (Thermolyne Type 1400 Furnace) préchauffé à une température adéquate pour un minimum de 2 h avant le début de l'expérience pour obtenir une température d'état d'équilibre. La carbonisation est faite à températures (T_c) variant de 300 à 800 °C et à des temps (t_c) variant de 1 à 5 h. Les charbons obtenus sont refroidis à température ambiante dans un dessiccateur. Afin d'éliminer les résidus éventuels de carbonisation, les charbons actifs sont lavés dans des solutions d'acide chlorhydrique 0,1 M puis rincés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH constant (Ahmad Aa and Hameed Bh, 2010). Les charbons ainsi lavés et rincés sont séchés à 105 °C pendant au moins 8 h dans une étuve, puis refroidis dans un dessiccateur et conservés à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'aux essais de caractérisation.

Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode a été déterminé en utilisant le protocole expérimental proposé par ASTM (Astm D4607- 94 (2006), 2006), qui dérive de la norme AWWA (Robinson et Hansen, 1978). La méthode se présente comme suit :

- 1 g de charbon actif sec est mis en contact avec 10,0 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 5% (Sigma-Aldrich) dans un flacon erlenmeyer propre et sec de 250 ml. On agite puis on porte à ébullition pendant 30 s environ.
- Introduire dans le mélange 100,0 ml d'une solution titrée d'iode (Fulka) de concentration N_1 égale à 0,10 N. Boucher immédiatement et agiter pendant environ 30 s. Filtrer rapidement le mélange sur une feuille de papier filtre (Double Ring Filter).
- Un volume de 50,0 ml du filtrat est titré par une solution de thiosulfate de sodium

(Fulka) de concentration N_2 égale à 0,10 N. L'empois d'amidon a été utilisé comme indicateur de fin de dosage. On note le volume V (ml) de la solution de thiosulfate de sodium utilisé.

- On détermine la quantité (X') d'iode adsorbée par la relation :

$$X'(meq) = 100 \cdot N_1 - \frac{(110 \cdot N_2 \cdot V)}{50}$$

Avec N_1 la normalité de la solution d'iode, N_2 la normalité de la solution de thiosulfate de sodium, V le volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour le dosage.

- L'indice d'iode du charbon actif est alors calculé en employant l'équation suivante :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{X}{m} \cdot A \quad (1)$$

Avec A le facteur de correction obtenu après le calcul de la normalité du filtrat résiduel, m la masse (g) de charbon actif, X la quantité en mg d'iode adsorbée. X est donné par :

$$X(mg) = 126,93 \cdot X'(meq) \quad (2)$$

Détermination du pH de charge nulle

Le pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Il est déterminé pour l'ensemble des charbons actifs en utilisant la méthode de Lopez-Ramon et al. tirée de la thèse de Krou (2010).

Des solutions à 0,1 mol.l⁻¹ de NaCl (Fulka) et de pH compris entre 2 et 10 (ajusté par ajout d'une solution aqueuse de NaOH ou de HCl) ont d'abord été préparées. Le pH-mètre WTW 330i/SET a été utilisé pour la mesure du pH. 0,1 g de charbon actif sec est mis en contact avec 20 ml de chacune des solutions contenues dans des flacons bouchés. Les suspensions sont agitées pendant 3 jours à température ambiante. Chaque solution est ensuite filtré à l'aide d'un papier filtre

(Double Rings Filter Paper) et une nouvelle mesure du pH est effectuée. On trace la courbe C représentant $\text{pH final} = f(\text{pH initial})$. Le pH_{PZC} correspond alors au pH de la solution pour laquelle la courbe C traverse la première bissectrice ($\text{pH final} = \text{pH initial}$).

Analyses chimiques de surface : les fonctions de surface

Les mesures sont effectuées selon la méthode de Boehm (1966) et tirée des travaux de Michel (2001). Les groupements basiques sont dosés dans leur globalité, les groupements acides sont dosés séparément en utilisant des bases de force croissante. Le protocole expérimental se présente comme suit :

- 1g de charbon actif sec est mis en contact avec 100 mL de chacune des solutions aqueuses à 0,1 M de NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ et HCl (Fulka). Chaque solution est agitée pendant 24 heures, afin de s'assurer qu'un maximum de groupements de surface du charbon actif a réagi.
- Après filtration on dose par pH-métrie chacune des cinq solutions. Les solutions basiques sont dosées par l'acide chlorhydrique 0,1 M, la solution acide par la soude 0,1 M.

Spectroscopie Infra-rouge

Pour la détermination qualitative des fonctions de surface, nous avons utilisé un spectromètre Infrarouge Tensor 27 (Bruker) avec une résolution de 4 cm^{-1} . La ligne de base est faite avec une pastille de KBr et les mesures sont faites sur les poudres.

RESULTATS

L'étude des influences sur le rendement massique et l'indice d'iode est faite en variant l'un des paramètres de la production tout en gardant les autres paramètres fixes.

Influences des paramètres opératoires sur le rendement massique

Les résultats obtenus par variation successive de l'un des paramètres de la production montrent que les rendements massiques varient de :

- 37,5 à 28,4% pour les tourteaux de karité et de 35 à 27,1% pour les tourteaux de coton lorsque la concentration de l'acide phosphorique varie de 10 à 100% (Figure 1). Une variation brusque est obtenue pour des concentrations inférieures à 40%, avec un palier obtenu au-delà de 40%.
- 31 à 30,1% pour les tourteaux de karité et 29,5 à 28,2% pour les tourteaux de coton lorsque le taux d'imprégnation varie de 1 à 4 g de H_3PO_4 par g de tourteau (Figure 2). La faible diminution du rendement massique conduit rapidement à la stabilité des charbons.
- 32 à 30,4% pour les tourteaux de karité et de 31,5 à 28,7% pour les tourteaux de coton lorsque le temps d'imprégnation varie de 2 à 11 h (Figure 3). Pour les tourteaux de karité la diminution du rendement est faible conduisant rapidement à un palier après 6 h, alors qu'elle est plus prononcée pour les tourteaux de coton avec un palier observé après 9 h.
- 40,5 à 26,2 % pour les tourteaux de karité et de 38,2 à 24,8% pour les tourteaux de coton lorsque la température de carbonisation passe de 300 à 800 °C (Figure 4). La diminution est progressive pour les deux types de matériaux.
- 34,5 à 30,4% pour les tourteaux de karité et de 32,3 à 28,5% pour les tourteaux de coton lorsque le temps de carbonisation varie de 1h à 5h (Figure 5). Les charbons stables sont obtenus après 3 h pour les tourteaux de karité et 4 h pour les tourteaux de coton.

- 30,2 à 34,1% pour les tourteaux de karité et de 28,7 à 32,9% pour les tourteaux de coton lorsque la taille des particules varient de 0,4 à 2,5 mm (Figure 6). L'augmentation est progressive pour les deux types de matériaux

Influences des paramètres opératoires sur l'indice d'iode

Les résultats obtenus par variation successive de l'un des paramètres de la production montrent que dans tous les cas l'indice d'iode croît, atteint un maximum puis décroît de nouveau. L'examen de l'évolution de l'indice d'iode en fonction de ces paramètres montre que l'indice d'iode maximal est obtenu pour :

- Des solutions d'acide de concentrations 50% pour les tourteaux de karité et de 40% pour les tourteaux de coton (Figure 7).
- Un taux d'imprégnation égal à 1,5 pour les tourteaux de karité et de 2 à 2,5 pour les tourteaux de coton (Figure 8).
- Un temps d'imprégnation de 6 h pour les deux matériaux (Figure 9).
- Une température de carbonisation égale à 450 °C pour les tourteaux de karité et à 500 °C pour les tourteaux de coton (Figure 10).
- Une durée de carbonisation de 2 h pour les tourteaux de karité et de 2 à 3h pour les tourteaux de coton (Figure 11).
- Une taille de particule égale à 0,4 mm pour les tourteaux de karité et à 0,8 mm pour les tourteaux de coton (Figure 12).

Analyses des fonctions chimiques de surface

Le pH au point de charge nulle

La représentation du pH final en fonction du pH initial nous a permis de déterminer le pH de charge nulle (pH_{pzc}). Nous avons déterminé à partir de la Figure 13

les pH de charge nulle (pH_{pzc}) qui sont de 6,8 et 5,3 respectivement pour le charbon actif de karité (CAK) et pour le charbon actif de coton (CAC).

Les fonctions chimiques de surface

Le dosage des fonctions de surface nous a permis de déterminer la nature et les quantités des groupements fonctionnels des charbons actifs (Michel et al., 2001). Les résultats sont reportés dans le Tableau 1.

Spectroscopie Infrarouge

L'analyse du spectre infrarouge des charbons actifs CA-K et CA-C nous a permis d'identifier respectivement six et cinq signaux majoritaires (Figure 14) :

- entre 3000 et 3400 cm^{-1} , une large bande correspondant à la vibration de valence des hydroxyles carboxyliques (Tan et al., 2008a),
- les signaux 2803 et 2893 cm^{-1} correspondent respectivement aux liaisons $C-H$ symétrique et asymétrique (Tan et al., 2008a ; Lua et Yang, 2004a).
- le signal 1705 cm^{-1} correspond aux liaisons $C=O$ des fonctions acides carboxyliques.
- les signaux 1583 et 1604 cm^{-1} correspondent aux liaisons $C=C$ des cycles aromatiques.
- les signaux 1292 et 1278 cm^{-1} correspondent à la liaison $C-O$ des phénols, acide carboxylique, et ester ou à la liaison $P=O$ des phosphates d'ester, ou à la liaison $O-C$ de $P-O-C$, ou à la liaison $P=OOH$ (Puziy et al., 2005).
- les signaux 1130 et 1160 cm^{-1} correspondent aux composés phosphoreux (Puziy et al., 2005).

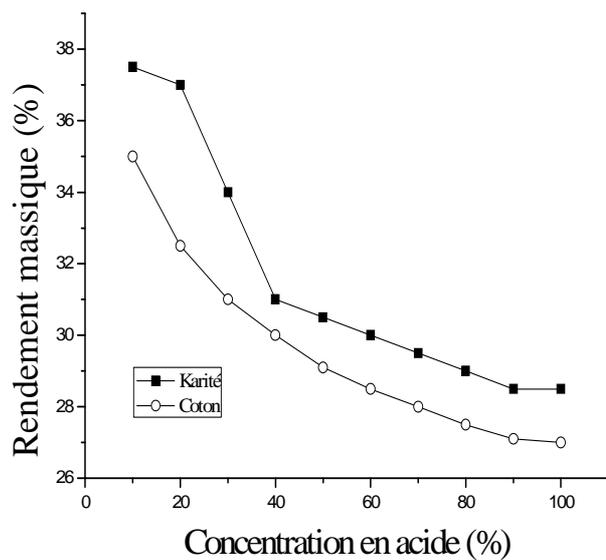


Figure 1 : Influence de la concentration en acide sur le rendement massique.
k = 2 ; dp = 0,8 mm ; Tc = 500 °C ; ti = 10 h ; tc = 3 h et Ti = 120 °C.

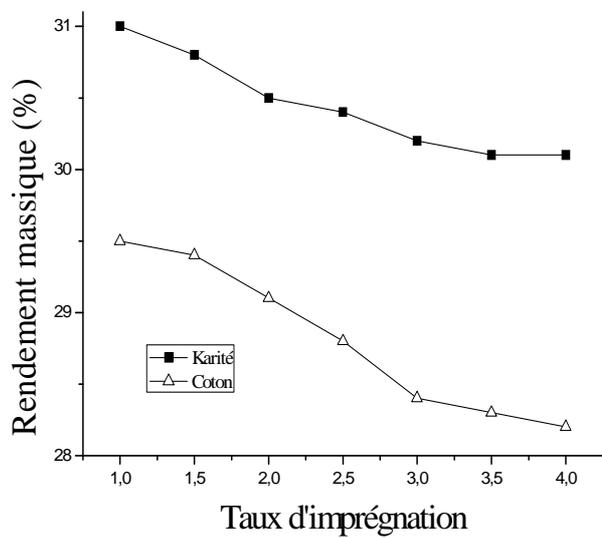


Figure 2 : Influence du taux d'imprégnation sur le rendement massique.
Ca = 50% ; dp = 0,8 mm ; Tc = 500 °C ; ti = 10 h ; tc = 3 heures et Ta = 120 °C.

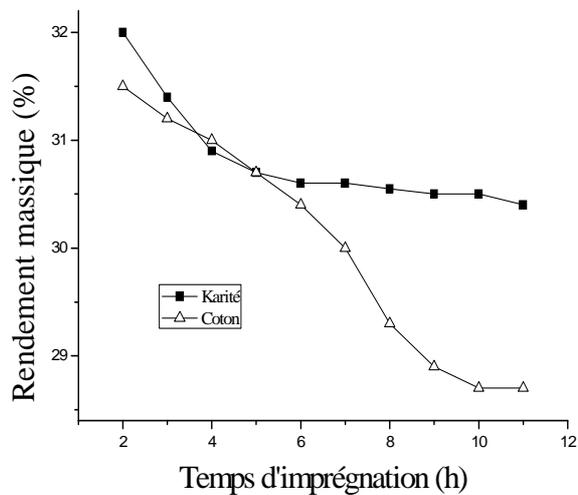


Figure 3 : Influence du temps d'imprégnation sur le rendement massique.
Ca = 50% ; dp = 0,8 mm ; Tc = 500 °C ; k = 2; tc = 3 heures et Ta = 120 °C.

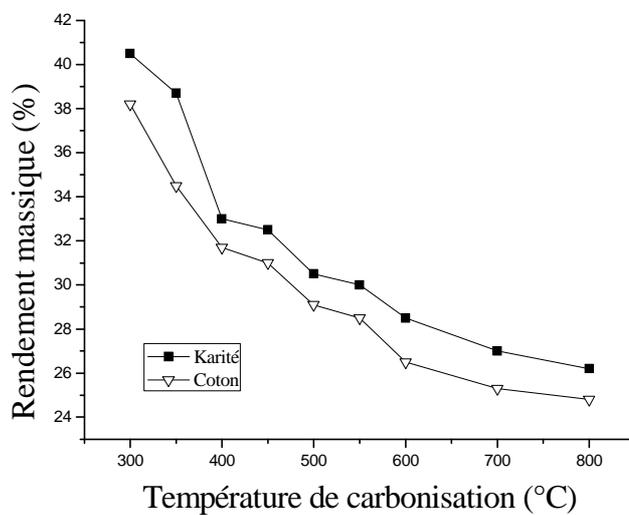


Figure 4 : Influence de la température de carbonisation sur le rendement massique.
k = 2 ; dp = 0,8 mm ; Tc = 500 °C ; ti = 10 heures; Ca = 50% et Ti = 120 °C.

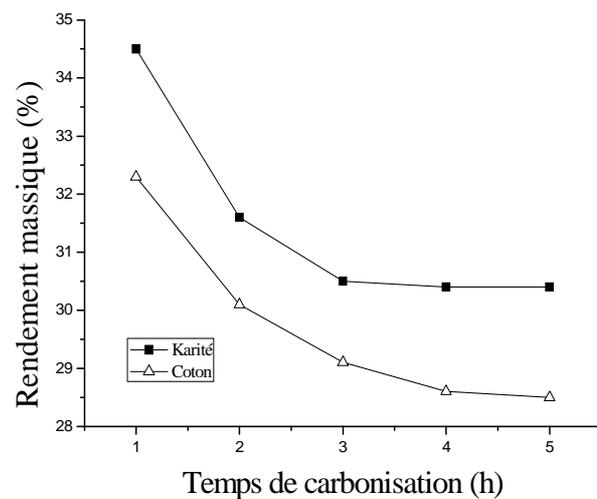


Figure 5 : Influence du temps de carbonisation sur le rendement massique.
k = 2 ; dp = 0,8 mm ; Tc = 500 °C ; ti = 10 heures ; Ca = 50% et Ti = 120 °C.

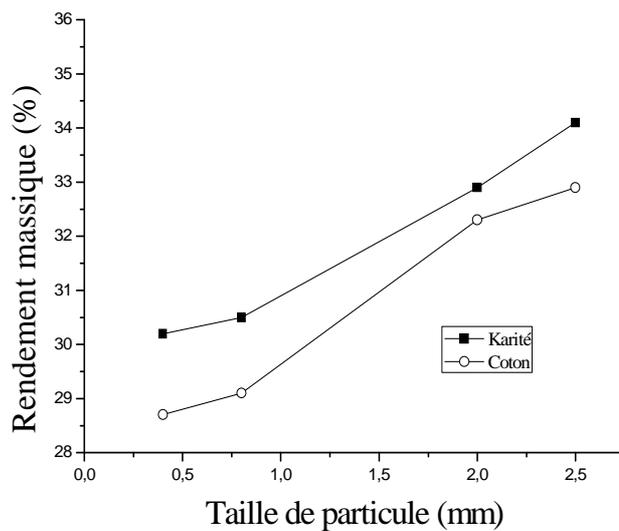


Figure 6 : Influence de la dimension particulaire sur le rendement massique.
k = 2 ; Ca = 50% ; Tc = 500 °C ; ti = 10 heures ; tc = 3 heures et Ti = 120 °C.

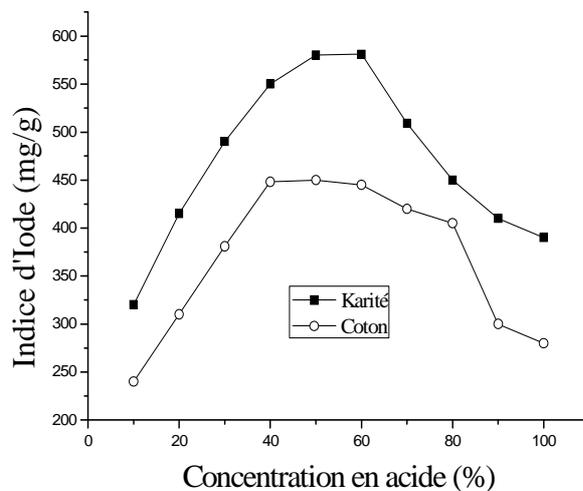


Figure 7: Influence de la concentration en acide sur l'indice d'iode.
k = 2 ; dp = 0,8 mm ; Tc = 500 °C ; ti = 10 h ; tc = 3 h et Ti = 120 °C.

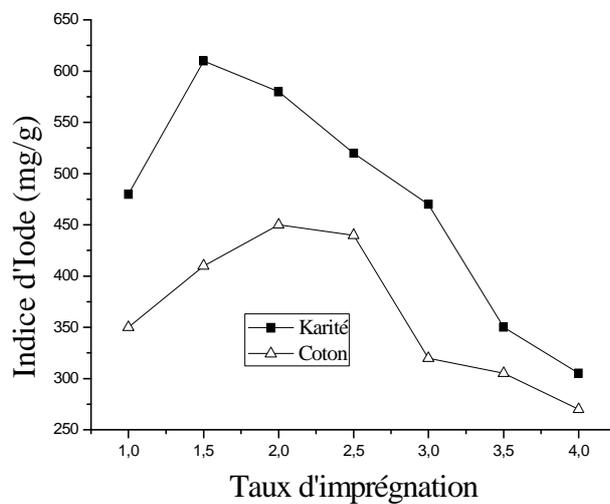


Figure 8: Influence du taux d'imprégnation sur l'indice d'iode.
Ca = 50% ; dp = 0,8 mm ; Tc = 500 °C ; ti = 10 h ; tc = 3 h et Ti = 120 °C.

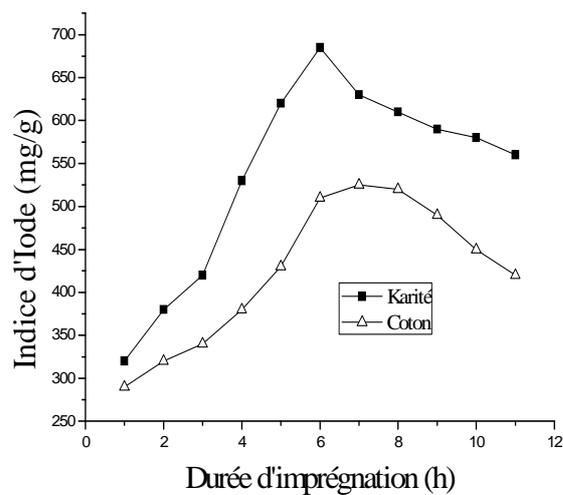


Figure 9 : Influence de la durée d'imprégnation sur l'indice d'iode.
k = 2 ; dp = 0,8 mm ; Tc = 500 °C ; Ca = 50% ; tc = 3 h et Ti = 120 °C.

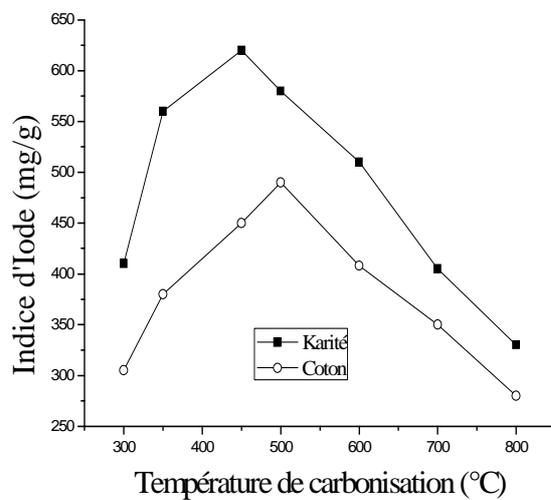


Figure 10 : Influence de la température de carbonisation sur l'indice d'iode.
k = 2 ; dp = 0,8 mm ; Ca = 50% ; ti = 10 h ; tc = 3 h et Ti = 120 °C.

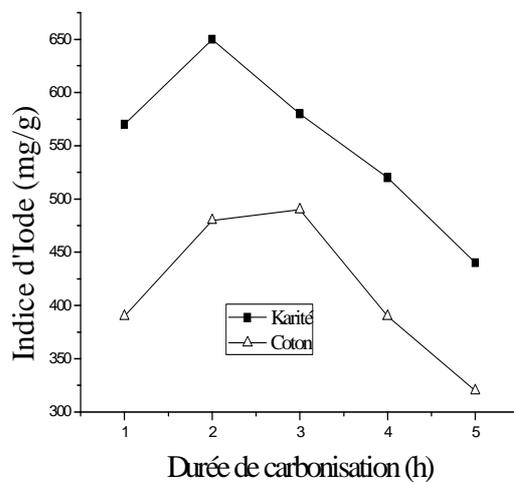


Figure 11 : Influence de la durée de carbonisation sur l'indice d'iode.
k = 2 ; dp = 0,8 mm ; Tc = 500 °C ; ti = 10 h ; Ca = 50 % et Ti = 120 °C.

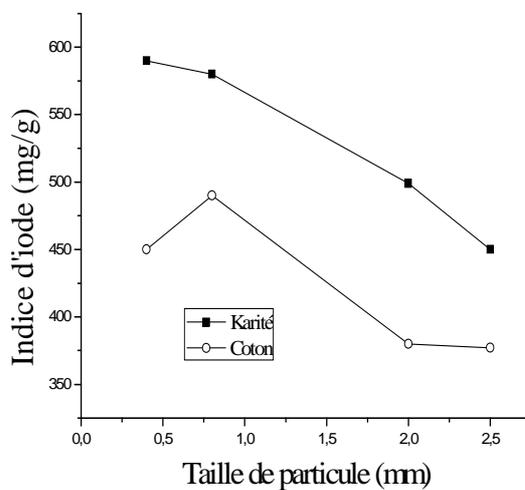


Figure 12 : Influence de la dimension particulaire sur l'indice d'iode.
k = 2 ; dp = 0,8 mm ; Tc = 500 °C ; ti = 10 h ; tc = 3 h et Ti = 120 °C, Ca = 50 %.

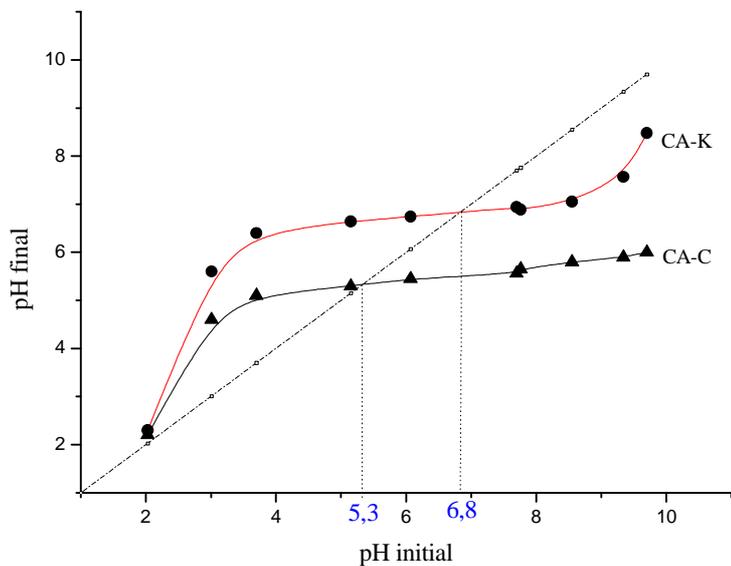


Figure 13 : Détermination de pH_{PZC} de CA-K et CA-C.

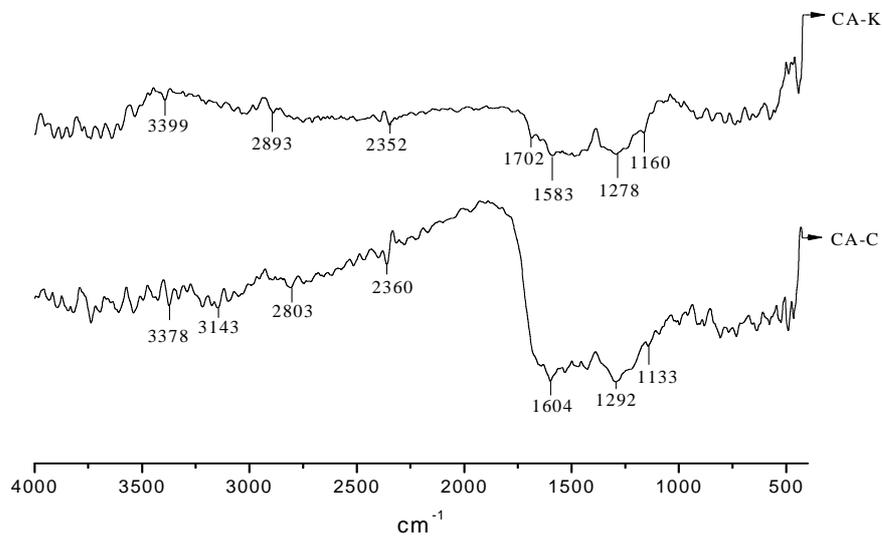


Figure 14 : Spectre Infra-rouge des charbons actifs CA-K et CA-C.

Tableau 1 : Fonctions de surface des charbons actifs CA-K et CA-C

Charbons actifs	Acides				Total Acide	Basiques (dans leur globalité)
	Carboxylique	Lactone	Phénol	Carbonyle		
CA-K	0,8	2,4	2,8	0,2	6,2	1,2
CA-C	1,1	2,9	3,2	0,4	7,5	0,95

DISCUSSION

Dans ce travail, la qualité et l'efficacité des charbons actifs préparés à partir des tourteaux de karité et de coton sont déterminées en mesurant le pourcentage massique et l'indice d'iode.

Influence des paramètres opératoires sur le rendement massique

Le rendement massique est une caractéristique importante des performances du procédé de la préparation de charbon actif. Il représente le rapport de la masse du charbon actif par la masse initiale du tourteau. L'analyse des résultats révèle que :

- La température de carbonisation a la plus grande influence sur le rendement massique (variation importante du rendement). Cela s'explique par la perte énorme des matières volatiles sous l'effet de la température en présence de l'acide phosphorique. Ces pertes énormes s'observent entre 300 °C et 600 °C. Au delà de 600 °C le taux de diminution du rendement massique devient faible et le charbon actif formé devient stable. Ce résultat est conforme aux résultats obtenus par plusieurs groupes de chercheurs. Par exemple Haimour et al. (2006) en activant les noyaux de datte par l'acide phosphorique ont trouvé que le rendement massique diminue de 58% à 9,5% lorsque la température de carbonisation passe de 200 à 800 °C. D'autres groupes de chercheurs ont trouvé également que le rendement massique diminue au fur et à mesure que la température augmente (Wu et Tseng, 2006 ; Girgis et El-Hendawy , 2002 ; Adinata et al., 2007; Lua et Yang , 2004).

- La durée d'imprégnation, la durée de carbonisation, la taille de particule ont une influence moindre sur le rendement massique, tandis que la concentration en acide a une influence importante sur le rendement massique. Par contre le taux d'imprégnation a la plus faible influence sur le rendement massique. En effet, une perte énorme des matières volatiles se produit expliquant une diminution rapide dans les 3 premières heures de carbonisation. Après 3 h de carbonisation à 500 °C, un charbon actif stable est formé et le rendement devient presque constant. Par ailleurs à mesure que la concentration en acide augmente le rendement massique diminue graduellement. Cela s'explique par un dégagement continu des goudrons à l'intérieur des pores. Certains chercheurs ont obtenu des résultats semblables par activation des coques de noix de coco (Tan et al., 2008b) du tourteau d'olive (Gharib et Ouederni , 2005), cosse de noix de coco (Tan et al., 2008a) à l'acide phosphorique à une température inférieure à 500 °C. Par exemple d'après les travaux de Haimour et al. (2006) on remarque que le rendement massique décroît de 20% à 8,5% lorsque le temps d'activation passe de 15 à 120 min à 800 °C. Utilisés dans des conditions similaires, le rendement obtenu lorsque ZnCl₂ est employé comme activant est plus élevé que celui obtenu lorsque H₃PO₄ est employé. Cela peut s'expliquer par des réactions de combustion qui sont davantage très prononcées avec H₃PO₄ à cause de sa température de stabilité faible (température d'ébullition 213 °C) (Haimour et Emeish, 2006). Par ailleurs l'influence moyenne de la taille des particules s'explique par le fait que

la résistance à la diffusion interne dans les particules de petite taille est inférieure à celle pour les particules de grande taille (Haimour et Emeish, 2006). Par conséquent plus la dimension particulaire augmente plus le rendement massique est grand, car H_3PO_4 ne peut pas diffuser aisément à l'intérieur des pores de particules de grandes dimensions.

Dans l'ensemble les rendements massiques des charbons CA-K issu des tourteaux de karité sont supérieurs à ceux des charbons CA-C issu des tourteaux de coton.

Influence des paramètres opératoires sur l'indice d'iode

L'indice d'iode donne une évaluation de la surface spécifique d'un charbon actif, et est habituellement employé pour mesurer la porosité des pores de diamètres plus grands que 1,0 nm. Ainsi l'indice d'iode est mesuré pour évaluer la capacité d'adsorption du charbon actif (Baçaoui et al., 2001; Moreno-Castilla et al., 2001; Girgis et El-Hendawy, 2002). Les tourteaux de karité et de coton font partie des composés lignocellulosiques. Une fois que l'acide phosphorique est mélangé à un composé lignocellulosique à température élevée, celui-ci peut réagir doublement. Premièrement comme catalyseur acide pour favoriser les réactions de réticulations par l'intermédiaire des processus de cyclisation et de condensation. Deuxièmement il peut se combiner avec la matière organique pour former des ponts phosphate et polyphosphate qui relie et réticule des fragments de biopolymère (Jagtøyen et Derbyshire, 1998; Gratuito et al., 2008). Un groupe de chercheurs ont suggéré que la déshydratation de la cellulose par l'acide phosphorique est semblable à celle des alcools, et qu'à températures élevées les oxydes phosphoreux agissent en tant qu'acides de Lewis et peuvent former des liaisons $C-O-P$ (Benaddi et al., 1998); aux températures encore plus élevées les composés phosphoreux se libèrent de la surface du charbon actif (Labruquere et al., 1997, Gratuito et al., 2008). L'analyse des résultats

obtenus révèle que les bons charbons actifs sont obtenus pour :

- Des concentrations de 50% et 40% en acide respectivement pour le CA-K et le CA-C. La concentration de 50% sera utilisée pour la suite de l'opération puisque à cette concentration l'indice d'iode pour le CA-C reste important.
- Les taux d'imprégnation de 1,5 et 2 respectivement pour le CA-K et le CA-C. Pour la suite des travaux nous préconisons l'utilisation d'un taux d'imprégnation de 1,5 afin d'économiser le réactif.
- Une durée d'imprégnation de 6 h pour les deux charbons et des températures de 450 °C et 500 °C respectivement pour le CA-K et le CA-C. Pour le CA-K l'indice d'iode diminue rapidement lorsque le temps d'activation augmente. Un temps de 6 h sera considéré comme durée d'imprégnation pour la suite des travaux. Au delà de 500 °C les indices d'Iode décroissent sensiblement. En effet, l'augmentation de la température engendre sensiblement le développement des micropores (Baçaoui et al., 2001) entraînant une augmentation de la capacité d'adsorption des charbons actifs et donc l'indice d'iode. Mais lorsque la température s'élève au delà de 500 °C, une partie des micropores formés sont détruits du fait de la capacité oxydante très élevée de H_3PO_4 (Gratuito et al., 2008). Cette diminution du nombre de micropores s'accompagne d'une réduction sensible de la capacité d'adsorption du charbon actif. Des groupes de chercheurs ont obtenu des résultats similaires (Mohammad et al., 2007; Cyrus et al., 2006; Gratuito et al., 2008). Par exemple Mohammad et al. (2007) en activant le pistache, la noix, l'amande et la datte par l'acide phosphorique, ont obtenus des indices d'iode maximaux respectifs de 955, 953, 1070 et 891 mg I_2/g de charbon pour une température de carbonisation égale à 475 °C environ. Par contre d'autres groupes de chercheurs ont pu remarquer que l'indice d'iode augmente sensiblement au fur et à mesure que la température augmente (Girgis et El-Hendawy, 2002; Monneyron et al.,

2002). Ainsi nous estimons qu'une température de 450 °C serait mieux indiquée pour la carbonisation.

- Un temps de séjour de l'ordre de 2 h dans le four de la carbonisation pour les deux charbons. C'est une variable opératoire importante pour le développement de la porosité du charbon actif. Les cinétiques des processus intra-particulaire (diffusion interne et réactions chimiques) sont des facteurs déterminants dans la vitesse de la transformation thermo-chimique des particules (Haimour et Emeish, 2006). En effet, lorsque le temps de carbonisation passe de 1 à 2 h la microporosité augmente, mais au delà de 3 h de carbonisation il y a un déclin moyen de la microporosité avec une diminution de la surface interne totale. Cela peut s'expliquer par le fait que lorsque H_3PO_4 est utilisé comme réactif d'imprégnation, il se forme des liaisons $C-O-P$ liées aux sites actifs du charbon (Labruquere et al., 1997, Gratuito et al., 2008). En augmentant le temps de carbonisation, une partie des liaisons $C-O-P$ sont détruites de la surface du charbon actif, par conséquent l'indice d'iode des charbons diminue. Du fait de sa forte affinité à la déshydratation, l'acide phosphorique donne un charbon actif avec une plus grande surface spécifique et par conséquent la plus grande capacité d'adsorption représentée par l'indice d'iode (Phan Nh et al., 2006, Ahmad Aa and Hameed Bh, 2010). Des observations semblables ont été rapportées par d'autres chercheurs dans leurs différents travaux de préparation de charbons actifs à partir de noix de coco, pierres d'abricot (Sentorun-Shalaby et al., 2006). Comme pour le rendement massique, le charbon CA-K issu des tourteaux de karité donne de meilleurs résultats d'indice d'iode que le charbon CA-C issu des tourteaux de coton.

Caractéristiques des charbons préparés CA-K et CA-C

Les résultats des analyses chimiques de surface révèlent que le charbon actif CA-C contient plus de fonctions acides que le

charbon actif CA-K, moins de fonctions basiques que CA-K et présente un pH_{PZC} plus faible que celui de CA-K. Il y a une certaine cohérence entre les valeurs de pH_{PZC} et les proportions en fonctions acides et basiques. Ce résultat est conforme à celui obtenu par Khelifi et al. (2009). Les deux charbons contiennent plus de fonctions acides que de fonctions basiques et présentent des pH_{PZC} acides. Ceci peut être expliqué en tenant compte du fait que H_3PO_4 est un oxydant fort, il peut oxyder des atomes de carbone de surface et leur fait perdre des électrons pour être chargés positivement. En même temps, l'oxygène serait un anion qui pourrait se fixer sur les oxydes de surface (Lopez-Ramon et al., 1999). Les résultats de l'infrarouge confirment qualitativement ceux obtenus lors de la détermination des fonctions de surface par la méthode de BOEHM, c'est-à-dire la présence notable de fonctions lactone et phénol.

Conclusion

Les résultats obtenus dans ce présent travail montrent qu'il est possible d'élaborer de bons charbons actifs par de simples pyrolyses en optimisant les paramètres de l'imprégnation et de carbonisation. L'étude expérimentale qui a consisté de suivre l'influence de six paramètres de la préparation a permis d'obtenir de bons charbons actifs en réduisant sensiblement la température de carbonisation à environ 450 °C, le temps de carbonisation à 2 h, la concentration à 40%, le taux d'imprégnation à 1,5 en gardant la taille des particules environ à 0,8 mm et la durée d'imprégnation à 6 h. Les valeurs des indices d'iode élevées des charbons actifs préparés traduisent un pouvoir adsorbant intéressant. L'analyse chimique de BOEHM et les résultats de l'infrarouge ont montré la présence de divers groupes fonctionnels sur la surface des charbons actifs.

REFERENCES

Adinata D, Wan Daud WMA, Aroua MK. 2007. Preparation and characterization of

- activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . *Bioresour. Technol.*, **98**: 145–149.
- Ahmad AA, Hameed BH. 2010. Effect of preparation conditions of activated carbon from bamboo waste for real textile wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **173**: 487–493.
- Alam MZ, Muyibi SA, Toramae J. 2007. Statistical optimization of adsorption processes for removal of 2,4-dichlorophenol by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches. *J. Environ. Sci.*, **19**: 674–677.
- ASTM D4607– 94 (2006). 2006. *Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon*. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, United States.
- Baçaoui A, Yaacoubi A, Dahbi A, Bennouna C, Luu R, Maldonado-Hodar F, Rivera-Utrilla J, Moreno-Castilla C. 2001. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon* **39**: 425–432.
- Bacaoui A, Dahbi A, Yaacoubi A, Bennouna C, Maldonado-Hodar FJ, Rivera-Utrilla F, Carrasco-Marin F, Moreno-Castilla C. 2002. Experimental design to optimize preparation of activated carbons for use in water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, **36**: 3844–3849.
- Basta AH, Fierro V, El-Saied H, Celzard A. 2009. 2-Steps KOH activation of rice straw: an efficient method for preparing high-performance activated carbons. *Bioresour. Technol.*, **100**: 3941–3947.
- Basta AH, Fierro V, Saied H, Celzard A. 2011. Effect of deashing rice straws on their derived activated carbons produced by phosphoric acid activation. *Bio mass and bio energy*, **35**: 1954–1959.
- Benaddi H, Legras D, Rouzaud JN, Beguin F. 1998. Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid. *Carbon*, **36**: 306–309.
- Boehm H. 1966. Chemical Identification of Surface Groups. *Academic Press: London*; 179–274.
- Cabal B, Budinova T, Ania CO, Tsyntsarski B, Parra JB, Petrova B. 2009. Adsorption of naphthalene from aqueous solution on activated carbons obtained from bean pods. *J. Hazard. Mater.*, **161**: 1150–1156.
- Cyrus A, Tahereh K, Seyed ML, Mansoor S. 2006. Chemical Production of Activated Carbon from Nutshells and Date Stones. *Chem. Eng. Technol.*, **29**(8): 986–991.
- Demirbas E, Kobya M, Konukman AES. 2008. Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, **154**: 787–794.
- Diao Y, Walawender WP, Fan LT. 2002. Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. *Bioresour. Technol.*, **81**: 45–52.
- El Nemr A, Khaled A, Abdelwahab O, El-Sikaily A. 2008. Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. *J. Hazard. Mater.*, **152**: 263–275.
- Elena-Fernandez I. 2002. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. *Thèse pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences, Université de Granada*: 3.
- Fierro V, Muniz G, Basta AH, El-Saied H, Celzard A. 2010. Rice straw as precursor of activated carbons: activation by orthophosphoric acid. *J. Hazard Mater.* **181**: 27–34.
- Gharib H, Ouederni A. 2005. Transformation du grignon d'olive Tunisien en charbon actif par voie chimique à l'acide phosphorique. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, ISBN 2-910239-66-7, Ed. SFGP, Paris, France, 92p.
- Girgis BS, El-Hendawy A. 2002. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical

- activation with phosphoric acid. *Microporous Mesoporous Mater*, **52**: 105–117.
- Gratuito MKB, Panyathanmaporn T, Chumnanklang RA, Sirinuntawittaya NB, Dutta A. 2008. Production of activated carbon from coconut shell: optimization using response surface methodology. *Bioresour. Technol.*, **99**: 4887–4895.
- Gueu S, Yao B, Adouby K, Ado G. 2006. Elimination des métaux lourds des eaux avec le charbon actif préparé à partir de noix de coco et de graine de palmiste. *9èmes Journées Anuelles de la SOACHIM, Dakar-SENEGAL*.
- Guo Y, Rockstraw DA. 2007. Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresour. Technol.*, **98** (8): 1513–1521.
- Haimour NM, Emeish S. 2006. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Management*, **26**: 651–660
- Jagtøyen M, Derbyshire F. 1998. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*, **36**: 1085–1097.
- Jaramillo J, Gómez-Serrano V, Alvarez PM. 2009. Enhanced adsorption of metal ions onto functionalized granular activated carbons prepared from cherry stones. *J. Hazard. Mater*, **161**: 670–676.
- Karacan F, Ozden U, Karacan S. 2007. Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology. *Appl. Therm. Eng.*, **27**: 1212–1218.
- Karagozoglu B, Tasdemir M, Demirbas E, Kobya M. 2007. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater* **147**: 297–306.
- Krou NJ. 2010. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. *Thèse de Génie des Procédés et de l'Environnement de l'Université de Toulouse, FRANCE*: p. 202.
- Labruquere S, Pailler R, Naslain R, Desbat B. 1997. Enhancement of the oxidation resistance of carbon fibers in C/C composites via surface treatments. *Key Eng. Mater*, **132–133**: 1938–1941.
- Lanlan Y, Qin Z. 2006. Preparation of adsorbents made from sewage sludges for adsorption of organic materials from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **B 137**: 359-366.
- Lopez-Ramon MV, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F. 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, **37**: 1215-1221.
- Lua AC, Yang T. 2004. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachionut shell. *J. Colloid Interface Sci.*, **274**: 594–601.
- Michel B, Gilles G, David R, Pierre L. 2001. Prévion de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs. *Water Qual. Res. J. Canada* **36**(4): 631–657.
- Mohammad A, Mohammad AR, Mohammad AM, Mohammad BS. 2007. Adsorption Studies on Activated Carbon Derived from Steam Char. *Indian Society for Surface Science and Technology, India* **23** (1-2): 73-80.
- Mohan D, Singh KP, Singh VK. 2008. Wastewater treatment using lowcost activated carbons derived from agricultural byproducts-a case study. *J. Hazard.Mater* **152**: 1045–1053.
- Monneyron P, Faur-Brasquet C., Sakoda A., Suzuki M., Le Cloirec P. 2002. Competitive Adsorption of Organic Micropollutants in the Aqueous Phase onto Activated Carbon Cloth:

- Comparison of the IAS Model and Neural Networks in Modeling Data. *Langmuir* **18** (13): 5163-5169.
- Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F, Lopez-Ramon M, Alvarez-Merino M. 2001. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons. *Carbon*, **39**: 1415–1420.
- Newcombe G, Morrison J, Hepplewhite C, Knappe DRU. 2002. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon: II. Competitive effects. *Carbon* **40** (12): 2147-2156.
- Oh GH, Park CR. 2002. Preparation and characterization of rice straw based porous carbons with high adsorption capacity. *Fuel* **81**: 327-336.
- Phan NH, Rio S, Faur C, Coq LL, Cloirec PL, Nguyen TH. 2006. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon* **44**: 2569–2577.
- Puziy AM, Poddubnaya OI, Martinez-Alonso A, Suarez-Garcia F, Tascon JMD. 2005. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon* **43** (14): 2857–2868.
- Robinson JT, Hansen RE. 1978. *AWWA Standard for Powdered Activated Carbon*. American National Institute, Inc., Denver, CO, USA.
- Sahu JN, Agarwal S, Meikap BC, Biswas MN. 2009. Performance of a modified multi-stage bubble column reactor for lead(II) and biological oxygen demand removal from wastewater using activated rice husk. *J. Hazard. Mater.*, **161**: 317–324.
- Sentorun-Shalaby C, Ucak AMG, Artok L, Sarıcı C. 2006. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/ activation from apricot stones. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **88**: 126–134.
- Sudaryanto Y, Hartono SB, Irawaty W, Hindarso H, Ismadji S. 2006. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresour. Technol.*, **97**: 734–739.
- Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH. 2008a. Optimization of preparation conditions for activated carbons from coconut husk using response surface methodology. *Chem. Eng. J.*, **137**: 462–470.
- Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH. 2008b. Preparation of activated carbon from coconut husk: optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology. *J. Hazard. Mater.*, **153**: 709–717.
- Wu FC, Tseng RL. 2006. Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO₂ gasification for adsorption of dyes and phenols from water. *J. Colloid Interface Sci.* **294**: 21–30.