Effets des paramètres physico-chimiques de charbons actifs de balle de riz sur la capacité d'adsorption du glycérol

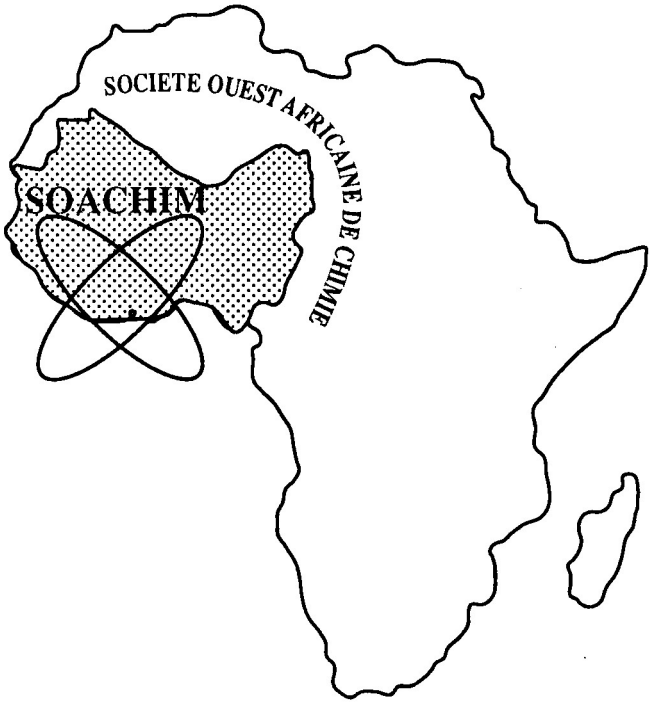
Ouéda Nombamba, Igor W. Ouédraogo ;

Yvonne Libona Bonzi/Coulibaly

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2019), 047 : 61 - 72

24ème Année, Juin 2019



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

Site Web: **http://www.soachim.org**

Effets des paramètres physico-chimiques de charbons actifs de balle de riz sur la capacité d'adsorption du glycérol

Nombamba Ouéda[1], Igor W. Ouédraogo[2] et Yvonne Libona Bonzi/Coulibaly[1*]

[1] Laboratoire de Chimie Analytique Environnementale et Bio-Organique, Département de chimie, UFR-SEA, Université Joseph KI-ZERBO, 03 BP 7021, Ouagadougou 03, Burkina Faso Tel : +226 25 30 70 64. (N.O.) : oueda.kd@gmail.com, (Y.L.B.C) : yvonne.bonzi@yahoo.fr

[2] Institut International d'ingénierie de l'eau et de l'environnement - 2ie, Laboratoire Biomasse Energie Et Biocarburants (LBEB), Rue de la Science, 01 BP 594-Ouagadougou 01, Burkina Faso, (I.W.K.O.) ouedigor@yahoo.fr

(Reçu le 29/09/2019 – Accepté après corrections le 27/10/ 2019

Résumé : La purification du biodiesel de l'huile Jatropha par adsorption du glycérol a été réalisée à l'aide de charbons actifs. Ces charbons sont préparés à partir de la balle de riz activée avec l'acide phosphorique ou du chlorure de zinc puis calcinée à 400 ou 700 °C. Leur caractérisation physico-chimique par détermination de la composition chimique, des groupements fonctionnels, des surfaces spécifiques, des diamètres et des volumes des pores a montré que les charbons actifs préparés sont de type mésoporeux à tendance acide ou basique. Une série de tests d'adsorption du glycérol dans le biodiesel a été réalisée dans des conditions optimales de : 30 min d'agitation à 50 °C avec 4% (m/m) d'adsorbant. Le charbon activé au chlorure de zinc et calciné à 400 °C : CA-Z4 de tendance macroporeuse présente la plus grande capacité d'adsorption de glycérol avec un taux d'adsorption de 56 % pour un biodiesel de concentration en glycérol de 0,32 % m/m.

Mots clés : glycérol, adsorption, charbon actif, biodiesel, transestérification

Effects of physicochemical parameters of rice husks activated carbon on glycerol adsorption capacity

Abstract: The purification of Jatropha oil biodiesel was done by activated charcoals. These charcoals were prepared from rice husk activated with zinc chloride (CA-Z) or with phosphoric acid (CA-H) and then calcinated at 400 and 700°C. Their physico-chemical characterization trough chemical composition, functional groups, specific surfaces, pore diameters and volumes showed that the obtained charcoals were acid or basic mesoporous type. A series of experimentations of glycerol adsorption tests from biodiesel was done under optimal conditions: 30 min for contact time at 50 ° C with 4% (w / w) of adsorbent. Comparatively, CA-Z with macrospores showed the highest adsorption capacity of glycerol with an adsorption (56 %) for a biodiesel containing 0.32 % m/m concentration in glycerol.

Keywords: glycerol, adsorption, activated charcoal, biodiesel, transesterification

[*] *Auteur de correspondance : yvonne.bonzi@yahoo.fr*

1. Introduction

Le biodiesel obtenu par transestérification des matières grasses animale ou végétale avec des alcools à chaîne courte tels que le méthanol ou l'éthanol constitue une alternative au diesel classique. Malgré son origine naturelle, le biodiesel doit satisfaire aux exigences techniques comparables à celles du diesel de pétrole pour son utilisation dans un moteur [1]. Le glycérol, polluant majeur de ce biocarburant, a fait l'objet de plusieurs développements de méthodes pour son élimination du biodiesel [2,3]. La méthode conventionnelle de lavage à l'eau longtemps utilisée pour la purification du biodiesel présente une bonne capacité à éliminer le glycérol, mais occasionne des problèmes dont la formation d'émulsion, d'acides gras libres et de savons. Aussi, différents matériaux adsorbants sont utilisés pour traiter le biodiesel brut. Jacob *et al*, [4] ont utilisé le gel de silice, le silicate de magnésium et une résine d'échangeuse d'ions pour purifier le biodiesel. Egalement la purification du biodiesel a été réalisée à l'aide la silice et du charbon de balle de riz activé par $ZnCl_2$ [5], par l'amberlite [4], par l'argile [6] et la cendre de la balle de riz [7-9] qui présentent de meilleure capacité d'adsorption. En effet, la balle de riz est un coproduit agricole renouvelable et disponible à moindre coût. Elle est riche en matière ligno-cellulosique et en silice. Des études réalisées sur des charbons de la balle de riz ont montré la présence du groupement silanol [10,11]. Cette fonction chimique en surface favorise l'adsorption des composés polaires comme le glycérol [9]. Aussi, Saengprachum *et al* [7] ont montré que le glycérol est mieux absorbé sur les matrices à structure mésoporeuse.

L'objectif visé dans cette étude est de préparer des charbons à partir de la balle de riz qui est une matrice disponible à moindre coût et d'évaluer la capacité d'adsorption du glycérol en fonction de leurs paramètres physico-chimiques.

2. Matériels et méthodes

2.2 Matériels

La variété de riz TS2 abondamment cultivée au Burkina Faso pour ses valeurs nutritives notamment sa richesse en fer, zinc et calcium a été choisie pour la disponibilité de sa balle de riz en vue de la préparation des charbons actifs. La balle de riz a été collectée auprès des cultivateurs de Koubri, un village rizicole situé à 25 km au sud de Ouagadougou (″12° 11' 33.8″ N et 001° 23' 46.9″ W).

L'huile végétale utilisée pour la réaction de transestérification est celle de *Jatropha curcas* obtenue de la production locale.

Les produits chimiques utilisés sont l'éthanol absolu, le glycérol (99,99%), l'acide orthophosphorique (85%), le chlorure de zinc, l'hexane, l'acétylacétone, le périodate de sodium, la soude, l'acide sulfurique.

2.2. Méthodes

2.2.1 Préparation du biodiesel

L'huile de *Jatropha curcas* connue pour son acidité élevée, nécessite deux étapes pour la transestérification. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- la première étape concerne l'estérification des acides gras libres présents dans l'huile : rapport molaire éthanol/huile 6 :1 ; proportion d'acide sulfurique 5% par rapport à la masse d'huile ; température et temps de réaction respectivement 78 °C et 30 mn.
- La deuxième étape est relative à la transestérification : rapport molaire éthanol/huile 8 :1 ; proportion de la soude 1% par rapport à la masse d'huile, température ambiante et temps de réaction 30 mn.

2.2.2 Préparation des charbons actifs

La balle de riz collectée est lavée à l'eau distillée pour éliminer les impuretés puis est mise à sécher à l'air libre à l'abri de la poussière au laboratoire.

50 grammes de balle de riz sont imprégnés respectivement avec H_3PO_4 (10 %) ou de $ZnCl_2$ (10%) pour un ratio de 0,5 pendant 48 heures. Les matrices activées sont séchées dans une étuve à 125 °C pendant 4 heures.

La balle de riz lavée, celle imprégnée à H_3PO_4 et celle activée au $ZnCl_2$ sont dénommés respectivement BR, BR+H et BR+Z.

BR+H et BR+Z sont calcinées à 400°C ou 700°C, dans un four électrique (Nabert hem Gmbh). Chaque température de calcination est atteinte avec une vitesse de 30 °C/min. Les charbons obtenus sont ensuite lavés avec de l'eau distillée jusqu'au pH constant (néanmoins ils restent acides).

Les charbons activés au $ZnCl_2$ et calcinés à 400 °C et à 700 °C sont nommés CA-Z4, CA-Z7 respectivement. De même, ceux activés par H_3PO_4 et calcinés à 400 °C et à 700 °C sont nommés CA-H4 et CA-H7 respectivement.

Ces charbons actifs sont ensuite tamisés (tamis AS 200/Retsch) et la fraction dont la taille de particules est supérieure à 125 µm a été retenue pour l'étude. Cette fraction constitue d'ailleurs la plus grande proportion.

2.2.3 Caractérisation des adsorbants

Les charbons préparés ont été caractérisés par des méthodes chimiques et des méthodes physiques. La dégradation de la balle de riz brute et de celles imprégnées par les agents d'activation a été suivie par la méthode thermique ATG.

La caractérisation chimique des a porté sur le dosage des groupes chimiques selon la méthode de Bohem [12]. Les éléments minéraux dans les charbons actifs ont été identifiés et quantifiés par XRF (S4 Pioneer Bruker). Les groupements chimiques présents sur les différentes matrices ont été identifiés par un spectrophotomètre infrarouge (SHIMADZU) en mélangeant 100 mg de d'échantillon avec 300 mg de KBr.
Pour la caractérisation physique de chaque charbon, la surface spécifique, le diamètre et le volume des pores ont été mesurés par les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote liquide par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). La morphologie des charbons actifs a été déterminée par la microscopie électronique à balayage (MEB) sur un appareil de microanalyse EDX.

2.2.4 Méthode de dosage du glycérol dans le biodiesel

La concentration résiduelle du glycérol dans le biodiesel a été déterminée par la méthode spectroscopique UV-visible selon la méthode de Bondioli décrite en 2005 [13]. La méthode est basée sur l'oxydation du glycérol par le périodate suivie de la réaction du formaldéhyde avec l'acétylacétone dans un milieu ammonium conduisant à la formation du 3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine [13, 14]. La longueur d'onde de 415 nm est décrite dans la littérature comme λ_{max} d'absorption du complexe formé.

2.2.5 Tests de purification du biodiesel par adsorption du glycérol

Les tests d'adsorption sont réalisés par la méthode batch dans les conditions optimales d'adsorption du glycérol dont le choix est guidé par des essais préliminaires et des résultats rapportés dans la littérature [15-16].
10 g de biodiesel brut est placé dans un erlenmeyer de 50 mL et 0,4 g de charbon actif. Le mélange est maintenu sous une agitation magnétique pendant 30 minutes à la température de 50 °C puis le mélange est centrifugé et 01 gramme du biodiesel est prélevé et traité pour déterminer la concentration du glycérol dans le biodiesel.

3. Résultats et discussion

3.1 Paramètres physico-chimiques des charbons actifs

Quatre charbons actifs préparés à base de la balle de riz imprégnée par deux agents d'activation que sont l'acide phosphorique (CA-H4, CA-H7) et le chlorure de zinc (CA-Z4, CA-Z7) ont été soumis à une série de tests de caractérisation physico-chimique.

3.1.1 Analyse Thermique gravimétrique (ATD)

Le thermogramme ATG de la balle de riz imprégnée au chlorure de zinc (BR+Z) et d'acide phosphorique (BR+H) par rapport à la balle de riz brute (BR) sont représentés sur la **figure 1**. L'évolution de la perte de masse durant le traitement thermique de la balle de riz brute et celles activées comporte trois étapes :
La première étape ($T \leq 150$ °C) correspond à la désorption de l'eau des pores des matrices BR, BR+H et BR+Z.
La deuxième partie (150 °C $< T \leq 450$ °C) est relative la désorption de l'eau structurale de la cellulose [17] ainsi que la rupture des chaînes (C-C et C-O).
Enfin la dernière étape ($T > 450$ °C) correspond à la dégradation de la lignine constituant de grande stabilité.
Nous constatons que l'imprégnation par les agents d'activation diminue la température de dégradation de la balle de riz, donc accélère la décomposition. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature par rapport à l'effet de dégradation de la biomasse végétale par l'acide phosphorique [18] et du chlorure de zinc [19].

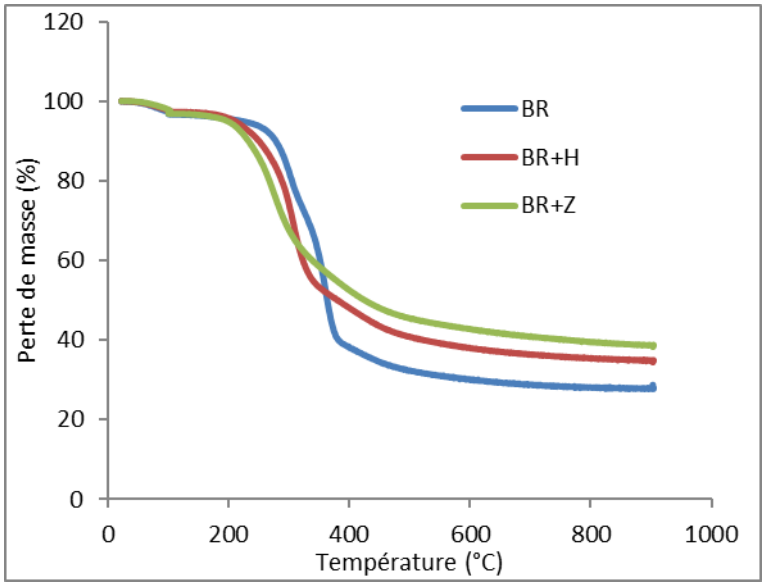


Figure 1 : Thermogrammes ATG de BR, BR+H et BR+Z.

3.1.2 Composition élémentaire des charbons actifs

L'analyse du tableau I montre que la balle de riz étudiée et les charbons actifs contiennent de la silice avec une teneur en silice est plus élevée pour les charbons actifs.
Une concentration élevée d'oxyde de zinc est observée pour les charbons activés au chlorure de zinc. Le charbon calciné à 400° CA-Z4 contient 0,369 % d'oxydes basiques et 39,64 % d'oxydes acides tandis que CA-H contient 0,584 % d'oxydes basiques et 45,69 % d'oxydes acides. Cependant CA-Z possède plus d'oxydes à caractère amphotère (ZnO, Al_2O_3) soit 10,77 % contre CA-H qui n'en renferme que 0,361 %.

La proportion de matière non identifiée inclut le carbone. Les calcul des valeurs sont les suivantes CA-H4 (53.17%), CA-Z4 (48,42%), CA-H7 (53,17%), CA-Z7 (48,14%).

Les groupes chimiques de surface des charbons préparés ont été déterminés par les méthodes titrimétriques [20] et les résultats sont représentés sur le **tableau II**.

Tableau I : Compositions chimiques exprimées en % (m/m) des charbons actifs et de la balle de riz en analyse XRF

Matériau	SiO_2	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O	ZnO	Al_2O_3	SO_3	Fe_2O_3	Cl	MnO	Rb_2O	TiO_2
Balle de riz lavée BR	31,5	7,34	1,37	2,08	3,88	0,048	0,898	0,982	0,583	0,27	0,282	0,034	0,069
CA-H4	43,3	2,39	0,423	0,089	0,072	0,023	0,251	0,086	0,155	nd	0,040	nd	0,020
CA-Z4	38,8	0,839	0,282	0,054	0,033	10,5	0,225	0,045	0,122	0,72	0,019	nd	0,009
CA-H7	43,7	2,17	0,383	nd	0,070	0,012	0,231	0,045	0,185	nd	0,036	nd	0,017
CA-Z7	38,2	0,87	0,318	0,046	0,085	11,4	0,205	0,08	0,187	0,546	0,026	nd	0,01

Si les quantités des fonctions chimiques carboxyles et des lactones semblent identiques pour les charbons calcinés aux mêmes températures, une grande différence existe pour les groupements basiques et acides. La calcination de la balle de riz imprégnée au chlorure de zinc produit des charbons enrichis en ZnO ce qui justifie le caractère acide et basique de CA-Z.

Les spectres IR-TF des quatre charbons obtenus ont été enregistrés entre 400 à 4000 cm^{-1}. Il apparait une large bande à 3404 cm^{-1} caractéristique de la vibration des liaisons OH attribuée aux groupements silanol Si-OH [21-23]. Sur les spectres, l'importante bande à 1089 cm^{-1} indique la présence de liaison Si-O [6]. La présence des composés organiques résiduelles peuvent justifier la bande à 1577 cm^{-1} attribuée à la liaison C-H des groupements aliphatiques [24]. Les charbons de balle de riz contiennent bien une quantité de silice observée lors de l'analyse élémentaire et de valeur élevée pour CA-H.

Tableau II : Groupes chimiques des charbons activés

	Fonctions acides (mmol/g)				Fonctions Basiques mmol/g)
Charbon actif	carboxylique	lactone	phénol	Total acide	Total base
CA-H4	0,27	0,88	0,04	1,19	0,04
CA-Z4	0,25	0,96	0,13	1,34	0,07
CA-H7	0,41	0,44	1,68	2,53	0,04
CA-Z7	0,38	0,39	1,13	1,9	0,05

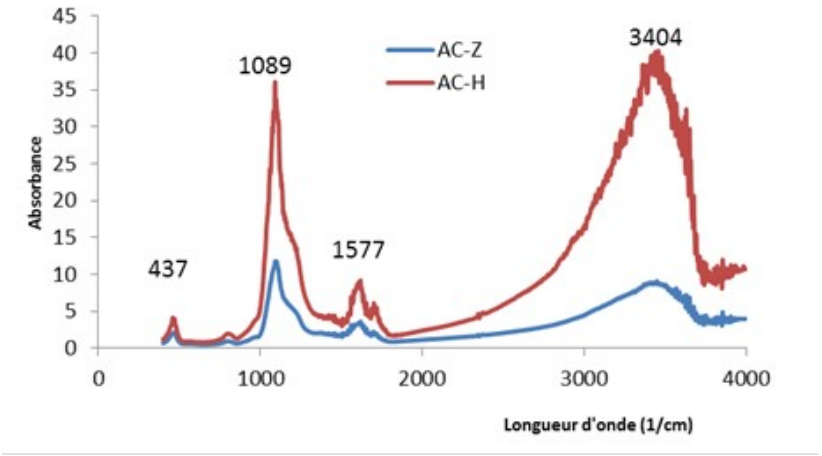


Figure 2 : Spectres IR-TF des charbons actifs : CA-H et CA-Z

Tableau III Principales bandes caractéristiques d'absorption en IR

Bandes/liaison chimique	BR	CA-H4	CA-Z4	CA-H7	CA-Z7
OH	3427	3495	3401	3295	3417
C = C	1514	1608	1614	1576	1577
Si-O-Si	1079	1097	1093	1093	1089
Si-OH	793	798	793	796	797

3.1.3 Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 (à 77 K)

Les charbons activés par le $ZnCl_2$, présentent des surfaces et des volumes de pores de valeurs plus élevées que les matrices activées par H_3PO_4. Ces résultats peuvent être vérifiés à travers les isothermes d'adsorption – désorption de l'azote liquide dont la quantité d'adsorption de N_2 est supérieure au niveau de CA-Z que de CA-H.
Le chlorure de zinc est donc un activant favorable à l'augmentation de surface spécifique et crée un volume important des pores sur les charbons actifs. Les diamètres des pores des charbons préparés sont tous compris entre 2 à 50 nm, ce qui est caractéristique des charbons à structure mésoporeuse. Les isothermes d'adsorption-désorption du diazote, montrent une plus adsorption pour P/Po supérieur à 0,7, ce qui atteste la mésoporosité des charbons actifs selon la classification de la littérature [5].
Les isothermes d'adsorption de tous ces charbons sont caractéristiques des matériaux à structure mésoporeuse car elles possèdent des hystérésis. Les hystérésis sont plus importantes pour les charbons activés à 400 °C, ce qui montre leur mésoporosité renforcée par rapport aux charbons actifs à 700 °C [25].

La **figure 4** illustre les distributions de la taille des pores des quatre charbons actifs. Ceux obtenus à haute température de calcination (CA-H7 et CA-Z7) présentent des maxima autour 2 nm. Par contre pour CA-H4 et CA-Z4 obtenus par calcination à 400 °C, la distribution de taille des pores se concentre au-delà de 2 nm montrant alors qu'ils sont plus mésoporeux que les deux précédents.

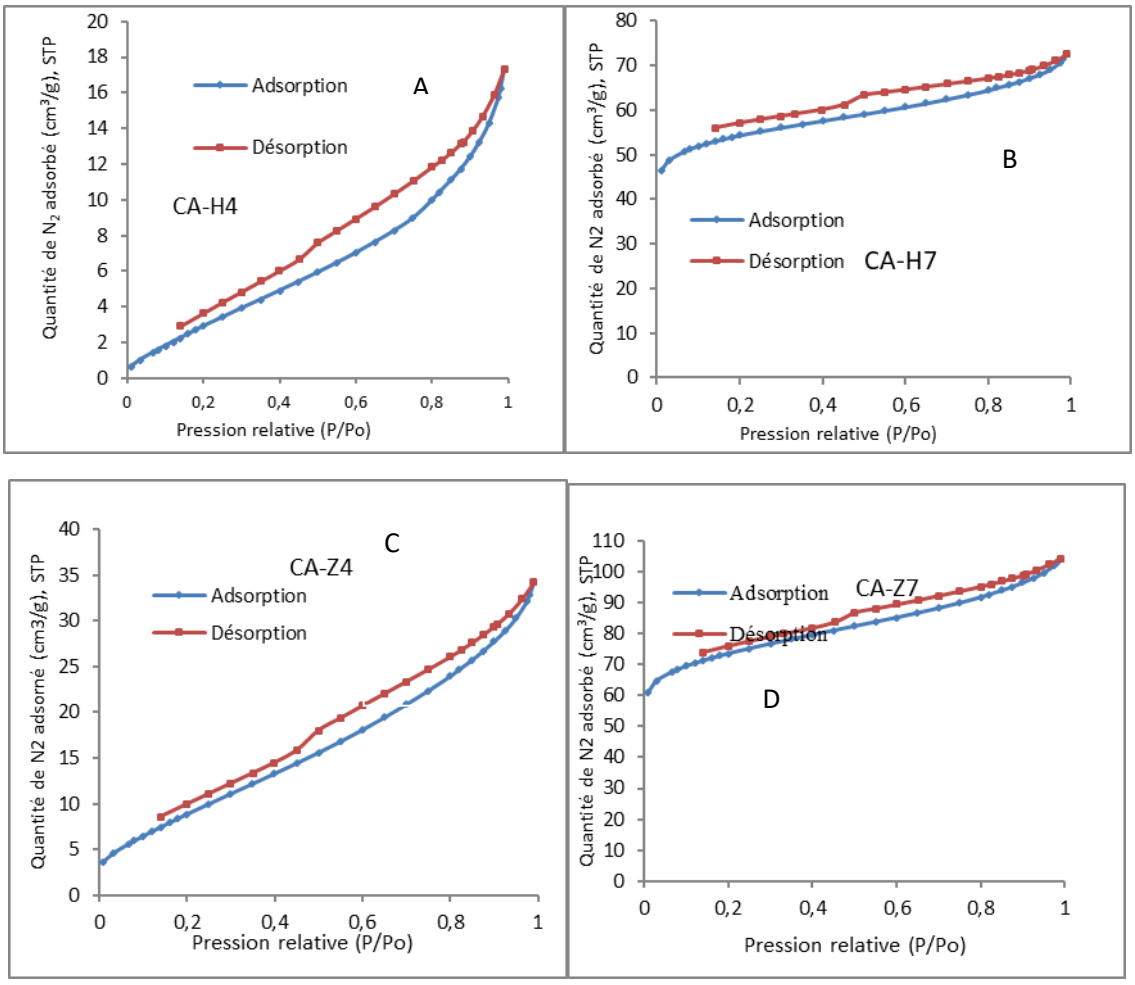


Figure 3 : Isothermes d'adsorption – désorption de N_2 sur les charbons actifs
(A) CA-H4 ; (B) CA-H7 ; (C) CA-Z4 et (D) CA-Z7

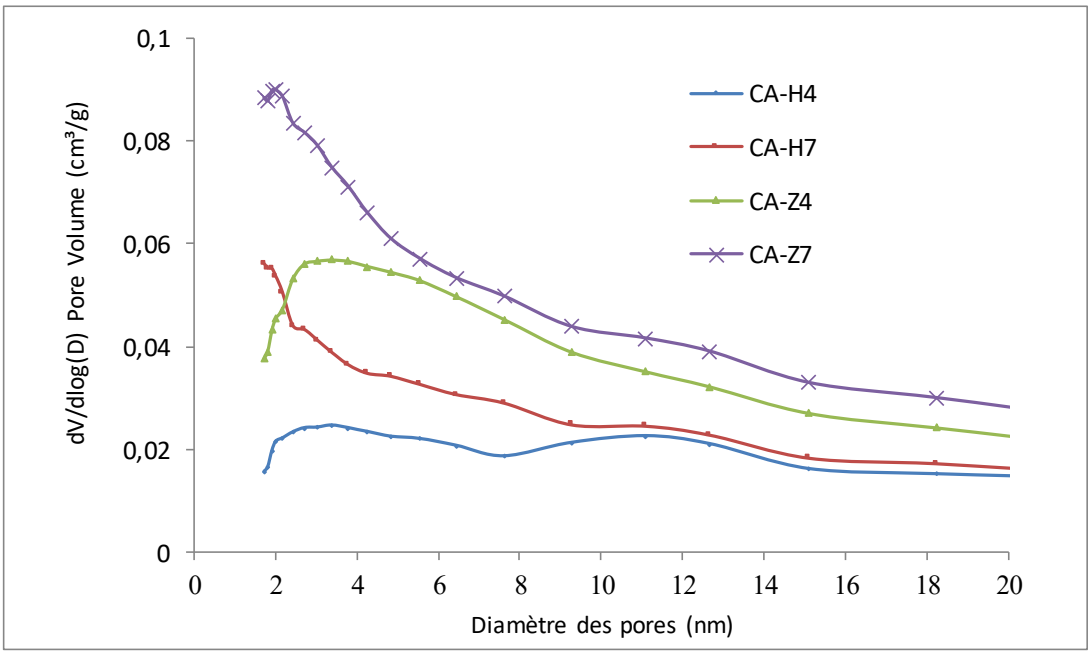


Figure 4 : Distribution de pores sur la surface spécifique des charbons actifs.

Tableau IV : Données d'analyse BET des charbons actifs

Charbon	S_{BET} (m^2/g)	S_L (m^2/g)	S_{BJH} (m^2/g)	Pore volume (BJH)(cm^3/g)	Taille de pore BET (nm)	Taille de pore BJH (nm)
CA-H4	14,998	30,793	21,619	0,0311	6,484	5,772
CA-Z4	36,984	60,744	47,560	0,058	5,379	4,937
CA-H7	177,026	248,198	38,868	0,044	2,472	4,549
CA-Z7	241,872	340,528	69,175	0,076	2,610	4,401

3.1.4 Structure microscopique par Microscopie Electronique à Balayage

La **figure 5** montre la structure microscopique des charbons actifs CA-H et CA-Z respectivement. Les charbons actifs CA-H, CA-Z présentent des surfaces plutôt homogènes. Mais les diamètres de pores pour CA-Z sont plus supérieurs que ceux de CA-H. En comparaison avec les résultats de l'analyse BET, l'activation par l'acide phosphorique génère une structure microporeuse dans le charbon.

Concernant les charbons actifs de 400 °C, CA-H4 présente une surface homogène alors que CA-Z4 présente elle une surface hétérogène. Ensuite, la taille des particules est très importante pour les charbons actifs CA-Z4. De façon similaire, à haute température, CA-H7 montre une surface hétérogène contrairement à CA-Z7 qui a une surface un peu homogène. CA-Z_7 présente également des larges pores synonymes des méso pores et CA-H7 montre des petits pores synonymes de micropores avec une structure amorphe.

3.2 Influence des paramètres physico-chimiques des charbons actifs sur la capacité d'adsorption du glycérol

3.2.2 Effet des caractéristiques physiques des charbons

L'étude de l'effet des différents paramètres liés au type de charbon sur la capacité d'adsorption du glycérol a été réalisée pour les quatre charbons actifs mésoporeux de diamètres de pores et d'homogénéité différente (CA-H4, CA-Z4, CA-H7 et CA-Z7). sont représentés sur des histogrammes en lien avec les facteurs d'influence étudiés.

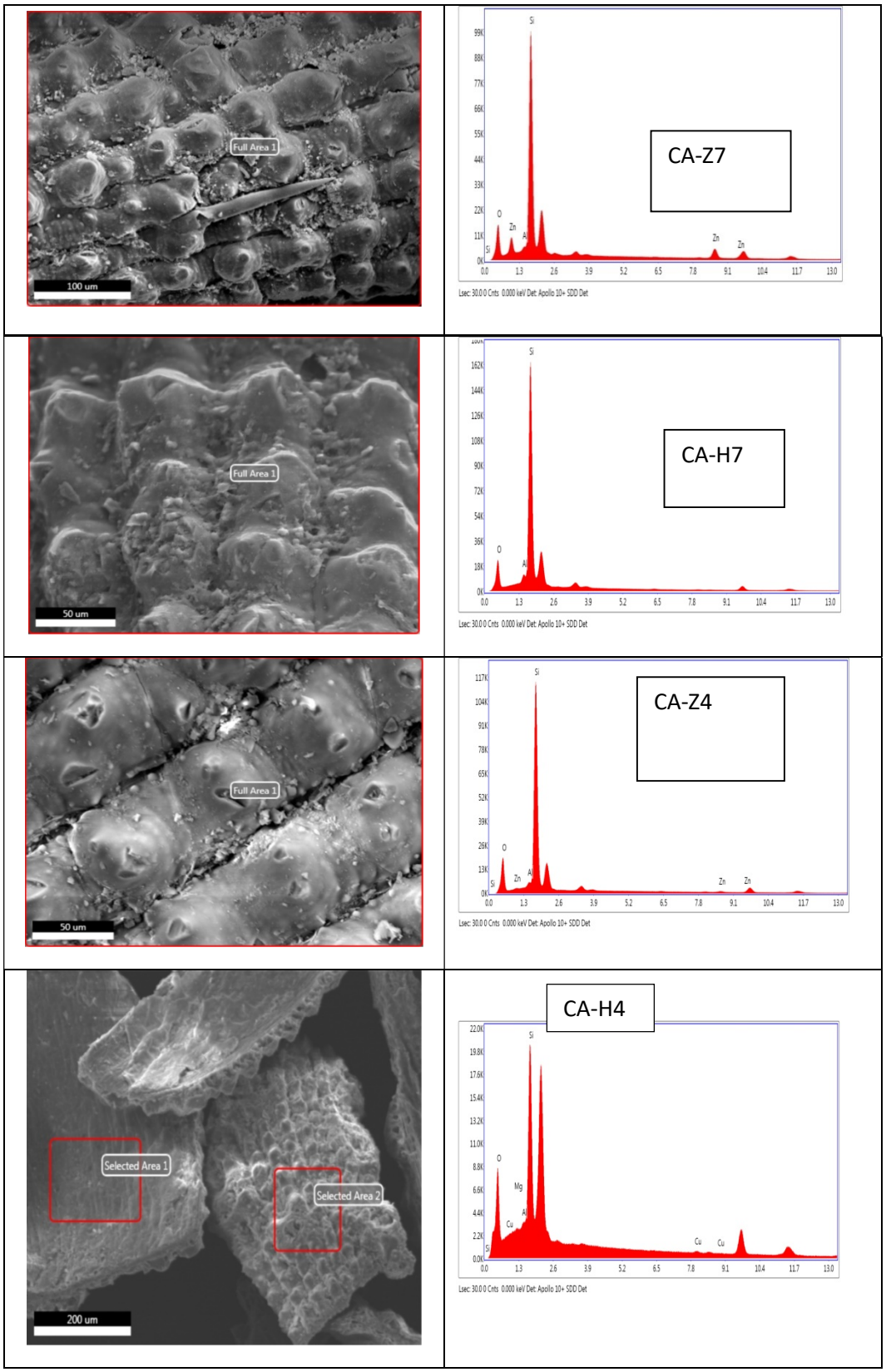


Figure 5 . Morphologie et composition des différents échantillons de charbons actifs obtenus par MEB/EDX.

Tableau V : Compositions minérales des charbons par analyse MEB-EDX

Matrices	O	Si	Al	Mg	Zn	K	Cu
BR	42,76	54,48	1,32	0,01	nd	1,43	Nd
CA-H4	58,27	39,16	0,93	0,00	nd	nd	1,65
CA-Z4	42,75	54,09	1,42	nd	1,74	nd	Nd
CA-H7	40,25	56,94	2,80	nd	nd	nd	Nd
CA-Z7	32,87	49,45	1,74	nd	15,93	nd	Nd

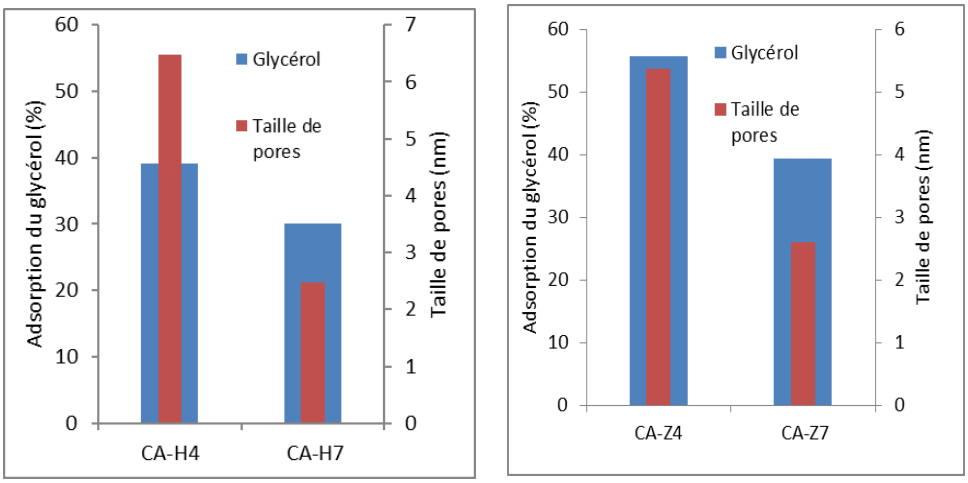


Figure 6. Comparaison de l'adsorption du glycérol et diamètre de pores des charbons. Conditions : biodiesel 10 g, température 50 °C, temps 30 mn, vitesse 150 trs/mn

Les pourcentages d'adsorption du glycérol pour les charbons actifs à tendance macroporeuse (CA-H4 et CA-Z4) sont supérieurs à ceux des charbons actifs à tendance microporeuse (CA-H7 et CA-Z7). Les taux d'adsorption des charbons actifs à faible diamètre de pores (CA-H7 et CA-Z7) sont respectivement de 30 % et 33 % pour une dose de charbon de 4 %.

Selon certains auteurs, la cendre de la balle de riz possédant une surface spécifique, renfermant des mésopores permet la fixation et la diffusion des molécules du glycérol [7-9].

Une étude réalisée sur la capacité d'adsorption du glycérol révèle que la silice à diamètres de pores concentrés autour de 6 nm faciliterait la diffusion des molécules de glycérol contrairement à celle à micropores [26].

3.2.2 Effet des caractéristiques chimiques des charbons

L'analyse chimique réalisée par la fluorescence XRF a montré que les charbons actifs sont riches en silice avec en moyenne une teneur de 30 à 40 %.

En effet, une étude expérimentale réalisée dans les conditions optimales d'adsorption a permis de comparer l'influence de la teneur en silice ou de l'acidité sur l'efficacité d'adsorption des charbons actifs.

Ainsi, d'après les résultats de la **figure 7**, les charbons actifs riches en silice ne présentent pas les meilleurs taux d'adsorption en glycérol. Nous pouvons donc conclure que la teneur de silice n'est pas le seul facteur limitant l'adsorption de glycérol car les charbons moins riches en silice adsorbent plus le glycérol.

Par ailleurs, les données de la littérature ont montré que la silice pure a une efficacité dans la purification du biodiesel [27-28]. Selon les auteurs, la performance de la silice en adsorption est due au fait qu'elle est avide des solutés polaires.

La **figure 8** présente les résultats de l'influence de l'acidité des charbons actifs sur l'adsorption du glycérol. Nous notons à travers la figure 8 que les charbons les plus acides que sont CA-H_7 et CA-Z_7 possèdent une faible capacité d'adsorption. En effet, les charbons les moins acides adsorbent plus le glycérol. Donc l'acidité joue un rôle important dans l'adsorption du glycérol.

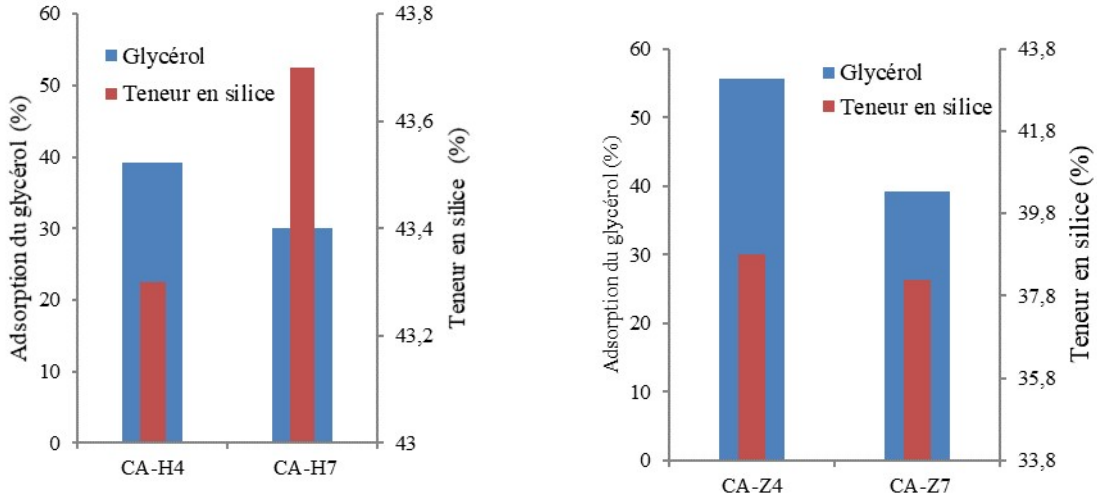


Figure 7. Comparaison de l'adsorption du glycérol et de la teneur en silice
Conditions : biodiesel 10 g, température 50 °C, temps 30 mn, vitesse 150 trs/mn

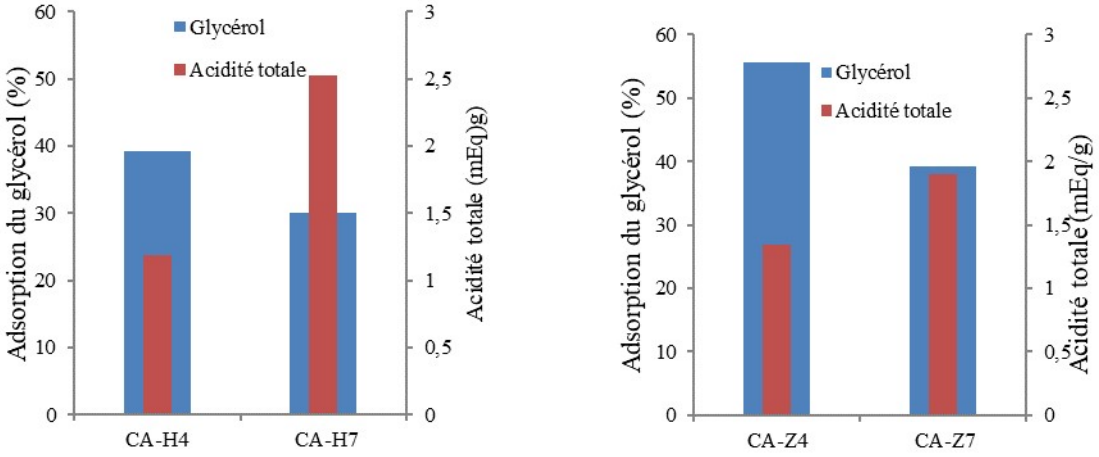


Figure 8. Comparaison de l'adsorption du glycérol et d'acidité
Conditions : biodiesel 10 g, température 50 °C, temps 30 mn, vitesse 150 trs/mn

4. Conclusion

Avec quatre charbons préparés dans des conditions opératoires différentes, la série de caractérisation physico-chimique ont montré que tous les charbons sont de structure mésoporeuse avec de diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm. Cette taille des pores est doublement supérieure au niveau des charbons activés à basse température de calcination à savoir CA-H4 et CA-Z4. Dans la série de caractérisation chimique, l'analyse élémentaire a montré que les charbons actifs ont une concentration élevée en silice dans une proportion très importante pour les charbons obtenus par activation à l'acide phosphorique.

La capacité d'adsorption du glycérol est plus élevée pour des charbons actifs mésoporeux à grand diamètre de pores (CA-H4 et CA-Z4). De plus l'adsorption du glycérol est meilleure pour les charbons activés par le $ZnCl_2$ et un taux de 56 % pour une concentration de 0,32 % à 50 °C pour 30 mn de temps de contact. Ceci permet de conclure que l'adsorption du glycérol dépend de la taille des pores et plus que la concentration en silice.

5. Remerciements : Les auteurs remercient l'Union Européenne et l'Union Africaine pour le support financier à travers le projet de recherche sur le biodiesel. Pronovabio Contract: AURG/209/2013 – CRIS 305-975. Réf: EuropeAid/132-331/M/ACT/ACP. Les auteurs remercient le Pr Marie-Paule Delplancke-Ogletree du Laboratoire 4MAT de l'Université Libre de Bruxelles (ULB) pour les analyses XRF et MEB.

6. Références

[1] Atadashi IM, Aroua MK, Aziz AA. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev*. (2010), 14, 1999–2008.

[2] Banga S, Varshney PK, Kumar N, Pal M. Optimization of parameters for purification of *Jatropha Curcas* based biodiesel using organic adsorbents. *Int. J. Renew. Energy. Res*. (2014), 4, 599-603.

[3] Manosak R, Limpattayanate S, Hunsom M. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. *Fuel Process. Technol*. (2011), 92, 92–99.

[4] Wall J. Comparison of methods for the purification of biodiesel. A thesis college of graduate studies university of Idaho. (2009). p.115.

[5] Saengprachum N, Poothongkam J, Pengprecha S. Glycerin removal in biodiesel purification process by adsorbent from rice husk. *Int. J. Sci. Eng. Technol.* (2013), 2, 474-478.

[6] Leeruang U, Pengprecha S. Purification of biodiesel by adsorption with activated low silica bentonite. *Int. Conf. Chem. Process. Env.* (2012), July 15-16, 2012, 170-173. Singapore.

[7] Saengprachum N, Pengprecha S. Effect of mesh size variations on glycerin adsorption by silica from rice husk ash in biodiesel purification. *Int. Conf. Life Sci. Eng.* (2012), 45,17-21.

[8] Svitlana NY. Optimtisation du biodiesel éthylique à partir des huiles végétales non conventionnelles. Thèse de doctorat. (2013), Université de Ouagadougou. Burkina Faso.

[9] Manique MC, Faccini CS, Onorevoli B, Benvenutti EV, Caramão EB. Rice husk as an adsorbent for purifying biodiesel from waste frying oil. *Fuel*. (2012), 92, 56-61.

[10] Thajeel AS, Raheem AZ, Al-Faize MM. Production of activated carbon from local raw materials using physical andchemical preparation methods. *J. Chem. Pharm. Res*. (2013), 5(4), 251-259.

[11] Jang HT, Park Y, Ko YS, Lee JY, Margandan B. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO_2 adsorption. *Int. J. Greenhouse Gas Control.* (2009), 3, 545–549.

[12] Rajeshwar SM, Amar YP, Bhadra PP, Ram PR. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Lapsi (*Choerospondias axillaris*) Seed Stone by Chemical Activation with Phosphoric acid. *Res. J. Chem. Sci*. (2012), 2, 80-86.

[13] Bondioli P, Bella LD. An alternative spectrophotometric method for the determination of free glycerol in biodiesel. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* (2005), 107, 153 – 157.

[14] Ribeiro MS, Rocha FRP. A single-phase spectrophotometric procedure for in situ analysis of free glycerol in biodiesel. *Microchem. J*. (2013), 106, 23–26.

[15] Predojevic Z J. The production of biodiesel from waste frying oils : A comparison of different purification steps. *Fuel*. (2008), 87, 3522–3528.

[16] Atadashi IM, Aroua MK, Abdul Aziz AR, Sulaiman NMN. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy*. (2011), 88, 4239–4251.

[17] Alau KK, Gimba C, Kagbu JA, Nale, B.Y. Preparation of Activated Carbon from Neem (*Azadirachta Indica*) Husk by Chemical Activation with H_3PO_4, KOH and $ZnCl_2$. *Archives App. Sci. Res*. (2010), 2 (5), 451-455.

[18] Khadiran T, Hussein M Z, Zainal Z, Rusli R.Textural and chemical properties of activated carbon prepared from tropical peat soil by chemical activation method. *Biores*. (2015), 10(01), 986-1007.

[19] Shrestha RM, Yadav A P, Pokharel B P, Pradhananga R R.. Preparation and characterization of activated carbon from lapsi (*Choerospondias axillaris*) seed stone by chemical activation with phosphoric acid. *Res. J. Chem. Sci*. (2012), 2, 80-86.

[20] Tchakala I, Bawa L :, Djaneye-Boundjou G, Doni K S, Nambo P. Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H_3PO_4) à partir des

tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* (2012), 6(1), 461-478.

[21] Pereira RG, Veloso CM, Silva NM, Sousa LF, Bonomo RCF, Souza AO, Souza MOG, Fontan RCI. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H_3PO_4 and $ZnCl_2$ as activating agents for BSA and α-lactalbumin adsorption. *Fuel Process. Technol*. (2014),126 476–486.

[22] Jang HT, Park Y, Ko YS, Lee JY, Margandan B. Highly siliceous MCM-48 from rice husk ash for CO_2 adsorption. *In. J. Greenhouse Gas Control*. (2009), 3, 545–549.

[23] Smrutirekha D. *Characterization of activated carbon of coconut Shell, rice husk and karanja oil cake*. Thesis Department of Chemical Engineering National Institute of Technology Rrourkela-769008. (2014).

[24] Sütcü H. *Characterization of activated carbons produced from oleaster stones*. Progress in Biomass and Bioenergy Production. Zonguldak karaelmas University Turkey. (2014).

[25] Park CR, Hun C, Heum Y, Rae C. Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw. *Carbon*. (2001), 39, 559–567.

[26] Mazzieri V.A, Vera C.R, Yori J.C. Adsorptive Properties of Silica Gel for Biodiesel Refining Adsorptive Properties of Silica Gel for Biodiesel Refining. *Energ*. (2008), 22, 4281-4284.

[27] Chaudhari M, Dhobale A. Complete utilisation of *Pongamia Pinnata*: Preparation of activated carbon, biodiesel and its purification. *Int. J. ChemTech. Res.* (2014), 7, 3672-3676.

[28] Özgül-Yücel S, Türkay S. Purification of FAME by Rice Hull Ash Adsorption. *J. Oil Chem. Soc.* (2003), 80, 373-376.