

# Préparation des charbons actifs à partir des déchets de l'industrie oléicole

A. Ounas, N.Bergach, K.Ennaciri, A. Yaacoubi, A.Bacaoui

*Laboratoire de chimie organique et appliquée, unité Analyse et Environnement, Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad Avenue Prince Moulay Abdellah, B.P. 2390 – 40000, Marrakech, MAROC, tél: 05 24 43 46 49 Fax: 0524 4374 08, Email: a.ounas@gmail.com*

## I- INTRODUCTION

La préparation du charbon actif à partir des matériaux lignocellulosiques par activation chimique a fait l'objet de nombreux travaux (Molina-Sabio & Rodríguez, 2004, Hayashi & al., 2002).. L'avantage de l'activation chimique est d'opérer à des températures faibles et des temps de séjours courts (Lozano-Castelló & al., 2001). Des charbons actifs de bon qualité et développant une structure poreuse importante avec des grandes surfaces spécifiques, sont préparés à partir des matériaux lignocellulosiques en utilisant des agents chimiques comme H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et KOH (Molina-Sabio & Rodríguez, 2004).

Le contrôle de la texture et de la porosité des charbons actifs nécessite la maîtrise des étapes de préparation du charbon actif par activation physique ou chimique. Ce ci en optimisant les étapes du procédé de fabrication du charbon actif. Pour ces raisons, et à l'aide de la Méthodologie de la Recherche Expérimentale, une étude préliminaire sur le criblage des facteurs influençant la préparation du charbon actif par procédé chimique d'activation. Le choix de l'activation chimique vient du fait que la préparation du charbon actif se fait à des basses températures. En plus, ce procédé permet d'atteindre des grandes surfaces spécifiques. La Méthodologie de la Recherche Expérimentale nous a permis d'étudier simultanément le poids de plusieurs facteurs (6 agents chimiques: 3 acides et 3 bases) intervenant dans la préparation du charbon actif par voie chimique. Le but de ce travail qui s'intéresse à la préparation du charbon actif à partir des grignons d'olive par différents procédés d'activation chimique (une seule étape par imprégnation acide ou basique) ou physique (deux étapes) Bacaoui et al., (1998, 2001, 2002), est de valoriser ces déchets en les utilisant comme précurseurs des charbons actifs, vu que la production moyenne des olives au Maroc est de l'ordre de 400 000 T/an (Himmi, 1996), cette industrie génère environ 112000 T/an de grignons d'olive.

## II- Matériels et méthodes

### II-1- Méthodologie de la recherche expérimentale (M.R.E)

La M.R.E Consiste à minimiser le nombre d'expériences sans sacrifier la qualité des résultats. Elle permet une étude complète de l'influence de tous les paramètres sur un processus donné et de leur optimisation. Ceci par la recherche d'un modèle mathématique simple donnant une bonne représentation du phénomène étudié (MATHIEU et PHAN-TAN-LUU, 1983), (GOUPY, 1996), (PEISSIK, 1995).

Dans notre cas, l'objectif était de faire un criblage des facteurs afin de faire sortir ceux qui

peuvent avoir une influence sur le processus de préparation du charbon actif par procédé chimique d'activation.

## II-2- Protocole de préparation du charbon actif

### a- Imprégnation

Les grignons d'olive séchés à 120°C pendant une nuit à l'étuve sont imprégnés par l'agent chimique (KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) en proportion désirée. Le mélange est agité pendant une durée d'une heure à une température voisine de 60°C. Ensuite le mélange est porté à la température de 120°C jusqu'à évaporation totale. On récupère ainsi le matériau destiné à l'activation.

### b - Appareillage

Les réactions d'activation ont été effectuées dans un four électrique de marque Thermolyne à régulation automatique, muni d'un programmeur de Température relié au four par un thermocouple de type K, d'un réacteur en acier spécial et d'un système de conduite de gaz à l'entrée du réacteur.

## III-3-Etude de criblage

Les caractéristiques de l'étude et les domaines expérimentaux des facteurs variables sont définies respectivement dans les tableaux 1 et 2. Pour étudier l'effet de différents facteurs sur la qualité et la quantité des charbons actifs obtenus, nous avons choisi les réponses indiquées dans le tableau 2.

Tableau 1- Domaine expérimental

	Facteur	Nbre Niveaux	Niveaux	Xi
U1	Agent/GO	2	1	(1)
			3	(2)
U2	Temp.	2	700	(1)
			800	(2)
U3	Temps Séj.	2	30	(1)
			90	(2)
U4	Agent Chim.	6	KOH	(1)
			Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(2)
			NaOH	(3)
			HCl	(4)
			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(5)
			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(6)

Tableau 2-Réponses expérimentales

	Réponse	Unité
Y1	Rd	(%)
Y2	Ad Phénol	(mg/g)
Y3	Ad I2	(mg/g)
Y4	Ad BM	(mg/g)

## IV- Analyse et interprétation des Résultats

### IV.1- Effets totaux des facteurs sur les réponses Y2 et Y3 (Phénol et iode)

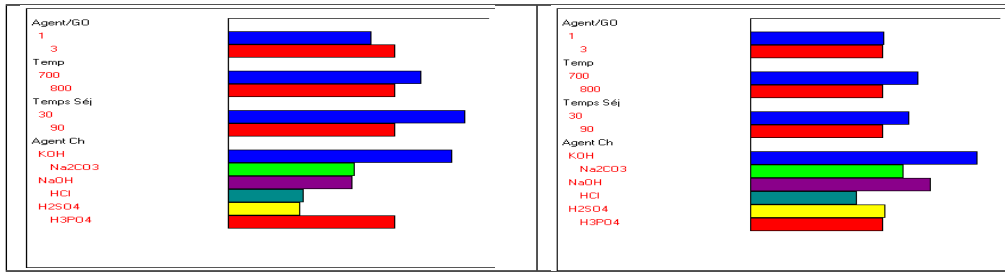


Figure 3: Adsorption phénol

Figure 4: Adsorption iode

Les molécules d'iode et de phénol (petites tailles) renseignent sur la microporosité des charbons actifs (AWWA, 1991).

Les charbons actifs préparés par imprégnation en utilisant KOH, peuvent avoir une structure formée essentiellement des micropores. En effet, l'imprégnation avec KOH implique la formation du  $K_2CO_3$  (Yamashida & Ouchi, 1982) selon la réaction suivante:



On peut conclure que les charbons actifs préparés par imprégnation en utilisant KOH, avec un rapport d'imprégnation de 1, et activés à des températures de 700°C en utilisant des temps de séjour de 30 min, favorise l'adsorption des molécules de petites tailles (iode et phénol). Donc ces charbons actifs peuvent être utilisés dans le traitement des eaux destinées à la consommation humaine pour l'élimination des micropolluants de faibles dimensions.

### IV.2- Effets totaux des facteurs sur la réponse Y4 (Bleue de méthylène)

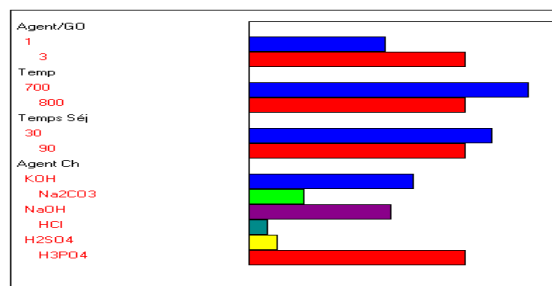


Figure 5: Adsorption du BM

La molécule de bleu de méthylène renseigne sur la capacité d'adsorption du charbon actif vis-à-vis des grosses molécules et peut donner d'utiles informations sur l'état d'ouverture des pores (AWWA, 1991).

L'activation par  $H_3PO_4$  à des faibles températures, permet l'obtention d'un charbon actif de bon qualité (Molina-Sabio & Rodriguez-Reinoso, 2004).

On peut conclure que, les charbons actifs obtenus par imprégnation en utilisant  $H_3PO_4$  avec des rapports d'imprégnation de 3, et activés à des température de 700°C en utilisant des temps de séjours faibles (30 min), présentent une bonne affinité vis-à-vis de la molécule du bleu de méthylène. Par conséquent, ces charbons actifs peuvent être utilisés dans le traitement des eaux à potabiliser pour l'élimination des molécules de grosses tailles.

V- Test d'adsorption des micropolluants sur les charbons préparés

Pour valider les résultats obtenus sur les molécules modèles, nous allons appliquer ces charbons actifs préparés pour l'élimination de quelques micropolluants 2.4D, MCPA et les acides humiques de tailles différentes et comparer leurs performance avec le charbon actif préparé par activation physique en une seule étape. D'après les capacités maximales d'adsorption de 2.4D et MCPA sur les différents charbons actifs, on constate que les quantités adsorbées décroissent dans l'ordre suivant: CAP (KOH) > CAP (1étape) > CAP ( $H_3PO_4$ ). En effet, les molécules de 2.4D et MCPA sont de petites tailles, ce qui favorise leur accès à des pores de faible volume. La comparaison des capacités maximales d'adsorption des acides humiques sur différents charbons actif, confirme les prévisions et montre que le charbon actif imprégné par  $H_3PO_4$  est plus efficace que le charbon actif préparé par activation physique, lui même plus efficace que le charbon actif imprégné par KOH.

## VI-Conclusion

Dans ce travail concernant la préparation du charbon actif à partir des grignons d'olive par procédé chimique d'activation, nous avons fait appel à la méthodologie de la recherche expérimentale qui nous a été d'une grande utilité pour l'étude des effets principaux des différents facteurs (la proportion de l'agent chimique, la température d'activation, le temps de séjour et la nature de l'agent chimique). Les réponses envisagées sont le rendement en charbon actif, l'indice de bleu de méthylène, l'indice d'iode et l'indice de phénol.

Les essais d'adsorption sur le charbon actif préparé par activation chimique montre que l'hydroxyde alcalin KOH est le meilleur agent chimique d'activation quand il s'agit de l'adsorption de molécules de petites tailles. Alors que l'utilisation de l'acide phosphorique, comme agent chimique d'activation, favorise l'adsorption de molécules de grandes tailles.

## Références bibliographiques

- AWWA standard of powder activated carbon (AWWA B600 – 90). (1991).
- Baçaoui A. (2000). Optimisation et nouveau procédé de préparation de charbons actifs. Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences-Semlalia. Université Cadi Ayyad, Marrakech.
- Farkhani B. (1993). Influence de la structure physico-chimique de matériaux solides sur l'adsorption de molécules organiques. Thèse de doctorat, Université de Limoges, Limoges.
- Guedira F. (1988). Pyrolyse lente de la biomasse: comportement compare des tourteaux d'olive, de la bagasse de canne à sucre et de la sciure de bois. Thèse de 3ème cycle, Université Mohammed V, Rabat.
- GOUPY J. "La méthode des plans des expériences: optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats" Ed. Dunod, Paris (1996).
- Hayashi J., Horikawa T., Taked I., Muroyama K., Ani F.N. (2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with  $K_2CO_3$ . Carbon, 40, 2381-2386.
- HEMMI B. "Préparation du Furfural à partir des grignons d'olive du Maroc et synthèse des dérivés 5 et 5, 7-substitues de la 8- hydroxyquinoline. Elaboration et étude de résines

complexantes dérivés de la 8-hydroxyquinoline” Thèse de Diplôme d’Etudes Supérieures, université Mohamed V (1996).

Lozano-Castelló D., Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. (2001). Preparation of activated carbons from spanish anthracite I. Activation by KOH. *Carbon*, 39, 741-749.

MATHIEU D., MONY J. et PHAN-TAN-LUU R. Laboratoire de prospective Réactionnelle et d’analyse de l’information, NEMROD W. Aix- en - Provence, France. (2000).

Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 241, 15-25.

Moreno-Castilla C., Ferro-Garcia M.A., Joly J.P., Bautista-Toledo I., Carrasco-Marín F., Rivera-Utrilla J. (1995). *Langmuir*, 11, 4386.

Peissik A. (1995). Thèse Sciences, Université d’aix-Marseille, Marseille.

Yamashida Y., Ouchi K., (1982). *Carbon*, 20, 41-47.