



## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :  
**MA 33232 B1**

(51) Cl. internationale :  
**C01B 31/00; C01B 31/08;  
C01B 31/10; C01B 31/12**

(43) Date de publication :  
**02.05.2012**

---

(21) N° Dépôt :  
**33243**

(22) Date de Dépôt :  
**13.10.2010**

(71) Demandeur(s) :  
**UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI, FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUE  
DE TANGER, KM 10 ROUTE DE L'AEROPORT TANGER (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**CHAFIK TARIK**

(74) Mandataire :  
**CHAFIK TARIK**

---

(54) Titre : **MATÉRIAUX CARBONÉS NANOPOREUX PRÉPARÉS À PARTIR DE LA COQUE  
DE FRUIT D'ARGANE**

(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION CONCERNE LA VALORISATION DE LA COQUE DU FRUIT D'ARGANE PAR SA TRANSFORMATION EN MATÉRIAUX CARBONÉS NANOPOREUX SELON UN PROCÉDÉ APPROPRIÉ. LA PRÉSENTE INVENTION PORTE ÉGALEMENT SUR LE PROCÉDÉ UTILISÉ POUR L'OBTENTION DE MATÉRIAUX CARBONÉS NANOPOREUX, EN PARTICULIER, LES CONDITIONS OPÉRATOIRES CONDUISANT AU DÉVELOPPEMENT D'UNE NANOPOROSITÉ EST COMPARABLE À CELLE DES CHARBONS ACTIFS UTILISÉS DANS DES OPÉRATIONS DE PURIFICATION ET/OU DE SÉPARATION PAR ADSORPTION SÉLECTIVE EN PHASE LIQUIDE ET/OU PHASE GAZEUSE (TRAITEMENT DE L'AIR, ÉLIMINATION DES ODEURS, TRAITEMENT D'EAU, RÉCUPÉRATION DES SOLVANTS, DÉCOLORATION ALIMENTAIRE, ETC..). LES MATÉRIAUX CARBONÉS NANOPOREUX PRÉPARÉS, PEUVENT SERVIR, ÉGALEMENT, COMME SUPPORT CATALYTIQUE, OU COMME PRÉCURSEUR POUR LA FABRICATION DE MATÉRIAUX POUR LE STOCKAGE D'HYDROGÈNE.

**Matériaux carbonés nano poreux préparés à partir de la coque de fruit d'Argane**

**Résumé de l'invention**

La présente invention concerne la valorisation de la coque du fruit d'argane par sa transformation en matériaux carbonés nanoporeux selon un procédé approprié.

La présente invention porte également sur le procédé utilisé pour l'obtention de matériaux carbonés nanoporeux, en particulier, les conditions opératoires conduisant au développement d'une nanoporosité caractérisée par une distribution étroite de la taille des pores centrée autour de 0,5 nm. Cette nanoporosité est comparable à celle des charbons actifs utilisés dans des opérations de purification et/ou de séparation par adsorption sélective en phase liquide et/ou phase gazeuse (traitement de l'air; élimination des odeurs, traitement d'eau, récupération des solvants, décoloration alimentaire, etc..). Les matériaux carbonés nanoporeux préparés, peuvent servir, également, comme support catalytique, ou comme précurseur pour la fabrication de matériaux pour le stockage d'hydrogène.



02 MAR 2017

**Matériaux carbonés nano poreux préparés à partir de la coque de fruit d'Argane****Description de l'invention**

La présente invention concerne l'utilisation de la coque du fruit d'argane comme matière première pour la fabrication de charbon actif.

La coque du fruit d'argane, sous produit agricole généré par l'extraction d'huile d'argane, provient d'un arbre spécifique au Maroc (*Argania spinosa*) couvrant une surface de 828.000 ha environ. Cette coque est considérée comme un déchet utilisé comme fuel domestique par les populations locales et ne fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune valorisation technologique.

La coque du fruit d'argane est une biomasse pouvant être qualifiée de ressource renouvelable au même titre que certaines matières premières généralement utilisées pour la préparation du charbon actif, telles que la coque de noix de coco ou d'amende, les noyaux de fruits, les grignons d'olives ainsi que les matières fossiles non renouvelables telle que la lignite.

La coque du fruit d'argane est valorisé, selon la présente invention, par transformation en tant que charbon actif, et ce après une série de traitements appropriés consistant en une pyrolyse suivie d'une activation physique ou chimique.

La transformation de la biomasse en charbon actif conduit à un matériau carboné constitué d'atomes de carbone organisés au sein d'une structure de type graphite. Ce matériau est caractérisé par une porosité lui permettant de développer une importante surface de contact avec le fluide. La surface de charbon actif est essentiellement non polaire, même si une légère polarité peut se produire par une oxydation de surface. Dans ce sens, le charbon actif est utilisé, de préférence, pour piéger les composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Les applications les plus fréquentes, concernent l'adsorption (adhésion et fixation à la surface) préférentielle des composés organiques par rapport à l'eau. Ce qui permet des utilisations dans les opérations de séparation/purification de gaz, de décoloration de sucres, de purification d'eau ou d'élimination des odeurs, etc..

La porosité des charbons actifs est due, essentiellement, à la présence de différents types de pores, existant sous forme de cavités ou de canaux et présentant, généralement, une distribution de tailles de pores assez large. Ce qui entraîne une sélectivité plutôt faible, en particulier, pour l'adsorption des molécules de tailles différentes.

Toutefois, il est possible de préparer des charbons actifs selon des processus d'activations spécifiques permettant une sélectivité améliorée, grâce à une porosité caractérisée par une distribution très étroite de tailles des pores comprises entre 0,3 et 0,8 nm. Ces charbons actifs peuvent donc être qualifiés de matériaux carbonés nanoporeux, connus par leur performance en termes d'adsorption sélective.

La présente invention concerne également le procédé de fabrication de matériaux carbonés nanoporeux à partir de la coque de fruit d'argane, présentant des pores avec des tailles caractérisées avec une distribution très étroite. Le dit procédé est basé sur les deux étapes conventionnelles de préparation de charbons actifs consistant en un traitement thermique (carbonisation) suivie d'une activation physique ou chimique. Dans le présent document, on entend par activation physique, le traitement à une certaine température sous flux d'azote contenant de la vapeur d'eau et par activation chimique on entend l'imprégnation de la matière carbonisée (issue du traitement thermique) par un agent chimique suivie d'une calcination puis d'un lavage pour l'élimination de l'agent chimique.

Compte tenu de l'objectif de la présente invention visant l'obtention de matériaux carbonés nanoporeux disposant d'une distribution étroite de la taille des pores, nous avons cherché à modifier les conditions opératoires des différentes phases de transformation de la coque du fruit d'argane, tout en suivant le développement de la porosité des échantillons préparés. Dans la présente étude, la porosité est caractérisée par le volume microporeux et la distribution de la taille des pores. Aussi, par conditions opératoires, on entend les paramètres influant sur la carbonisation et l'activation physique ou chimique, c'est-à-dire, la température, la vitesses et la durées de chauffage, le débit de gaz ou les quantités de réactifs utilisés, la durée d'imprégnation, de calcination et de lavage, etc..

Le développement de la porosité a été suivi par comparaison du volume microporeux et la distribution de la taille des pores des échantillons issues des différentes étapes de transformation de la coque de fruit d'argane. Ces paramètres caractéristiques de la porosité ont été extraits à partir des isothermes d'adsorption de  $\text{CO}_2$  à  $0^\circ\text{C}$  et/ou de  $\text{N}_2$  à  $-196^\circ\text{C}$ .

A titre d'exemple, les conditions opératoires relatives à la carbonisation, ont été optimisées par différents essais réalisés avec des échantillons de coques de fruit d'Argane nettoyés, séchés et broyés en morceaux de 1 à 2 mm puis carbonisés sous un flux d'azote de  $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ . La procédure retenue pour la carbonisation consiste à chauffer les échantillons à partir de la température ambiante jusqu'à celle de carbonisation avec une vitesse de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , cette température est maintenue pendant 1h30min.

La température et la durée de carbonisation ont été choisies de manière à obtenir une perte en poids (*burn off*) stabilisée par rapport au produit carbonisé. Par exemple, les pertes en poids engendrées par les traitements thermiques des échantillons carbonisés à 550, 650 et  $750^\circ\text{C}$  conduisent à des rendements respectifs de l'ordre de 80, 77 et 76%.

Le suivi de développement de la porosité en fonction de traitement thermique a été effectué en comparant les volumes microporeux déterminés à partir des isothermes d'adsorption de  $\text{CO}_2$  à  $0^\circ\text{C}$  (Figure 1), obtenus avec les échantillons carbonisés à 550, 650 et  $750^\circ\text{C}$ . Ces mesures ont été réalisées avec un dispositif volumétrique conventionnel équipé d'une jauge de pression de type MKS-

Baratron (310BHS-1000) fonctionnant entre 0 et 133 kPa, en utilisant des masses de l'ordre de 50 mg, préalablement traitées à 300 °C pendant 2h sous un vide de l'ordre de  $10^{-2}$  Pa. L'application de l'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) aux données des isothermes d'adsorption de  $\text{CO}_2$  de la figure 1 a permis l'extraction des valeurs de volumes microporeux de 0.2, 0.24 et 0.25  $\text{cm}^3/\text{g}$  respectivement pour les échantillons carbonisés à 550°C, 650 et 750°C.

Compte tenu de la différence relativement faible entre les volumes microporeux des échantillons carbonisés à ces différentes températures, nous avons retenu un protocole de traitement thermique avec carbonisation à 550°C permettant, d'une part, un rendement stabilisé autour de 80%, en produit carbonisé par rapport au produit de départ (coque d'argane) et d'autre part, des avantages non seulement en termes de réduction de l'impact sur l'environnement mais aussi en termes de coût de production.

Il est connu que le recours à l'activation physique ou chimique lors de la fabrication des charbons actifs permet un développement de microporosité. Toutefois, cette opération doit être réalisée d'une manière adéquate, car la recherche d'une augmentation de microporosité par une activation prolongée, par exemple, conduirait à l'apparition des mésopores et/ou des macropores et entraînerait un impact, plus tôt, négative sur la sélectivité des charbons actifs obtenus.

A ce titre, et selon la présente invention, nous avons cherché à optimiser les conditions opératoires de l'activation physique ou chimique conduisant à des charbons actifs nanoporeux avec une distribution étroite de la taille des pores. Ceci a été réalisé en mesurant les isothermes d'adsorption de  $\text{CO}_2$  à 0°C et/ou de  $\text{N}_2$  à -196°C avec des échantillons carbonisés à 550°C ayant subi différents types d'activations.

Nous donnons, à titre d'exemples, les modes opératoires appropriés, retenus lors de la présente invention, pour l'activation physique par la vapeur d'eau ou chimique par imprégnation avec  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ou KOH. Les essais d'activations ont été réalisées avec des échantillons de charbons brut carbonisés à 550°C, puis broyés et tamisés pour sélectionner la fraction de particules dont la taille est comprise entre 250 et 300  $\mu\text{m}$ . Les charbons actifs résultant des différentes activations avec  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ou KOH seront dénommés ARG/ $\text{H}_2\text{O}$ , ARG/KOH et ARG/ $\text{K}_2\text{CO}_3$  respectivement.

Ainsi, le charbon actif ARG/ $\text{H}_2\text{O}$ , a été obtenu par activation physique sous un flux d'azote ( $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) chargé de vapeur d'eau, produite par barbotage de l'eau distillée contenue dans un saturateur à la température ambiante. Le produit carbonisé à 550°C est placé dans une nacelle puis chauffé à 10°C/min jusqu'à la température d'activation à 700°C sous flux de  $\text{N}_2$  contenant la vapeur d'eau. Cette température est maintenue pendant 4h puis le débit de la vapeur d'eau est arrêté à 700°C et l'échantillon est laissé refroidir sous flux de  $\text{N}_2$ .

Les charbons actifs ARG/ $\text{K}_2\text{CO}_3$  et ARG/KOH ont été obtenus par activation chimique utilisant, respectivement,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ou KOH. Une quantité appropriée de solution aqueuse est imprégné avec un

mélange d'agent activant et de produit carbonisé à 550°C avec un rapport massique de l'ordre de 1/1. Après agitation pendant 12h, le mélange est chauffé à 10°C/min de la température ambiante jusqu'à 700°C sous un flux de 5 cm<sup>3</sup>/s d'azote, et ce, pour assurer une évaporation complète de l'eau. Cette température est maintenue pendant 1h30min pour assurer la calcination de l'échantillon. Après refroidissement sous le même débit d'azote, le solide obtenu est lavé avec de l'eau distillée jusqu'à une valeur de pH égale à 7 puis séché dans une étuve à 100°C.

L'étude de la texture des échantillons ARG/H<sub>2</sub>O, ARG/KOH et ARG/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été réalisée à partir des isothermes de N<sub>2</sub> à -196°C obtenus avec un appareillage automatique Micromeritics ASAP 2020, en utilisant des masses de l'ordre de 50 mg, préalablement traitées à 300 °C pendant 2h sous un vide de l'ordre de 10<sup>-2</sup> Pa.

Les isothermes obtenues avec les différents échantillons (figure 2) sont de type I selon la classification de Brunauer et al., caractéristique de matériaux présentant exclusivement des micropores. Les quantités de N<sub>2</sub> adsorbées aux différentes pressions relatives P/P<sub>0</sub> données par les isothermes de la figure 2 ont permis la détermination des surfaces spécifiques (surface totale accessible à l'azote à -196°C) à partir de l'équation BET (Brunauer Emmett et Teller) et le calcul des volumes microporeux V<sub>DRN2</sub> par application de l'équation de Dubinin-Radushkevich. Les différentes valeurs obtenues sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1 Paramètres de texture des matériaux obtenus à partir des isothermes de N<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub>

	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{mic}^*$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$A_{ext}$ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{DR N2}$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	$V_{DR CO2}$ cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
ARG/H <sub>2</sub> O	685	0.29	29	0.29	0.26
ARG/KOH	682	0.29	19	0.3	0.36
ARG/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	527	0.23	13	0.23	0.23

\*Volume obtenu par méthode *t-plot*

Il est à noter que le caractère ultramicroporeux des charbons actifs préparés, selon la présente invention, exige un temps plus long nécessaire pour la diffusion de N<sub>2</sub> à -196°C et l'obtention d'équilibre. Compte tenu de ceci, nous avons jugé utile d'effectuer des mesures d'adsorption de CO<sub>2</sub> à 0°C avec les différents charbons actifs préparés, dans le but de mieux caractériser leurs textures (Figure 3). Ces isothermes sont souvent, plus appropriés pour l'évaluation des volumes microporeux et la distribution de la taille des pores. L'application de l'équation de Dubinin-Radushkevich conduit aux volumes microporeux V<sub>DRCO2</sub> données dans le tableau 1

Ces isothermes ont permis, également, la détermination de la distribution de la taille des pores des échantillons ARG/H<sub>2</sub>O, ARG/KOH et ARG/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, présentée dans Figure 4. Les résultats obtenus révèlent une distribution étroite de dimension des pores autour d'une valeur moyenne de 0.5 nm.

Il apparaît ainsi que les charbons actifs obtenus, selon la présente invention, disposent d'une texture intéressante caractérisée par une surface spécifique BET et un volume microporeux pouvant atteindre des valeurs 685 m<sup>2</sup>/g et 0.3 cm<sup>3</sup>/g respectivement. Il est à noter, en particulier, l'existence exclusive de pores avec une distribution étroite de tailles centrée autour de 0.5 nm. A ce titre, les charbons actifs préparés selon la présente invention, et suivant les procédés de transformation de coque de fruit d'argane peuvent être qualifiés de matériaux carbonés nanoporeux.

Ces résultats font apparaître le potentiel industriel et économique des matériaux carbonés nanoporeux préparés, en particulier le charbon actif ARG/H<sub>2</sub>O obtenu selon un processus d'activation physique relativement douce avec de la vapeur d'eau, en comparaison avec les charbons actifs ARG/KOH et ARG/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> obtenus par activation chimique plus agressive, nécessitant en plus, une forte consommation d'eau de lavage.

Les matériaux carbonés nanoporeux préparés et caractérisés selon la présente invention, font partie de la famille des matériaux nanoporeux considérés actuellement comme étant stratégiques vis-à-vis des applications potentielles dans les domaines de technologie propre, d'énergie ou de développement durable.

Les caractéristiques des matériaux carbonés nanoporeux obtenus selon la présente invention, sont comparables à celle des charbons actifs à forte sélectivité, permettant des applications, à titre d'exemples, comme tamis moléculaire carbonés pour les opérations de séparation, d'extraction ou de piégeage sélectif de solvants. Ils peuvent être utilisés, également, comme filtre pour élimination des odeurs de type H<sub>2</sub>S ou servir dans des applications en relation avec le stockage des gaz comme l'hydrogène (utile pour les piles à combustible), le méthane ou le gaz carbonique CO<sub>2</sub>.

Liste des figures

Figure 1 : Isothermes d'adsorption de  $\text{CO}_2$  à  $0^\circ\text{C}$  obtenus avec les échantillons carbonisés à 550, 650 et  $750^\circ\text{C}$ .

Figure 2 : Isothermes d'adsorption de  $\text{N}_2$  à  $-196^\circ\text{C}$  obtenus avec les charbons actifs ARG/ $\text{H}_2\text{O}$  ARG/ $\text{K}_2\text{CO}_3$  et ARG/KOH

Figure 3: Isothermes d'adsorption de  $\text{CO}_2$  à  $0^\circ\text{C}$  obtenus avec les charbons actifs ARG/ $\text{H}_2\text{O}$  ARG/KOH et ARG/ $\text{K}_2\text{CO}_3$

Figure 4 : Distribution de la taille des pores des échantillons ARG/ $\text{H}_2\text{O}$  ARG/KOH et ARG/ $\text{K}_2\text{CO}_3$





Revendications

- 1- Matériaux carbonés nanoporeux caractérisés en ce qu'ils sont obtenus par transformation de la coque de fruit d'argane
- 2- Matériaux carbonés nanoporeux, selon la revendication 1, caractérisés par une surface spécifique BET et un volume microporeux pouvant atteindre des valeurs de  $685 \text{ m}^2/\text{g}$  et de  $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$  et une présence exclusive de nanopores avec une distribution étroite de la taille des pores, centrée à  $0.5 \text{ nm}$
- 3- Procédé de transformation selon les revendication 1 et 2 caractérisés par des conditions opératoires appropriées pour l'obtention des matériaux carbonés nanoporeux.
- 4- Les matériaux carbonés nanoporeux selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils possèdent des propriétés comparables à celle des charbons actifs à forte sélectivité, permettant des applications dans les domaines de technologie propre, d'énergie et développement durable
- 5- Les matériaux carbonés nanoporeux selon l'une quelconques des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'ils possèdent les performances requises pour adsorber d'une manière préférentielle des composés organiques par rapport à l'eau, et peuvent être utilisés, de ce fait, dans les opérations de séparation/purification de gaz, de décoloration de sucres, de purification d'eau ou d'élimination des odeurs.
- 6- Les matériaux carbonés nanoporeux selon les revendications 1 à 3, caractérisés en ce qu'ils peuvent être utilisés en tant que support catalytique
- 7- Les matériaux carbonés nanoporeux selon les revendications 1 à 3 caractérisés en ce qu'ils peuvent être utilisés dans le domaine d'énergie, soit comme précurseur pour la fabrication d'électrodes soit comme adsorbants pour le stockage d'hydrogène.
- 8- Les matériaux carbonés nanoporeux selon les revendications 1 à 3 caractérisés en ce qu'ils peuvent être utilisés dans les applications précédentes, seuls ou en tant que constituant de matériaux composites et peuvent faire l'objet de mise en forme ou d'extrusion adaptée en fonction de l'application recherchée.



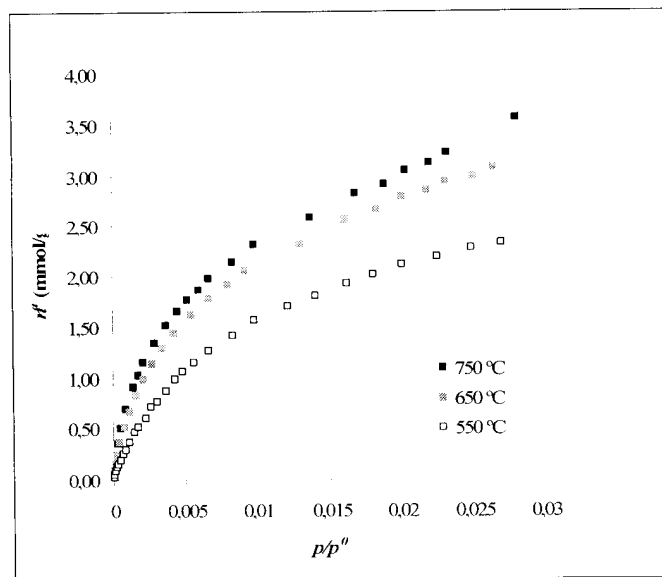


Figure 1

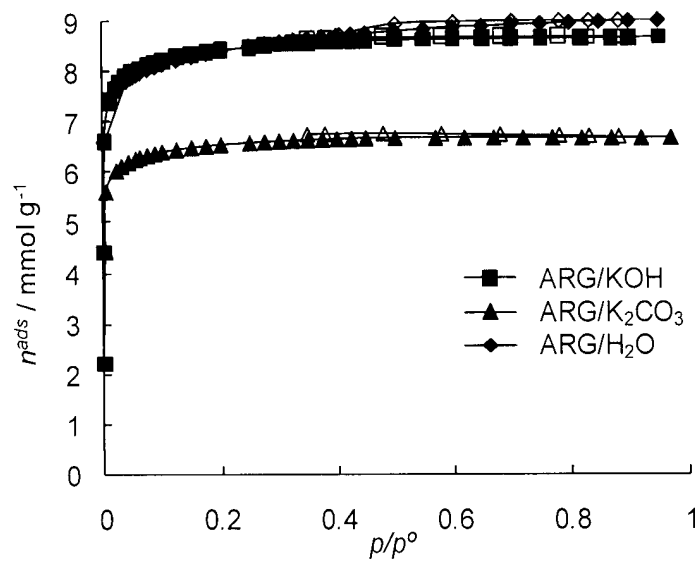


Figure 2 : Isothermes d'adsorption de  $N_2$  à  $-196^\circ C$  obtenus avec les charbons actifs ARG/ $H_2O$  ARG/ $K_2CO_3$  et ARG/KOH

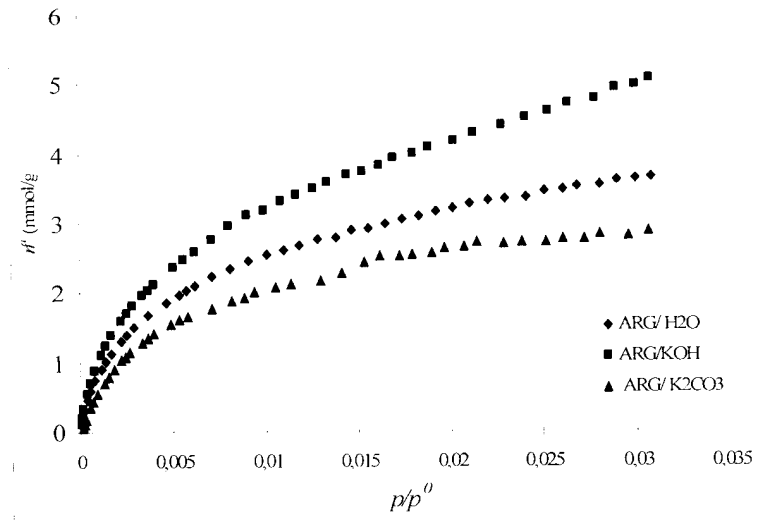


Figure 3

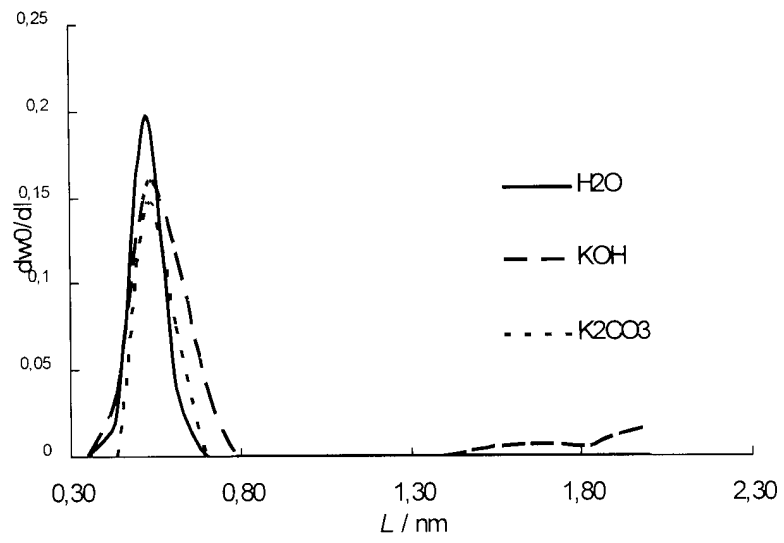


Figure 4