

Valorisation de coques de grenade en charbon actif par la technologie de micro-ondes

ZARROUG M. ^{#1}, SUISSI N. S. ^{#2}, MENÉNDEZ J. A. ^{*3}, CALVO E. G. ^{*4}, OUEDERNI A. ^{#5}

[#]LR: Génie de Procédés et Systèmes Industriels, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès,
Université de Gabès, Gabès, Tunisie

¹zarrougmanel@yahoo.fr

*Groupe de Micro-ondes et Carbones Appliqués en Technologie (MCAT),
Institut Nationale de Carbone et de Recherche (INCAR-CSIC), Oviedo, Spain

Résumé— L'objectif de cette étude est la valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif à base de coques de grenade. Le charbon actif est préparé par procédé combiné en utilisant l'acide phosphorique et la vapeur d'eau comme agents d'activation. L'influence des principaux paramètres opératoires de carbonisation : la température et le temps de carbonisation est étudié.

La sorptiométrie à l'azote à 77K, la spectrophotométrie infrarouge, l'indice d'iode, l'indice du phénol et l'indice de bleu de méthylène sont les techniques utilisées pour caractériser respectivement la texture interne du solide, les fonctions de surface et le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés.

La surface spécifique du charbon actif préparé à une température de 450°C pendant 45 min atteint 1900 m²/g, mesurée selon la méthode BET. L'allure de l'isotherme d'adsorption de l'azote ainsi que son analyse par les méthodes de BJH et de DR montrent que ce charbon actif est essentiellement microporeux avec un volume spécifique des micropores de V_{mic} DR=0.68 cm³/g pour un volume poreux total de 1.26 cm³/g. L'indice d'iode, l'indice de phénol et l'indice de bleu de méthylène varient dans le même sens que la surface spécifique, ils sont respectivement de 1148 mg/g, 34.19 mg/g et 457 mg/g pour le charbon actif produit dans les meilleures conditions.

Mots clés— Charbon actif, micro-ondes, porosité, acide phosphorique, vapeur d'eau

I. INTRODUCTION

L'essor industriel qui envahit le monde ainsi que les problèmes menaçant l'environnement font appel à une recherche plus poussée pour mettre sur le marché des adsorbants actifs capables de faire face au défis rencontrés. Donc, le remplacement des technologies classiques par des technologies plus adorables et respectueux de l'environnement est inévitable. Ceci a incité l'application de la technologie des micro-ondes en plusieurs domaines tels que la transformation des aliments, les télécommunications, les technologies de l'information, la synthèse organique, la synthèse de polymères, le fractionnement de métal dans les boues d'épuration,

l'incinération des déchets médicaux, la chimie analytique, le séchage de bois, traitement de plastique et de caoutchouc ainsi que le durcissement et le préchauffage céramique. Récemment, cette technologie a été mise au point pour la préparation, la modification et la régénération du charbon actif [1].

Cette étude est consacrée à la préparation des charbons actifs à partir de coques de grenade par procédé combiné en utilisant la technologie de micro-ondes. Les conditions opératoires de préparation ont été optimisées à fin d'améliorer la porosité et la capacité d'adsorption des charbons actifs.

II. ETUDE EXPERIMENTALE

Les charbons actifs à base des coques de grenade sont préparés par procédé combiné en utilisant l'acide phosphorique comme agent d'activation chimique et la vapeur d'eau comme agent d'activation physique. Ce procédé comporte deux étapes : Tout d'abord, les coques de grenade prétraitées sont imprégnées dans une solution d'acide phosphorique. Ensuite, le précurseur imprégné subit un traitement thermique à haute température sous un flux d'azote saturé en vapeur d'eau.

A. Prétraitement de la matière première

Les coques de grenade sont lavées par l'eau distillée et séchées sous le rayonnement solaire pour extraire la quantité d'eau y comprise. Ensuite, elles sont broyées pour obtenir des grains de tailles variables. L'analyse élémentaire et l'analyse approximative sont effectuées avant leur traitement.

B. Imprégnation des coques de grenade

Une masse bien déterminée des coques de grenade prétraitée est imprégnée dans une solution d'acide phosphorique de concentration préfixée (50%) avec un taux (4/1) et un temps de 2 heures. L'opération est réalisée en mettant en suspension le solide dans la solution d'acide

phosphorique en ébullition sous reflux total (figure 1) à une température d'environ $112 \pm 3^\circ\text{C}$. A la fin de cette étape, les grains sont séparés de la solution par une simple filtration sans aucun lavage.

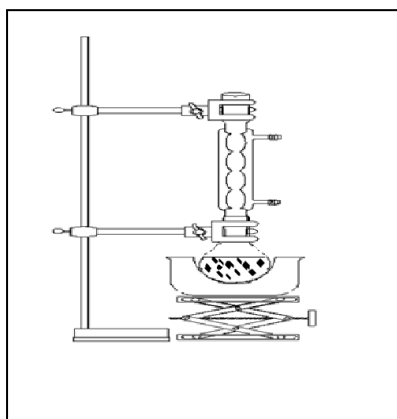


Fig. 1 Montage expérimental de l'imprégnation des coques de grenade.

C. Traitement thermique par micro-onde

Les coques de grenade imprégnées sont placées en lit fixe dans un petit réacteur tubulaire en quartz de longueur 18 cm et de diamètre 4 cm.

Ce réacteur est placé à son tour dans un four à micro-ondes à température réglable. Le solide est traversé par un flux d'azote saturé en vapeur d'eau (figure 2).

Après 15 min de barbotage, le chauffage est commencé jusqu'à atteindre la température de carbonisation qui va être maintenue pendant un temps bien déterminé appelé temps de carbonisation.

Pendant cette phase, la réaction produit des gaz incondensables et des goudrons. Le solide est récupéré après un refroidissement lent par une circulation d'azote gazeux.

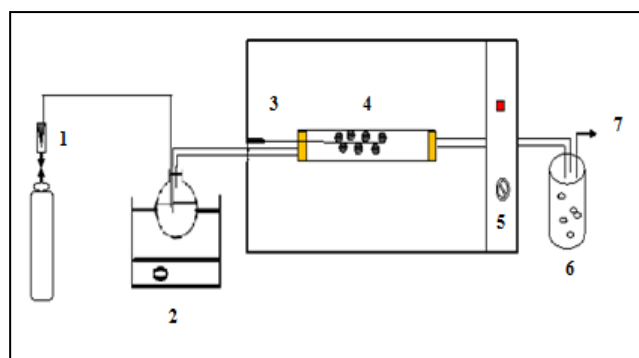


Fig. 2 Dispositif expérimental de l'étape de carbonisation : Procédé combiné.

Avec :
 1 : Débitmètre d'azote, 2 : vapeur d'eau, 3 : Thermocouple, 4 : Réacteur en quartz, 5 : Régulateur PID de température, 6 : Goudrons, 7 : Gaz incondensables

Les domaines de variation de la température et du temps de carbonisation sont regroupés dans le tableau 1.

TABLEAU 1 PARAMÈTRES DE CARBONISATION

| | $T_{\text{car}} (^\circ\text{C})$ | $T_{\text{car}} (\text{min})$ |
|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| Intervalle de variation | 300-450 | 10-45 |

D. Lavage et séchage

Le charbon actif obtenu est lavé par l'eau distillée chaude tout en contrôlant le pH de l'eau de lavage jusqu'à l'obtention d'un $\text{pH} \geq 6$. Cette étape a pour but d'éliminer les traces de H_3PO_4 résiduelles et les suspensions solubles dans l'eau. Le produit ainsi lavé est séché dans l'étuve à 110°C . Il est alors pesé pour calculer le rendement massique de procédé.

Les charbons actifs préparés ont été caractérisés par sorptiométrie d'azote à 77k pour étudier leur porosité. Les fonctions de surfaces sont déterminées à l'aide de spectrophotométrie infrarouge. Les indices standards tels que l'indice d'iode, de bleu de méthylène et de phénol ont été déterminés à fin d'étudier le pouvoir adsorbant en phase liquide.

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

A. Analyse de coques de grenade

1) Analyse approximative

Le tableau 2 présente les pourcentages approximatifs des constituants de la matière première. Le faible taux de cendre et la quantité importante des volatils (72%) suggère un faible rendement de synthèse, qui est confirmé par le pourcentage de carbone fixe (21%). Le faible taux de cendre suggère la haute pureté du charbon actif produit [2].

TABLEAU 2 ANALYSE APPROXIMATIVE DES MATIERES PREMIERES

| Précurseur | Taux de cendre (%) | Taux d'humidité (%) | Pourcentages de volatils (%) | Carbone fixe (%) |
|-------------------|--------------------|---------------------|------------------------------|------------------|
| Coques de grenade | 5.23 | 1.71 | 71.85 | 21.21 |

2) Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des coques de grenades est rapportée par le tableau 3, on constate que sa teneur en carbone se situe dans l'ordre de grandeur de matières lignocellulosiques couramment utilisées comme précurseurs de charbon actif (Tige de raisin [3], déchets de palmier [4], noyau de pêche [5], noyaux d'abricot [6]). Le pourcentage élevé de carbone encourage à utiliser ce précurseur comme base de charbon actif et surtout dans le four à micro-ondes qui nécessite un récepteur des ondes.

TABEAU 3 ANALYSE ELEMENTAIRE DES MATIERES PREMIERES

| Précurseur | C(%) | O (%) | N (%) | S(%) | H(%) |
|-------------------|-------|-------|-------|------|------|
| Coques de grenade | 46.71 | 47.20 | 0.52 | 0.08 | 5.03 |

B. Effet de paramètres de carbonisation sur le rendement du procédé

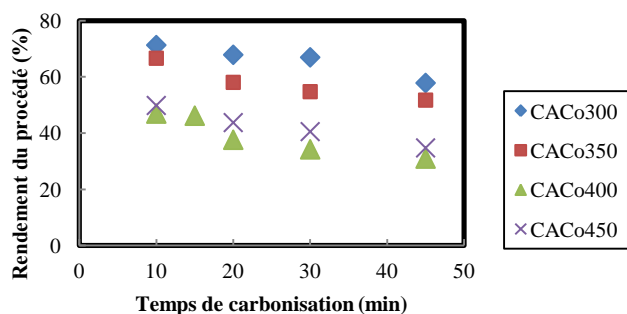


Fig.3 Influence des paramètres de carbonisation sur le rendement du procédé

Le rendement massique en charbon actif est une caractéristique importante des performances du procédé étudié. Ce rendement est défini par rapport à la masse initiale du précurseur avant l'imprégnation.

L'effet des paramètres de carbonisation sur le rendement du procédé est illustré par la figure 3. On note que l'augmentation de la température et le temps de carbonisation provoque la diminution du rendement massique. Cela peut être lié au dégagement des composés volatils contenus dans les coques de grenade lors de leur décomposition thermique [3]. Ainsi, la vitesse de la réaction entre le carbone et la vapeur d'eau augmente en augmentant la température de carbonisation et par la suite la consommation de carbone augmente ce qui provoque la diminution du rendement [7].

C. Effet de paramètres de carbonisation sur la porosité de charbons actifs

1) Isothermes d'adsorption d'azote

Les figures 4, 5, 6 et 7 représentent respectivement les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de charbons actifs préparés à des températures de carbonisation respectivement de 300, 350, 400 et 450°C.

On note que tous les isothermes sont de type IV selon la classification d'IUPAC, avec la présence des hystérésis ce qui montre la présence des mésopores. Ainsi, la courbure à faible pression indique la dominance des micropores [8]

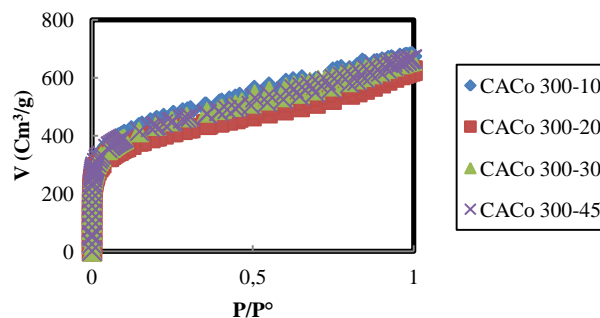


Fig. 4 Isothermes d'adsorption-Désorption d'azote pour les CA préparés à T_{car}= 300°C

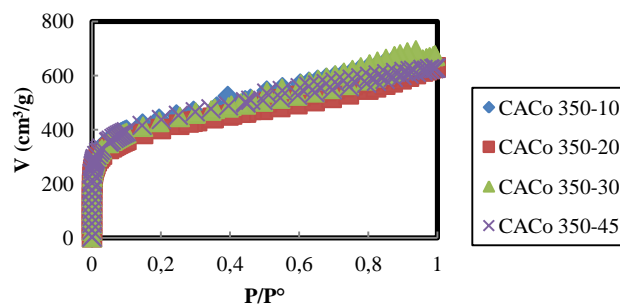


Fig. 5 Isothermes d'adsorption-Désorption d'azote pour les CA préparés à T_{car}= 350°C

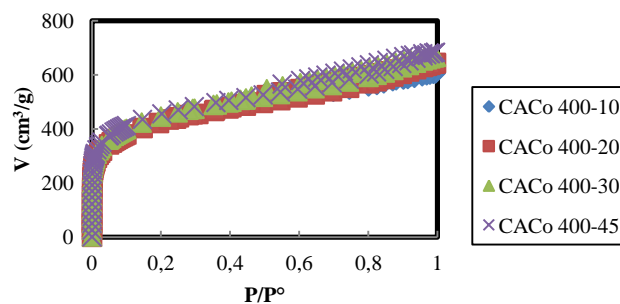


Fig. 6 Isothermes d'adsorption-Désorption d'azote pour les CA préparés à T_{car}= 400°C

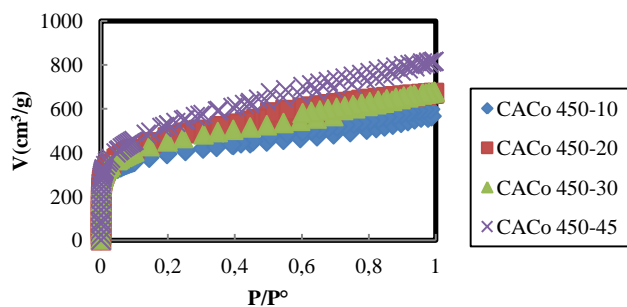


Fig. 6 Isothermes d'adsorption-Désorption d'azote pour les CA préparés à $T_{car} = 450^{\circ}C$.

2) Influence du temps et de la température de carbonisation sur la surface spécifique et le volume de pores

Les propriétés texturales des charbons actifs préparés sont regroupées dans le tableau 4. On remarque que l'augmentation du temps de carbonisation engendre la diminution de la surface spécifique en allant de 10 à 30 min. Cette diminution peut être expliquée par le fait que l'augmentation du temps provoque la destruction des micro-pores existant et leur transformation en mésopores. Mais pour un temps de 45min, on note que la surface spécifique augmente cela peut être due à la création des nouveaux micro-pores. Cette variation est confirmée par le développement de volume de pores. Pour la température, la variation de la surface spécifique est très faible ce qui prouve qu'elle n'a pas une influence remarquable sur la porosité des charbons actifs. La surface spécifique atteint $1900 \text{ m}^2/\text{g}$ pour une température de $450^{\circ}C$ avec un temps de carbonisation égale à 45min.

Ce résultat, d'une part, confirme l'effet positif de la combinaison de l'acide phosphorique avec la vapeur d'eau. En effet la vapeur d'eau empêche la décomposition de carbone à partir de réactions secondaires sur la surface solide en éliminant les matières volatiles primaires. En outre, la présence de vapeur d'eau augmente le rendement en produits liquides et gazeux en raison de leur capacité de pénétrer dans le matériau solide et pour aider à la désorption, la distillation et l'élimination efficace des produits volatils [9].

D'autre part, la production d'un charbon actif à un temps de carbonisation réduit confirme l'intérêt de l'utilisation de la technologie de micro-ondes. En effet, les particules se chauffent uniformément, en présence des micro-ondes, de l'intérieur vers l'extérieur sans contact direct avec la source de chaleur. Donc, cette technologie augmente la vitesse de chauffage et alors diminue le temps de carbonisation [10].

D. Pouvoir adsorbant en phase liquide de charbons actifs

Pour étudier la capacité des charbons actifs à adsorber en phase liquide, trois molécules standards sont utilisées : l'iode, le phénol et le bleu de méthylène. L'effet des paramètres de carbonisations sur ces indices est illustré par le tableau 5. On note que l'indice d'iode suit la même variation que la surface spécifique. Ceci suggère que si l'activation poursuivie au-delà d'un certain niveau, le mur de pores deviennent si minces et alors ils se fondèrent, entraînant l'élargissement de certains micropores et l'élimination de certains murs. Et par la suite, une réduction de la surface disponible pour la sorption d'iode [11].

L'indice de phénol et de bleu de méthylène augmentent en augmentant le temps et la température de carbonisation. Cela peut être expliqué par l'élargissement des micro-pores existants et la création de mésopores.

TABLEAU 4 CARCTERISTIQUES TEXTURALES DES CHARBONS ACTIFS PREPARES

| CACo | V _p (cm ³ /g) | V _{mic} (cm ³ /g) | V _{mes} (cm ³ /g) | S _{BET} (m ² /g) |
|-------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| CACo 300-10 | 1.04 | 0.63 | 0.41 | 1662 |
| CACo 300-20 | 0.96 | 0.54 | 0.42 | 1472 |
| CACo 300-30 | 1.02 | 0.58 | 0.44 | 1598 |
| CACo 300-45 | 1.02 | 0.59 | 0.43 | 1601 |
| CACo 350-10 | 0.97 | 0.61 | 0.36 | 1636 |
| CACo 350-20 | 0.97 | 0.54 | 0.43 | 1482 |
| CACo 350-30 | 1.04 | 0.58 | 0.46 | 1589 |
| CACo 350-45 | 0.96 | 0.58 | 0.38 | 1614 |
| CACo 400-10 | 0.93 | 0.57 | 0.36 | 1589 |
| CACo 400-20 | 0.99 | 0.57 | 0.42 | 1562 |
| CACo 400-30 | 1.03 | 0.59 | 0.44 | 1647 |
| CACo 400-45 | 1.05 | 0.63 | 0.42 | 1687 |
| CACo 450-10 | 0.93 | 0.53 | 0.40 | 1462 |
| CACo 450-20 | 1.03 | 0.62 | 0.41 | 1722 |
| CACo 450-30 | 1.04 | 0.60 | 0.44 | 1668 |
| CACo 450-45 | 1.26 | 0.68 | 0.58 | 1900 |

TABLEAU 5 INDICE D'IODE, INDICE DE PHENOL ET INDICE DE BLEU DE METHYLENE

| CACo | I _{iode} (mg/g) | I _{phénol} (mg/g) | I _{BM} (mg/g) |
|-------------|--------------------------|----------------------------|------------------------|
| CACo 300-10 | 1019 | 27.67 | 309 |
| CACo 300-20 | 988 | 30.09 | 321 |
| CACo 300-30 | 1015 | 31.33 | 337 |
| CACo 300-45 | 1023 | 32.09 | 378 |
| CACo 350-10 | 997 | 29.89 | 297 |
| CACo 350-20 | 1007 | 31.07 | 312 |
| CACo 350-30 | 1026 | 31.16 | 349 |
| CACo 350-45 | 1098 | 32.98 | 387 |
| CACo 400-10 | 1056 | 30.56 | 316 |
| CACo 400-20 | 1036 | 32.06 | 330 |
| CACo 400-30 | 1005 | 32.76 | 354 |
| CACo 400-45 | 1089 | 33.45 | 345 |
| CACo 450-10 | 1198 | 32.78 | 398 |
| CACo 450-20 | 1120 | 33.54 | 402 |
| CACo 450-30 | 1098 | 32.89 | 387 |
| CACo 450-45 | 1148 | 34.19 | 457 |

IV. CONCLUSIONS

Ce travail s'intéresse à la préparation des charbons actifs à partir de coques de grenade en utilisant la technologie de micro-ondes. Le procédé appliqué est le procédé combiné utilisant l'acide phosphorique et la vapeur d'eau comme agents d'activation. L'optimisation des paramètres de carbonisation permettent d'obtenir un charbon actif avec une structure poreuse bien développée.

REFERENCES

- [1] Foo K. Y., Hameed B.H, "Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol 149, pp 19–27, 2009.
- [2] Matos J., Nahas C., Rojas L., Rosales M., "Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood. 1. Physical activation and pyrolysis," *Journal of Hazardous Materials*, vol 196 pp 360–369, 2011.
- [3] Ozdemir I., Şahin M., Orhan R., Erdem M., "Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation," *Fuel Processing Technology*, vol 125, pp 200–206, 2014.
- [4] Ahmad M.A., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K., "Adsorption kinetics of various gases in carbon molecular sieves (CMS) produced from palm shell," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol 312, pp131–135, 2008.
- [5] Gomez-de-Salazar C., Sepulveda-Escribano O, Rodríguez-Reinoso F., "Preparation of carbon molecular sieves by controlled oxidation treatments", *Carbon*, vol 38, pp879 –1902 , 2000.
- [6] Kaynak B., Topal H., Atımtay A., "Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed", *Fuel Process Technol*, vol 86, pp 1175-93, 2005.
- [7] Kang S., Jian-chun J., Dan-dan C. , "Preparation of activated carbon with highly developed mesoporous structure from *Camellia oleifera* shell through water vapor gasification and phosphoric acid modification", *Biomass and Bioenergy*, vol 35, pp 3634-3647, 2011.
- [8] Kundu A., Sen Gupta B., Hashim M.A., "Redzwan G.Taguchi optimization approach for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated palm kernel shell by microwave heating", *Journal of Cleaner Production* , vol 105, pp 420-427, 2015.
- [9] Yardim M.F., Ekinci E., Minkova V., Razvigorova M., Budinova T., Petrov N.M. and Goranova M., "Formation of porous structure of semicokes from pyrolysis of Turkish coals in different atmospheres", *Fuel*, vol 82, pp 459-463, 2003.
- [10] Duan Xin. , Srinivasakannan C. , Jin-hui P., Li-bo Z., Zheng-yong Z., "Comparison of activated carbon prepared from *Jatropha* hull by conventional heating and microwave heating," *biomass and bioenergy* , vol35, pp 3920 -3926, 2011.
- [11] S. Kang, J.Jian-chun, C. Dan-dan, "Preparation of activated carbon with highly developed mesoporous structure from *Camellia oleifera* shell through water vapor gasification and phosphoric acid modification", *Biomass and Bioenergy*, vol 35, pp 3634-3647, 2011.