

## **Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

M. GUEYE<sup>1</sup>, J. BLIN, C. BRUNSCHWIG,

### **RESUME**

Les études menées concernent l'optimisation des différents paramètres (température de pyrolyse, vitesse de chauffe, concentration de l'agent activant) qui ont une influence sur le procédé de synthèse des charbons actifs. Les réponses expérimentales étudiées sont le rendement en charbon actif et l'indice d'iode. Une concentration de l'agent activant H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 10% associée à une température de pyrolyse de 400°C et une vitesse de chauffe de 10°C/mn permettrait d'élaborer les meilleurs CA en terme de rendement : 71% ; 76% ; 70% et 68% respectivement pour les coques d'arachide, les coques de jatropha, les noix de coco et le bois de jatropha. Les meilleurs résultats en termes d'indice d'iode sont obtenus dans des conditions différentes. 880 et 663mg/g respectivement pour les coques d'arachide et jatropha (dans les mêmes conditions que le rendement). Pour les charbons actifs issus de noix de coco le meilleur indice d'iode est obtenu pour l'essai 8 avec 690mg/g et avec le bois de jatropha, le meilleur indice d'iode est obtenu à l'essai 5 avec une valeur de 859mg/g.

**Mots clés** : charbon actifs, indice d'iode, rendement, pyrolyse, coque d'arachide, noix de coco, coque de jatropha, bois de jatropha, acide phosphorique

### **INTRODUCTION**

La synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études [1-12]. L'avantage de l'activation chimique est d'opérer à de faibles températures de pyrolyse et un coût d'activation moindre. Des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique sont préparés par des biomasses végétales en utilisant comme agent activant chimiques l'acide orthophosphorique [1-2, 11, 13-15]. Le contrôle de la texture et de la porosité des charbons actifs nécessite la maîtrise des étapes du procédé de synthèse de charbon actif par activation physique ou chimique. Ceci en optimisant les étapes de la méthode de fabrication du charbon actif. Pour ces raisons, et à l'aide de la Méthodologie de la Recherche Expérimentale (M.R.E), une étude préliminaire sur le plan d'expérience des facteurs influençant sur la préparation du charbon actif par activation chimique. Le choix de la méthode d'activation chimique vient du fait que la préparation des charbons actifs se fait à basses températures. En plus, cette méthode permet d'obtenir de grandes surfaces spécifiques. La MRE a permis d'étudier simultanément plusieurs facteurs (vitesse de chauffe, température de pyrolyse, concentration agent activant) intervenant dans la préparation des charbons actifs par procédé d'activation chimique. L'objectif de l'étude, présente un intérêt double. Tout d'abord, il s'agit d'optimiser les facteurs influençant le procédé de préparation des charbons actifs par activation chimique avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. En second lieu, de valoriser les biomasses locales en les utilisant comme précurseurs des charbons actifs, vu que la production annuelle de coproduits agricoles comme la noix de coco, le bois de jatropha, la coque de jatropha et la coque d'arachide des coques d'arachide dans la sous région(Afrique de l'Ouest) est de l'ordre de milliers tonnes[16].

### **MATERIELS ET METHODES**

#### **Méthodologie de la Recherche Expérimentale (M.R.E)**

La M.R.E permet d'obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expérience. Elle 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[17] . Dans notre cas, l'objectif était de faire un criblage des facteurs afin de dégager ceux qui peuvent avoir une influence sur le processus de préparation des charbons actifs par activation chimique.

<sup>1</sup> Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement, Département de GIE  
Laboratoire de Biomasse Energie et Biocarburant

## Préparation des charbons actifs

### Activation à l'acide phosphorique

Après broyage et tamisage, les matières premières de diamètre inférieure à 0,5 mm sont, séchées à l'étuve à 105°C pendant 24h, activées dans l'agent activant H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en proportion désirées. A partir d'une solution initiale d'acide à 85% en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, des solutions de concentrations différentes sont préparées par dilution et sont ensuite mélangées avec la matière première jusqu'à la formation d'une pâte. Les concentrations sont exprimées en fractions volumiques (%) d'acide phosphorique.

### Appareillage

Les charbons actifs ont été préparés dans des creusets en inox Ø=4mm puis enfermés dans une marmite en inox pour empêcher la pénétration de l'air. La pyrolyse a été effectuée dans un four programmateur de température (Vecstar Furnaces).

### Etude du plan d'expérience

Les caractéristiques de l'étude et les domaines expérimentaux des facteurs variables sont définis respectivement dans les tableaux 3 et 4. Pour étudier l'effet des différents facteurs sur la qualité et la quantité de charbon actifs obtenus, nous avons choisis le tableau 1.

**Tableau 1 : plan d'expérience pour l'élaboration des charbons actif**

Essai	Moyenne	V	T	C	VT	VC	TC	VTC
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1	1

Matrice des facteurs
Interactions doubles
Interactions triples

Facteurs	Vitesse de chauffe (V)	Température finale de pyrolyse(T)	Concentration agent activant (C)
Niveau (-1)	2°C/mn	400°C	2%
Niveau (1)	10°C/mn	700°C	10%

**Tableau 2 : réponses expérimentales**

	Réponses	Unités
Y1	Rendement de pyrolyse	(%)
Y2	Adsorption d'iode	(mg/g)

## Caractérisation des charbons actifs

### Détermination du rendement

Le rendement est une caractéristique quantitative importante pour les charbons actifs. Elle traduit la perte de masse lors de la pyrolyse. Cette perte de masse indique le degré d'activation. Habituellement appelé burn-off[18]. L'expression du rendement massique est donnée par la formule suivante :

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

### Détermination de l'indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide, donnant une indication sur la microporosité des charbons actifs[19]. Les échantillons étudiés ont été caractérisés par la mesure de leur indice d'iode (mg /g) en utilisant la solution d'iode de 0,200±0,001N normalisée. Un volume de 20ml de la solution d'iode a été traité par 0,2000±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.

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

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

## RESULTATS ET DISCUSSION

### Analyses des matières premières

**Tableau 3 : Analyse immédiate et élémentaire des biomasses**

Biomasses	Humidité (%)	Cendre (%)	Volatiles (%)	Carbone fixe(%)	C (%)	H (%)	N (%)
Noix de coco	4,01	0,37	77,17	22,46	46,1	6,3	0,21
Coque d'arachide	5,55	3,71	73,55	22,74	41,10	5,90	1,05
Coque de jatropha	12,87	15,75	68,45	15,80	32,6	5,60	1,43
Bois de jatropha	5,22	3,83	77,30	18,87	42,20	6,30	0,32

Les résultats de l'analyse immédiate et élémentaire des biomasses sont mentionnés dans le tableau ci-dessous. Il ressort de l'analyse immédiate de faibles taux de cendre et de bon pourcentage d'élément carbone et carbone fixe pour ces différentes biomasses choisies. Les biomasses choisies sont convenables à être utilisé pour l'obtention de bon charbon actif car elles contiennent de faible taux de cendre et de bon rendement en carbone[20]. Ces résultats restent comparables avec la littérature[21].

### Résultats des réponses expériences de Y1 et Y2 (rendement et adsorption d'iode)

Le tableau mentionné ci-dessous montre l'ensemble des réponses expérimentales de Y1 et Y2 (rendement et indice d'iode) pour les différents types de charbons actifs synthétisés.

**Tableau 4 : réponses expériences de Y1 et Y2 (rendement et adsorption d'iode)**

Essai	Coque arachide		Coque jatropha		Noix de coco		Bois jatropha	
	Rend (%)	I <sub>2</sub> (mg/g)	Rend (%)	I <sub>2</sub> (mg/g)	Rend (%)	I <sub>2</sub> (mg/g)	Rend (%)	I <sub>2</sub> (mg/g)
1	53	271	56	390	50	343	51	650
2	51	258	59	273	46	282	48	545
3	46	379	47	421	29	732	38	560
4	31	340	47	296	38	688	57	510
5	69	822	72	620	60	563	65	859
6	71	880	76	663	70	503	68	770
7	54	588	63	469	39	375	42	800
8	60	616	67	411	49	690	66	647

Nous constatons que les réponses Y1 et Y2 (rendement et indice d'iode) varient suivant les biomasses étudiées et selon les conditions opératoires employées. Les meilleurs rendements sont obtenus pour l'essai 6. Ceci est valable pour toutes les biomasses étudiées. Par contre pour l'indice d'iode, les conditions optimales varient suivant la nature de la biomasse et l'essai employé. Pour les coques d'arachide et les coques de jatropha les

meilleurs résultats sont obtenus pour l'essai 6 avec des valeurs respectives d'indices d'iode de 880 et 663mg/g. Pour les charbons actifs issus de noix de coco le meilleur indice d'iode est réalisé pour l'essai 8 (690 mg/g) et pour le bois de jatropha le meilleur indice d'iode est obtenu pour l'essai 5 avec 5859mg/g°. Les charbons actifs synthétisés présentent de bon rendement et une bonne microporosité. Nous pouvons affirmer que les conditions optimales de préparation de CA dépendent de la nature de la biomasse choisie. Pour étudier les effets des différents facteurs (température, vitesse chauffe et concentration d'agent activant) sur le rendement et sur l'indice d'iode, nous faisons appel à la MRE qui est une grande importance. Il ressort du plan d'expérience que : la Vitesse de chauffe est le facteur le moins influent parmi les facteurs étudiés. L'augmentation de la concentration de l'agent activant H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de 2% à 10% favorise le développement des pores à la surface des CA. Par contre la température de pyrolyse pour certains CA (noix de coco et coque d'arachide) manifeste un effet négatif. C'est-à-dire une élévation de la température de 400 à 700°C entraîne une diminution de la microporosité de surface spécifique des CA. Des interactions quasiment faibles sont observées entre les facteurs étudiés. La nature de la biomasse et de l'agent activant ont un effet important sur le rendement et sur l'indice d'iode. Dans tous les cas, les caractéristiques quantitatives et qualitatives (rendement et indice d'iode) des CA synthétisés restent bien comparables avec la littérature.

**Tableau 5 : comparaisons avec les charbons actifs synthétisés**

Référence	Biomasses	Activation	Rendement (%)	I <sub>2</sub> (mg/g)
[22]	Olive-seed	Chimique (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	59 - 76	-
[23]	Sargassum ongifolium	Chimique (ZnCl)	31 - 44	489 -1049
[24]	Hypnea valentia eucalyptus	Chimique (ZnCl) Chimique (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	29 - 43 26	459 - 962 1043
[2]	Noix de coco	Chimique (KOH)	23- 32	-
[15]	Grain sorghum	Chimique (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	38 - 41	-

**Influence des facteurs sur les réponses expériences de Y1 et Y2 (rendement et adsorption d'iode)**

**Figure N°1 : Effets des facteurs sur la réponse Y1 (rendement)**

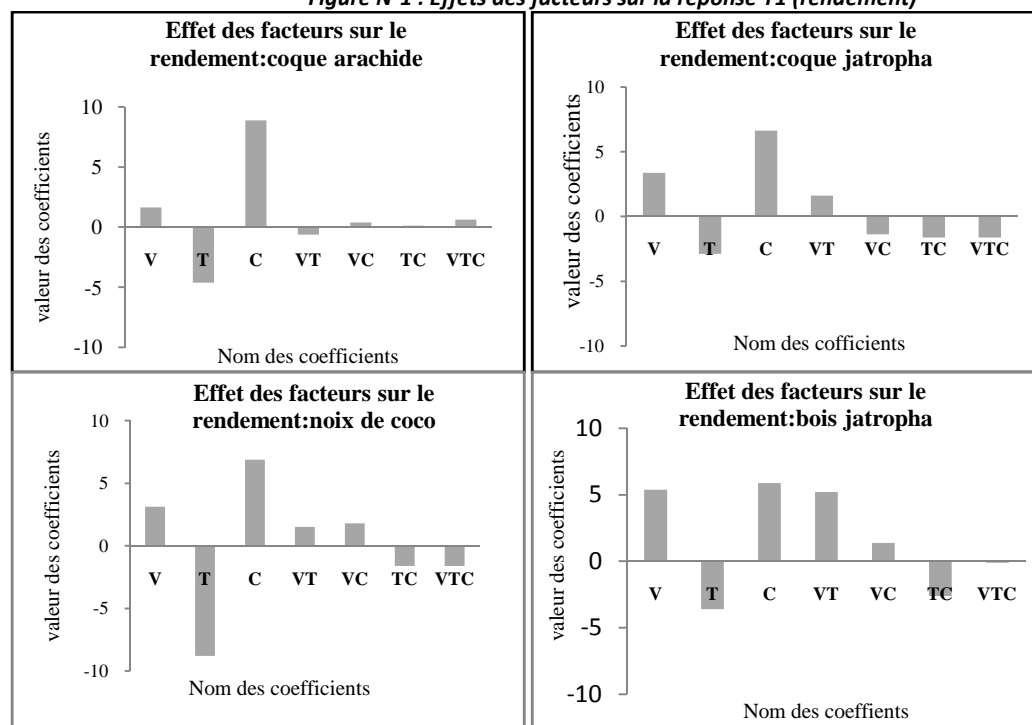
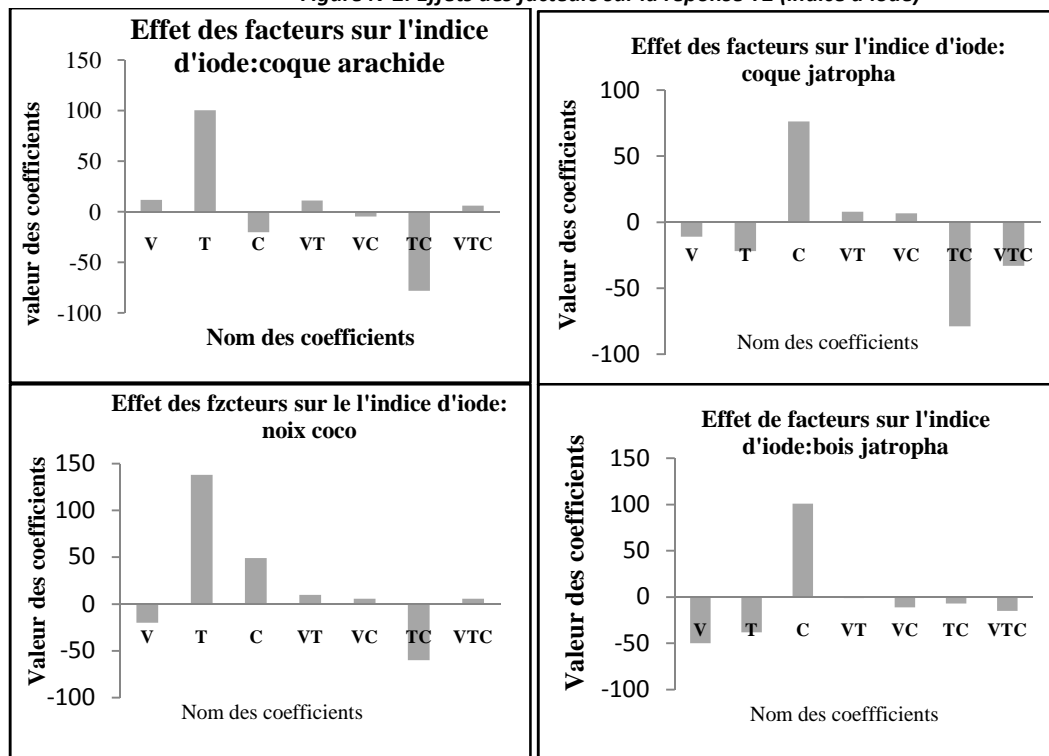


Figure N°2: Effets des facteurs sur la réponse Y2 (indice d'iode)



## CONCLUSION

Dans ce travail, concernant la synthèse des charbons actifs à partir de la biomasse locale par activation chimique, nous avons fait appel à la méthodologie de la Recherche Expérimentale (MRE) qui a été d'une grande utilité pour l'étude. Les études menées concernent l'optimisation des différents paramètres (température de pyrolyse, vitesse de chauffe, concentration de l'agent activant) qui ont une influence sur le procédé de synthèse des CA. Les réponses expérimentales envisagées sont le rendement en charbon actif et l'indice d'iode. Des mesures (rendement et indice diode) sur les charbons actifs préparés donnent des résultats intéressants comparables avec la littérature. L'étude des paramètres thermiques et l'utilisation de plans d'expériences factoriels ont permis de déterminer les conditions optimales de température, de vitesse de chauffe ainsi que la concentration de l'agent activant  $H_3PO_4$ . Des études complémentaires (surface BET, volume et diamètre des pores) sont en cours pour mettre en évidence l'utilisation des charbons actifs dans les applications industrielles.

## RÉFÉRENCES

1. Devarly Prahaz, et al., *Activated carbon from jackfruit peel waste by H3PO4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization*. Chemical Engineering Journal, 2007.
2. Hu, Z. and M.P. Srinivasan, *Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. 27(1): p. 11-18.
3. Khezami, L., *Production et caractérisation des charbons actifs à partir du bois et autres déchets végétaux: Application en traitement des eaux*. Thésis, 2005: p. 101-102.
4. Mozammel, H.M., O. Masahiro, and B. Sc, *Activated charcoal from coconut shell using ZnCl2 activation*. Biomass and Bioenergy, 2002. 22(5): p. 397-400.
5. Puziy, A.M., et al., *Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air*. carbon, 2003. 41(6): p. 1181-1191.
6. Rodrigez-Reinoso, *Preparation and characterization of activated carbons*. NATO ASI Ser E.198. 105(Carbon coal gazification): p. 601-642.

7. Rodriguez-Reinoso, F., *preparation and caractérisation of activated carbon from eucalyptus fraft lignin*. carbon 1993. 31(1): p. 87-95.
8. Valix, M. and W.H. Cheung., *Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption*. 2004: p. 493-501.
9. Xu, T. and X. Liu, *Peanut Shell Activated Carbon: Characterization, Surface Modification and Adsorption of Pb<sup>2+</sup> from Aqueous Solution*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008. 16(3): p. 401-406.
10. Yang, T. and A.C. Lua, *Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation*. J Colloid Interface Sci, 2003. 267(2): p. 408-417.
11. Laine, J., C. A., and M. Labady, *Preparation and Characterization of Activated Carbons from Coconut Shell Impregnated with Phosphoric Acid*.  
 195. Carbon, 1989. 27: p. 191-195.
12. Badie, G., S; and K. Laila, B., *Activated Carbon from Sugar Cane Bagasse by Carbonisation in the presence of Inorganic Acids*; J. Chem. Tech. Biotechnol, 1994. 61: p. 87-92.
13. Dimitrios Kalderis, et al., *Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times*. Bioresource Technology, 2008.
14. Idriss Ahmed hared, et al., *Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies*. J. Anal. Appl. Pyrolysis 2006. 79 (2007): p. 101-105.
15. Yulu Diao, W.P. Walawender, and L.T. Fan, *Activated carbons prepared from phosphoric acid of grain sorghum* Bioresource Technology 2000. 81 (2002 ): p. 45-52.
16. *thésaurus, les chiffres du monde*. Encyclopaedia UNIVERSALIS. 1988.
17. Goupy, J., *La méthode des plans d'expériences: optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats*. Ed, Dumod, Paris, 1996.
18. Fernandez, E., *Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous*. thésis, 2002(Université NEUCHATEL).
19. AWWA, *AWWA standard of powder activated carbon* 1991. AWWA B600-90.
20. Demirbas, A., *Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004. 71(2): p. 803-815.
21. Skoulou, V. and A. Zabaniotou, *Investigation of agricultural and animal wastes in Greece and their allocation to potential application for energy production*. Renew Sustain Energy Rev, 2005.
22. Stavropoulos, G. and A. Zabaniotou, *Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue*. . Micropor Mesopor Mater, 2005. 82: p. 79-85.
23. R. Aravindhnan, J.R. R, and B.U. Nair, *Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 162: p. 688-694.
24. Patnukao, P. and P. Pavasant, *Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation*. Bioresource Technology, 2008. 99(17): p. 8540-8543.