

Optimisation de la préparation de charbons activés à base d'épis de maïs et caractérisation physico-chimique

[Optimization of the preparation of activated carbon based on corn cobs and physico-chemical characterization]

Abo Essis Armand¹, Yobouet Yao Augustin², Kouakou Yao Urbain¹⁻³, and Trokourey Albert¹

¹UFR SSMT, Laboratoire de Chimie Physique, Université Félix Houphouët-Boigny, 22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

²Ecole Normale Supérieure (ENS), Abidjan, Côte d'Ivoire

³Université de Man, BP 20 Man, Côte d'Ivoire

Copyright © 2020 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: The main objective of this study is to prepare activated carbon based on corn cobs with excellent adsorbent properties. To do this, a plan of experience was applied to 16 coals prepared with KOH and H₃PO₄ at different temperatures and concentrations. The plan of experience revealed that KOH, 1M carbon with a specific surface of 546.77 m²/g is the best. Experience has shown that H₃PO₄, 2M has a specific surface of 613.14 m²/g. The carbon activated by H₃PO₄ was characterized by determining the iodine number, the ash content, the surface functions, the pH_{ZC} and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that activated carbon has a high iodine number (674.506 mg/g) and low ash content (6%). In addition, the carbon is acidic and has a porous surface.

KEYWORDS: Corn cobs, activated carbon, chemical activation, plan of experience, physico-chemical properties.

RESUME: L'objectif principal de cette étude est de préparer des charbons activés à base d'épis de maïs possédant d'excellentes propriétés adsorbantes. Pour ce faire, on a appliqué un plan d'expérience sur 16 charbons préparés avec KOH et H₃PO₄ à différentes températures et concentrations. Le plan d'expérience a révélé que le charbon KOH 1M avec une surface spécifique de 546,77 m²/g est le meilleur. L'expérience a montré que H₃PO₄ 2M a une surface spécifique de 613,14 m²/g. Les deux charbons pourraient être de bons adsorbants. La caractérisation du charbon activé par H₃PO₄ s'est faite en déterminant l'indice d'iode, le taux de cendre, les fonctions de surface par Boehm, le pH_{ZC} et la scanning electron microscopy (SEM). Les résultats ont montré que le charbon activé a un grand nombre d'iode (674,506 mg/g) et un faible taux de cendre (6%). En outre le charbon est acide et présente une surface poreuse.

MOTS-CLEFS: Epis de maïs, charbon activé, activation chimique, plan d'expérience, propriétés physico-chimiques.

1 INTRODUCTION

La lutte contre la pollution environnementale requiert l'utilisation de tous les moyens nécessaires pour réduire au minimum la pollution ou pour atténuer ses effets. Ces pollutions de tous genres, eaux, sols et terres demandent le renforcement accru des techniques de lutte. Au nombre de ces méthodes, les charbons activés occupent une place de choix en raison de la simplicité de la méthode de production et d'utilisation. Les charbons activés sont des matériaux microporeux possédant

d'excellentes capacités d'adsorption. Ils sont largement utilisés à différentes chaînes de traitement comme adsorbants ou catalyseurs. L'adsorption de pesticides comme l'imidaclopride, le bentazone, le propanil et le diuron sur du charbon activé ont été l'objet d'étude ([1], [2], [3]). Les charbons activés ont été efficacement utilisés pour l'élimination des colorants dans les eaux usées [4]. L'efficacité de l'adsorption des métaux (cadmium, zinc, fer, plomb,..) ([5], [6], [7]) sur les charbons activés a été prouvé, attestant de la qualité de cette méthode dans les techniques de traitement des eaux usées contenant bon nombre de ces polluants. En raison de leurs surfaces spécifiques élevées, ils piègent les molécules qui s'adsorbent à leur surface, soit par établissement de véritables liaisons chimiques ou par des liaisons physiques (Van der Vaal, Hydrogène, Keelson, London) [6]. La capacité d'adsorption d'un charbon est liée à certaines propriétés dont les principales sont le précurseur ou matériaux utilisés, le mode d'activation, le temps d'activation et les paramètres physico-chimiques débouchant sur des caractéristiques propres à chaque charbon.

De nombreux matériaux sont utilisés pour préparer les charbons dont les coques de coco et les déchets de matières premières ([9], [10]). Récemment, nous avons préparé des charbons activés à base des coques du *ricinodendron Heudolotii* qui ont été efficaces dans l'adsorption de l'imidaclopride [1]. La valorisation des déchets agricoles en charbons activés est un objectif important dans notre contribution à la lutte contre la pollution et pour diminuer le coût de production qui demeurent encore une problématique au sein de la production du charbon activé.

L'objectif principal de ce travail est de produire des charbons activés efficaces afin de les utiliser à la lutte contre la pollution. Aussi, envisageons-nous de préparer des charbons activés à bases des épis de maïs. Le mode d'activation retenu est l'activation chimique avec pour agents oxydant l'acide phosphorique et l'hydroxyde de potassium. La caractérisation de ces charbons se fera par la détermination des paramètres suivants: la surface spécifique par adsorption de l'acide acétique, les fonctions de surface, le pH de charge nulle, et l'indice d'iode. Pour un gain énergétique et avoir un charbon activé de qualité, nous avons entrepris d'optimiser la production de ce charbon activé.

2 MATÉRIEL ET MÉTHODE

2.1 MATÉRIEL

2.1.1 PRÉCURSEURS

Les épis de maïs ont été collectés dans les décharges de la ville d'Abidjan (Côte d'Ivoire) après que les populations aient consommées les grains de maïs jetant ainsi dans les poubelles les épis dégarnis de grains.

2.1.2 AGENTS CHIMIQUES

Tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique et ont été utilisé sans aucune purification. L'hydroxyde de sodium (99%), l'hydroxyde de potassium le chlorure de sodium (98%) ont été achetés avec Scharlau (Union Européenne). L'acide orthophosphorique (H_3PO_4 , 85%) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3 , 99,9%) proviennent de Merck (Allemagne). Le bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$, 99,7%) provient de Prolabo (France) tandis que l'acide acétique (96%) et l'acide chlorhydrique (37%) sont fournis par Carlo Erba (France).

2.1.3 PRÉPARATION DES CHARBONS ACTIVÉS

La préparation et l'activation des charbons ont été réalisées thermiquement et chimiquement à l'aide d'un plan factoriel complet à quatre (4) facteurs à deux (2) niveaux. Mais avant, les épis de maïs concassés en petits morceaux ont été lavés à l'eau du robinet pour éliminer la poussière, puis sont lavés avec de l'eau distillée et séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 h avant d'être imprégnés. Les facteurs étudiés sont: l'agent activant, le temps d'imprégnation, la concentration de l'agent activant et le temps de calcination. Les niveaux choisis ont permis d'avoir le domaine expérimental présenté par le tableau 1.

Tableau 1. Domaine expérimental

Variables	Facteurs	Niveau -1	Niveau +1
U_1	Concentration initiale de l'agent d'activation (M)	1	2
U_2	Temps d'imprégnation (h)	24	48
U_3	Température de calcination (°)	400	500
U_4	Agent activant	KOH	H_3PO_4

La combinaison des différents facteurs permet d'avoir 16 expériences à réaliser selon les conditions du tableau 2 appelées plan d'expérimentation.

Tableau 2. Plan d'expérimentation

N°Exp	Concentration initiale	Temps impregnation	Temperature de calcination	Agent activant
1	1	24	400	H ₃ PO ₄
2	2	24	400	H ₃ PO ₄
3	1	48	400	H ₃ PO ₄
4	2	48	400	H ₃ PO ₄
5	1	24	500	H ₃ PO ₄
6	2	24	500	H ₃ PO ₄
7	1	48	500	H ₃ PO ₄
8	2	48	500	H ₃ PO ₄
9	1	24	400	KOH
10	2	24	400	KOH
11	1	48	400	KOH
12	2	48	400	KOH
13	1	24	500	KOH
14	2	24	500	KOH
15	1	48	500	KOH
16	2	48	500	KOH

L'impregnation a été réalisée à température ambiante et sous pression atmosphérique avec agitation magnétique soit dans une solution d'acide phosphorique H₃PO₄, soit du KOH à différentes concentrations.

La carbonisation se fait dans un four de marque OBERSAL.

Les charbons obtenus sont abondamment lavés, après refroidissement, à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'eau de rinçage soit compris entre 6 et 7. Les charbons ainsi obtenus sont séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 h. Les charbons sont écrasés, tamisés (taille ≤ 125µm), puis gardés dans des flacons hermétiques et étiquetés.

La réponse étudiée est une fonction linéaire de tous les facteurs:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_kX_k + a_{12}X_1X_2 + \dots + a_{k-1k}X_{k-1}X_k + \dots + a_{1\dots k}X_1X_2\dots X_k \quad (1)$$

Avec a_i l'effet du facteur (X_i) et a_{ij} celui des interactions entre facteurs i et j .

Les différents coefficients sont calculés à l'aide du logiciel NEMROD-W version 9901 ainsi que les écart-types et les réponses calculées ($Y_{\text{calc.}}$). Les tests de signification de chaque coefficient ont été établis en considérant qu'un coefficient est statistiquement significatif si sa valeur absolue est supérieure à 2σ (σ étant l'écart type).

2.2 CARACTÉRISATION DES CHARBONS ACTIVÉS

2.2.1 SURFACE SPÉCIFIQUE

L'adsorption sur acide acétique permet d'obtenir la surface spécifique des charbons en solution aqueuse. C'est une méthode mise au point par Avom (2001) pour déterminer la surface spécifique des charbons activés en phase liquide [8]. Divers travaux réalisés dans le cas de l'acide acétique ont révélé des temps d'équilibre de 30 min [1; 8; 9]. Ainsi le temps d'équilibre utilisé est 30 min.

Des solutions d'acide acétique de concentration respectives 10^{-2} ; $2 \cdot 10^{-2}$; $3 \cdot 10^{-2}$; $4 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-2}$; $8 \cdot 10^{-2}$; $9 \cdot 10^{-2}$; 10^{-1} mol/L ont été préparées à partir d'une solution d'acide acétique. Une masse $m = 0,1$ g du charbon est ajoutée à 25 mL d'acide acétique et agitée à une vitesse de 160 tr/min pendant 30 min. Après ce temps correspondant au temps d'équilibre, le mélange est filtré et 10 mL du filtrat est dosé avec une solution de NaOH 0,1 mol.L⁻¹.

La quantité d'acide acétique adsorbée par gramme de charbon est donnée par la relation

$$q_e \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

L'application du modèle de Langmuir, nous permettra de déterminer la surface spécifique du charbon grâce à la formule suivante:

$$S = q_m \cdot s \cdot N_A \quad (3)$$

Où, (s), l'aire occupée par une molécule d'acide acétique (21 \AA^2), N_A ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), la constante d'Avogadro et q_m , la capacité maximale d'adsorption.

2.2.2 FONCTIONS ACIDO-BASIQUES DE SURFACE

Les charbons activés ont des groupements fonctionnels de surface qui leur confèrent les caractères acide, basique ou neutre. La connaissance de cette propriété permet de prévoir la nature des réactions de surfaces. Ces fonctions ont été déterminées et quantifiées en utilisant la méthode de titration Boehm (1994) [10].

La détermination des fonctions acides se fait selon le protocole suivant: 1g de charbon est mis contact avec 50 mL de solution basique de NaHCO_3 , CaCO_3 et NaOH sous agitation constante pendant 72h. Le mélange est ensuite filtré. 10 mL du filtrat est dosé par une solution d'acide chlorhydrique 0,1N. Le dosage de NaOH utilise la phénophtaléine comme indicateur coloré, quand le rouge de méthyle est utilisé pour les dosages de NaHCO_3 et CaCO_3 . Cette méthode permet de classer les groupements de surface de types acide: acides carboxyliques forts (-COOH), acides carboxyliques moyens (-COO-) et les acides carboxyliques faibles (-OH).

Pour la détermination des groupements de surface de type basique, 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N est mis en contact pendant le même temps avec 1 g de charbon. Le filtrat est enfin titré par une solution de soude 0,1N en présence de phénophtaléine. La quantification des groupements acides et basiques a été effectuée à partir de la formule suivante:

$$\text{Fonction de surface} \left(\frac{\text{még}}{\text{g}} \right) = \frac{n_{\text{réagit}}}{m_{\text{CA}}} \times 100 \quad (4)$$

$n_{\text{réagit}}$: Quantité de matière (acide ou basique) qui réagit

m_{CA} : masse de charbon actif (g)

L'hydroxyde de sodium (NaOH) neutralise les groupements acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), le carbonate de disodium (Na_2CO_3) neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques et l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) neutralise uniquement les groupements carboxyliques.

2.2.3 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. Les valeurs variant entre 500 et 1200 mg/g, l'indice d'iode est un indicateur de la porosité d'un charbon actif [11].

La procédure utilisée est une adaptation de la méthode CEFIC 1989 et de la norme standard AWWA B 600-90 [12].

Un volume de 100 mL d'une solution d'iode à 0,1N est traité à chaud et en milieu acide pendant 30 secondes avec une quantité de charbon actif. La solution traitée est filtrée et 50 mL du filtrat est titré par une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 N avec de l'empois d'amidon comme indicateur de fin de réaction. Si la concentration résiduelle de l'iode (N_r) est en dehors de la gamme 0,008-0,0334N, la détermination est reprise avec:

- Une plus grande quantité de charbon actif si $N_r > 0,0334 \text{ N}$;
- Et avec une faible quantité de charbon actif si $N_r < 0,008 \text{ N}$.

L'indice d'iode (en mg/g) est la capacité d'iode adsorbée par un gramme de charbon pour une concentration résiduelle de 0,02 N. Il est calculé à partir de la formule suivante:

$$\text{Indice d'iode} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{12693 N_{I_2} - 279,246 N_{th} V_{th}}{m} \quad (5)$$

N_{I_2} (N) la concentration de la solution d'iode = 0,1 N;

N_{th} (N) et V_{th} (mL) respectivement la concentration et le volume de la solution de thiosulfate de sodium.

2.2.4 PH DE CHARGE NULLE

Le pH_{zpc} est défini comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Il permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un charbon et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. La détermination du pH_{zpc}, a été effectuée selon le protocole opératoire suivant: un volume de 50 mL de solution de NaCl (0,01 M) est introduit dans les réacteurs contenant 0,15 g de CA à analyser. Le pH de chaque réacteur est ajusté (variation des valeurs comprises entre 2 et 12, par pas de 1) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. L'agitation est maintenue pendant 48 heures à l'aide d'un système multi-agitation, à une température de 25°C. Le contenu de ces réacteurs est ensuite filtré à l'aide de membranes filtrantes de diamètre de pores 0,45µm. Le pH final de chaque mélange est alors mesuré. On trace le graphe $\Delta pH = f(pH_i)$, où $\Delta pH = (pH_f - pH_i)$. Le pH_{zpc} est défini comme étant le point d'intersection entre de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro.

2.2.5 TAUX DE CENDRE

La cendre est le résidu issu de la combustion complète du charbon. Elle est constituée principalement de matière minérale comme la silice, l'aluminium, le fer, le magnésium et le calcium. La présence de cendre dans le charbon activé est considérée comme une impureté, donc indésirable [13]. Les valeurs typiques de la teneur en cendres doivent être dans la gamme de 5 à 6% et environ de 85 - 90% pour le taux de carbone. La teneur en cendre des charbons a été déterminée en se référant à la méthode ASTM (American Standards Technology Method), **ASTM D 2866-94** [14].

Une masse m de charbon est placée dans un creuset puis déposée dans un four à 650°C jusqu'à ce qu'il n'y est plus de perte de masse détectable. Cela se produit après 7h.

Le taux de cendre est obtenu par la relation:

$$\text{Taux de cendre} = \frac{(m_i - m_f) \times 100}{m_i} \quad (6)$$

Où m_i et m_f sont respectivement la masse de charbon avant et après passage au four.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 OPTIMISATION DE LA PREPARATION DU CHARBON ACTIVE

Pour la détermination de la surface spécifique SL (m^2/g), l'équation de Langmuir est utilisée sous la forme linéaire suivante:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (7)$$

Le tracé de la courbe $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ nous a donné les surfaces spécifiques des différents charbons préparés.

Les surfaces spécifiques obtenues pour les différentes expériences sont consignés dans le **tableau 3**. Les valeurs varient entre 247,78 m^2/g et 613,14 m^2/g . Ces valeurs sont relativement élevées, et indiquent, à priori, l'efficacité de la préparation.

Tableau 3. Surfaces spécifiques des charbons actifs préparés

N°Exp	Surfaces spécifiques (m ² /g)
1	279,39
2	413,39
3	365,35
4	613,14
5	268,01
6	260,42
7	247,78
8	323,63
9	532,23
10	600,49
11	544,87
12	489,24
13	525,91
14	558,77
15	584,06
16	262,95

La surface spécifique la plus élevée est celle obtenue en préparant le charbon après imprégnation des épis de maïs avec H₃PO₄ à 2M pendant 48 heures et calcination à 400°C. Le plan utilisé étant un plan factoriel complet, l'analyse statistique de ce modèle conduit dans un premier temps à la table d'analyse de la variance (Tableau 4). Elle indique principalement que le modèle utilisé est bien ajusté puisque la somme des carrés due à l'erreur ($2,17 \cdot 10^7$) est très importante par rapport à la somme des carrés totale ($6,24 \cdot 10^7$).

Tableau 4. Analyse de la variance

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif.
Régression	$2,57 \cdot 10^5$	10	$2,57 \cdot 10^4$	3,59	8.5
Résidus	$3,58 \cdot 10^4$	5	$7,17 \cdot 10^3$		
Total	$2,93 \cdot 10^5$	15			

Les valeurs de l'analyse plus fine complémentaire sont résumées dans le **tableau 5**. Celles-ci montrent que l'ajustement est correct. En effet, la valeur du coefficient de corrélation linéaire multiple (R^2) est élevée (0,878) indiquant que le bon ajustement du plan dans le domaine choisi.

Tableau 5. Estimations et statistiques des coefficients

Ecart Type de la réponse	84,733
R ²	0,878
R2A	0,633
R2 pred	N.D.
PRESS	367596,709
Nombre de degrés de liberté	5

Le modèle d'ordre 1 permet donc d'étudier la préparation des charbons activés dans les conditions expérimentales données.

• Estimations et statistiques des coefficients

Les estimations et les statistiques des coefficients sont présentées dans le **tableau 6**.

L'erreur expérimentale (l'écart-type) obtenue est de 21,183. Les facteurs significatifs (ceux dont la valeur absolue de leur coefficient est supérieur à $2 \cdot \sigma = 42,366$) sont les effets:

- **principaux:** a_3 (Température de calcination); a_4 (Agent activant);
- **d'interactions:** a_{14} (effet d'interaction entre la concentration de l'agent activant et le type d'agent activant). L'équation mathématique qui décrit le phénomène est donnée par:

$$Y = 429,352 - 50,411 X_3 + 82,963 X_4 - 45,354 X_1 X_4 \quad (8)$$

Tableau 6. Estimations et statistiques des coefficients

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
a_0	429,352		21,183	20,27	< 0,01 ***
a_1	10,902	1,00	21,183	0,51	62,9
a_2	-0,474	1,00	21,183	-0,02	98,3
a_3	-50,411	1,00	21,183	-2,38	6,3
a_4	82,963	1,00	21,183	3,92	1,12 *
a_{12}	-17,539	1,00	21,183	-0,83	44,5
a_{13}	-38,401	1,00	21,183	-1,81	13,0
a_{23}	-23,862	1,00	21,183	-1,13	31,1
a_{14}	-45,354	1,00	21,183	-2,14	8,5
a_{24}	-41,561	1,00	21,183	-1,96	10,7
a_{34}	21,018	1,00	21,183	0,99	36,7

La **figure 1** présente la contribution des différents facteurs dans la préparation du charbon. Les contributions de la température de calcination et de l'agent activant sont de 15,76% et 42,69%, respectivement. Celle de l'interaction Concentration agent activant et agent activant est de 12,76%. Le coefficient $a_0 = 429,352$ représente la moyenne des réponses des 16 essais. Lorsque la température de calcination augmente de 400°C à 500°C, la surface spécifique diminue de 100,822 m²/g ($50,411 \times 2$). La contribution la plus importante est celle de l'agent activant. En effet, lorsqu'on passe de H₃PO₄ au KOH, la surface spécifique augmente de 165,926 g/m² ($82,963 \times 2$). Concernant les autres effets d'interaction, leurs contributions sont les plus faibles.

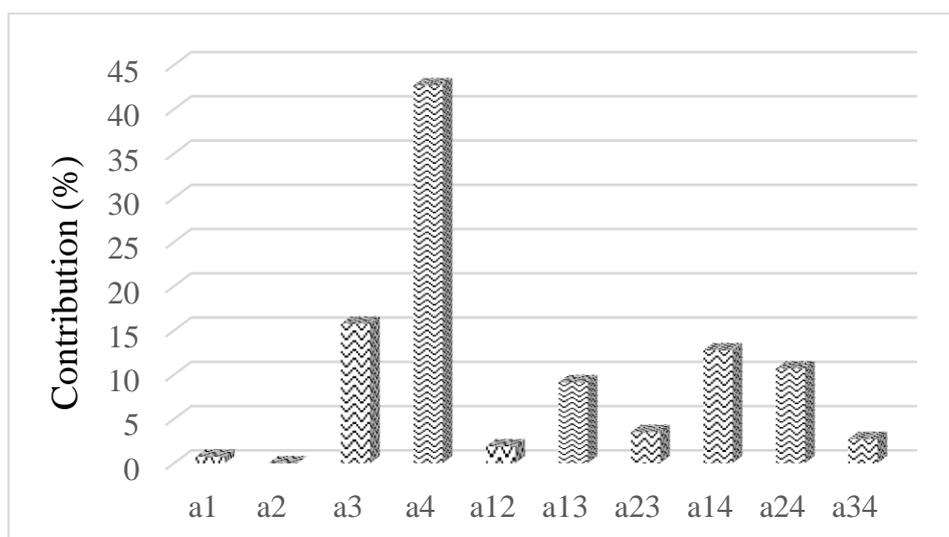


Fig. 1. Graphe de l'analyse de Pareto des effets des différents facteurs

- **Analyse des résidus**

Le **tableau 7** des résidus permet de juger de la qualité de l'ajustement réalisé. La comparaison des valeurs des réponses mesurées ($Y_{exp.}$) à celles des réponses prédites par le modèle (Y_{calc}) montre que l'ajustement est de bonne qualité. En effet, tout résidu "studentisé" supérieur à 2 (en valeur absolue) traduit un défaut d'ajustement important. Or les résultats obtenus indiquent, à part les expériences 13 et 15, que les valeurs des résidus studentisés sont inférieures à 2 (en valeur absolue). Les expériences 13 et 15, étant la plus studentisées avec des distances de Cook respectives de 0,545 et 0,524, constituent les essais ayant les plus grandes influences sur l'étude des effets.

Tableau 7. Analyse des résidus sur la rétention des nitrates

N°Exp	Yexp.	Ycalc.	Différence	Normée	dU	Student-R	R-Student	D-Cook
1	279,390	240,673	38,717	0,457	0,688	0,817	0,785	0,134
2	413,390	465,066	-51,676	-0,610	0,688	-1,091	-1,118	0,238
3	365,350	405,648	-40,298	-0,476	0,688	-0,851	-0,823	0,145
4	613,140	559,883	53,257	0,629	0,688	1,124	1,163	0,253
5	268,010	222,341	45,669	0,539	0,688	0,964	0,956	0,186
6	260,420	293,131	-32,711	-0,386	0,688	-0,691	-0,649	0,095
7	247,780	291,868	-44,088	-0,520	0,688	-0,931	-0,916	0,173
8	323,630	292,501	31,129	0,367	0,688	0,657	0,615	0,086
9	532,230	538,393	-6,163	-0,073	0,688	-0,130	-0,117	0,003
10	600,490	581,368	19,122	0,226	0,688	0,404	0,367	0,033
11	544,870	537,126	7,744	0,091	0,688	0,163	0,147	0,005
12	489,240	509,943	-20,703	-0,244	0,688	-0,437	-0,399	0,038
13	525,910	604,133	-78,223	-0,923	0,688	-1,651	-2,191	0,545
14	558,770	493,506	65,264	0,770	0,688	1,378	1,565	0,380
15	584,060	507,418	76,642	0,905	0,688	1,618	2,097	0,524
16	262,950	326,633	-63,683	-0,752	0,688	-1,344	-1,505	0,362

- **Etude de l'interaction type de sable-granulométrie**

La **figure 2** présente l'effet de l'interaction la concentration de l'agent activant et l'agent activant sur la réponse Y.

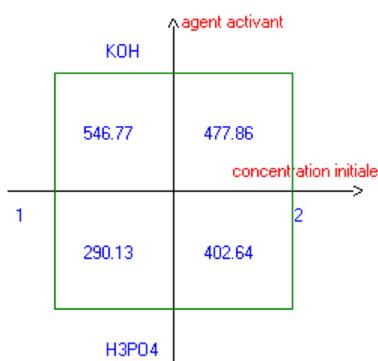


Fig. 2. Graphique de l'interaction entre la concentration de l'agent activant et l'agent activant

KOH à 1 M permet d'obtenir une surface spécifique de 546,77 m²/g. Cette surface spécifique constitue la valeur maximale pour l'ensemble des combinaisons effectuées. A la concentration de 2M, la surface spécifique est de 477,86 m²/g. Quelque soit la concentration, KOH présente la plus grande surface spécifique. Ce résultat est en accord avec ceux de Lozano-Castello' et al, [15]. Ils ont préparé des charbons activés à partir de Spanish anthracite avec KOH comme agent activant et ont obtenu une surface spécifique de 3290 m²/g.

Les essais de traitement ont montré que les charbons activés avec la base ne permettent pas d'éliminer les colorants. Notre étude a donc porté sur les charbons activés avec l'acide. En regardant le plan, l'expérience 4 donne le charbon ayant la plus grande surface spécifique. C'est ce charbon qui sera utilisé pour la suite des travaux.

3.2 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CIMIQUES DU CHARBON ACTIVE CHOISI

3.2.1 PERFORMANCE DE LA PREPARATION DU CHARBON

L'indice d'iode (iodine number) permet de mesurer le contenu des micropores d'un charbon actif. La valeur obtenue pour ce charbon est de 674,506 mg/g (tableau 6). Cette valeur est similaire à celles trouvées par d'autres chercheurs [16]. Cette valeur élevée suggère que le carbone a assez de micropores. Selon le tableau 8, le taux de cendre du charbon est 6. Le faible taux de cendre traduit une faible fraction de composés minéraux et donc une bonne préparation du charbon possédant une grande fraction carbonée [1].

Tableau 8. Taux de cendre et indice d'iode

Taux de cendre	Indice d'iode
6%	674,506 mg/g

3.2.2 FONCTIONS DE SURFACE

Les propriétés chimiques de surface sont consignées dans le tableau 9. Les résultats montrent que le charbon présente une surface de groupements fonctionnels à caractère acide (72,5%). Toutefois la proportion de site basique n'est pas négligeable (27,5%). La présence de sites acides et de sites basiques sur le charbon suggère qu'il peut adsorber aussi bien des adsorbats anioniques que cationiques avec une forte proportion pour les cations [17]. La forte acidité du charbon peut être due principalement à l'activation chimique qui augmente la fonction carboxylique [18]. Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situées aux plans basaux. La faible valeur de la fonction basique à la surface du charbon est due au processus d'oxydation. En effet selon, Lopez-Ramon et al., le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et, par conséquent, décroît la basicité à la surface [19].

Tableau 9. Normalités (méq.L⁻¹) des fonctions acides et basiques des charbons activés

Charbons	Fonctions acides			Fonctions acides totales	Fonctions basiques totales
	Carboxylique	Lactone	Phénolique		
CA (H ₃ PO ₄ , 2M)	1,48	1,90	2,02	5,40	2,05
	19,9%	25,5%	27,1%	72,5%	27,5%

3.2.3 PH DE CHARGE NULLE

Le pH_{zc} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels. Ainsi, lorsque le pH_{zc} > pH, la surface du CA est chargée positivement, tandis que lorsque pH_{zc} < pH la surface du CA est chargée négativement [20]. Le résultat du pH de charge nulle est donné par la figure 3. La valeur du pH_{zc} est 5,3, suggérant que le caractère acide du charbon. Ce résultat est cohérent avec la quantification des groupements fonctionnels de surface obtenue par la méthode de Boehm.

Si le pH de la solution est inférieur au pH_{zc}, les groupes fonctionnels de surface du charbon seront protonés par un excès de protons H⁺ de la solution, l'adsorbant est attracteur d'adsorbat chargé négativement. Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{zc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH⁻ de la solution, donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement (favorise l'adsorption des colorants cationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de colorant) [21]. Ainsi l'adsorption des molécules cationiques sur notre charbon en milieu aqueux serait favorisée si pH > 5,3.

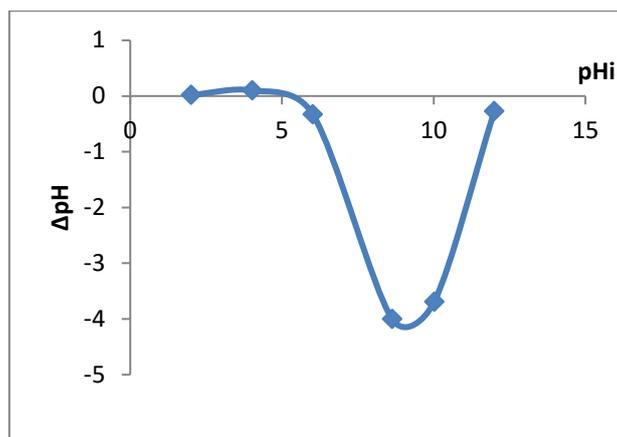


Fig. 3. Courbe de détermination du pH_{zc} H_3PO_4 , 2M, 400°C

3.2.4 SEM MICROGRAPHE

La photographie SEM du charbon activé par H_3PO_4 étudiée dans ce travail est présentée par la figure 4. On constate que la surface du charbon est hétérogène et une variété de tailles distribuées de manière aléatoire. La présence de micropores inégalement réparties sont visibles sur le charbon indiquant une surface plus ou moins poreuse. Cette porosité justifie bien la valeur élevée du nombre d'iode.

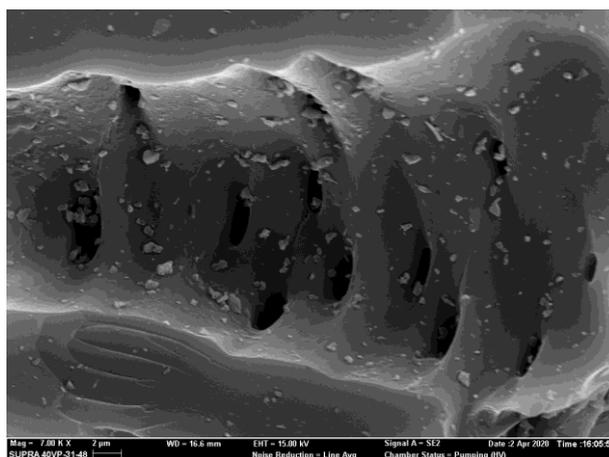


Fig. 4. Photographie SEM du charbon H_3PO_4 , 2M, 400°C

4 CONCLUSION

L'optimisation de la production de charbon activé à base d'épis de maïs par activation chimique a été étudiée en utilisant KOH et H_3PO_4 en suivant un plan d'expérience. Le charbon activé par KOH à 1 M a la plus grande surface spécifique qui est $546,77 \text{ m}^2/\text{g}$. La contribution la plus importante dans la préparation du charbon activé est celle de l'agent activant. Cette méthode permet d'avoir un gain énergétique et en consommation d'agent activant. La détermination de la surface spécifique expérimentalement a donné une surface spécifique de H_3PO_4 assez élevée. La caractérisation de ce charbon a révélé son caractère acide, son faible taux de cendre (6%), sa microporosité et une surface plus ou moins hétérogène. Le pH_{zc} est 5,3. L'adsorption des molécules cationiques sur ce charbon en milieu aqueux serait favorisée si $pH > 5,3$. Ces deux charbons pourraient servir à des études de dépollution ou de catalyse.

REFERENCES

- [1] Y. U. KOUAKOU., K. F. ESSY, A. DEMBELE, Y. S. BROU, S. A. ELLO, I. M. GOULI BI, TROKOUREY A., Removal of imidacloprid using activated carbon produced from ricinodendron heudelotii shells, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 31 (3), pp. 397-409, 2017.
- [2] K.Y. FOO, B.H. HAMEED, Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process, *Journal of Hazardous Materials*, 175, pp. 1–11, 2010.
- [3] E. AYRANCI, N. HODA, Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth, *Chemosphere*, 60, pp. 1600–1607, 2005.
- [4] V. K. GUPTA, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Management*, 90, pp. 2313–2342, 2009.
- [5] J. R. Rangel-Mendez, M. Streat, Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH, *Water Res*, 36, pp. 1244-1252, 2002.
- [6] U. KOUAKOU, A. S. ELLO, J. A. YAPO, A. TROKOUREY, Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon, *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 5 (6), pp. 168-171, 2013.
- [7] GerçelÖ, F. H. Gerçel, Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chem. Eng. J.*, 132, pp. 289–297, 2007.
- [8] J.AVOM, J. M. KETCHA, M. R. L. MATIP, P. GERMAIN, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, *African Journal of Science and Technology (AJST), Science and Engineering Series*, Vol. 2, No. 2, pp. 1-7, 2001.
- [9] P. H. K. OUATTARA, I. M. GOULI BI, U. KOUAKOU, A. DEMBELE, A. J. YAPO, A. TROKOUREY. Preparation and characterization of activated carbons based on peanut shell (*Arachis hypogaeae*), green soya shell (*Vigna radiate*); *International Journal of Science and Research (IJSR)*, Volume 3, Issue 7, July 2014.
- [10] H. P. BOEHM, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, Vol. 32, No. 5, pp. 759-769, 1994.
- [11] W. Tongpoothorn, M. Sriuttha, P. Homchan, S. Chanthai, C. Ruangviriyacha, Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties, *Chemical engineering research and design*, 89, pp. 335–340, 2011.
- [12] CEFIC (Conseil européen de l'industrie chimique), *Méthodes de contrôle et d'évaluation des charbons actifs*, 1989.
- [13] R. C. BANSAL, M. GOYAL, *Activated Carbon Adsorption*, Taylor and Francis Group, pp. 520, 2005.
- [14] ASTM-D2866-94, *Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon*, 1999.
- [15] D. Lozano-Castello', M.A. Lillo-Ro'denas, D. Cazorla-Amoro's, A. Linares-Solano. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH, *Carbon*, 39, pp. 741–749, 2001.
- [16] S.R. SHIRSATH, A.P. PATIL, R. PATIL, J. B. NAIK, P.R. GOGATE. S.H. SONAWANE. Removal of Brilliant Green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared poly (acrylic acid) hydrogel loaded with kaolin clay: A comparative study, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, pp. 914-923, 2013.
- [17] S. ALTENOR, B. CARENE, E. EMMANUEL, J. LAMBERT, J.J. EHRHARDT, S. GASPARD, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetver roots activated carbon prepared by chemical activation, *Journal of Hazardous Materials*, 165, pp. 1029-1039, 2009.
- [18] Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; López-Ramón, M.V.; Alvarez-Merino, M.A. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons, *Carbon*, 39, pp. 1415-1420, 2001.
- [19] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, 37, 1215-1221, 1999,.
- [20] N. WIBOWO, L. SETYADHI, D. WIBOWO, J. SETIAWAN, S. ISMADJI, Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 237-242, 2007.
- [21] S. Wang, Z.H. Zhu, A. Coomes, F. Haghseresht G.Q. Lu, The Physical and Surface Chemical Characteristics of Activated Carbons and the Adsorption of Methylene Blue from Wastewater, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 284, N°2, pp. 440 - 446, 2005.