



**HAL**  
open science

# Élaboration par voies thermochimiques de charbons actifs dérivés de coproduits de *Lophira lanceolata* : essais d'adsorption de micropolluants de l'eau

Elie Sogbochi

► **To cite this version:**

Elie Sogbochi. Élaboration par voies thermochimiques de charbons actifs dérivés de coproduits de *Lophira lanceolata* : essais d'adsorption de micropolluants de l'eau. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Lorraine; Université d'Abomey-Calavi (Bénin), 2023. Français. NNT : 2023LORR0194 . tel-04628680

**HAL Id: tel-04628680**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-04628680>**

Submitted on 28 Jun 2024

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE**

**BIBLIOTHÈQUES  
UNIVERSITAIRES**

## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)  
*(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)*

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE

SIMPPÉ



Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie des  
Molécules Procédés Produits et Énergie

UNIVERSITÉ D'ABOMEY-CALAVI (UAC/BENIN)

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES EXACTES ET APPLIQUÉES (ED-SEA)

&

UNIVERSITÉ DE LORRAINE (UL/FRANCE)

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGÉNIERIE DES MOLECULES, DES PRODUITS, DES PROCÉDES ET DE L'ÉNERGIE (ED-SIMPPE)

# Thèse en cotutelle

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur des deux universités

**Option** : Sciences des Matériaux

**Spécialité** : Sciences du Bois et des Fibres

*Par*

**Elie SOGBOCHI**

---

---

**Elaboration par voies thermochimiques de charbons actifs dérivés de coproduits  
de *Lophira lanceolata* : essais d'adsorption de micropolluants de l'eau**

---

---

*Thèse Soutenue publiquement en présentiel et par visioconférence au Campus numérique  
Francophone de l'Université d'Abomey-Calavi, le 31 octobre 2023, devant le jury composé de :*

<b>Président/ Rapporteur</b>	<b>:</b>	<b>Madame Anne-Cécile ROGER</b>	Professeur, Université de Strasbourg, France.
<b>Rapporteur</b>	<b>:</b>	<b>Monsieur Moctar Liman BAWA</b>	Professeur Titulaire /CAMES, Université de Lomé, Togo.
<b>Examineurs</b>	<b>:</b>	<b>Madame Eléonore YAYI LADEKAN</b>	Professeur Titulaire/CAMES, Université d'Abomey-Calavi, Bénin.
		<b>Monsieur Dominique BEGIN</b>	Directeur de Recherches, ICPEES-CNRS-Université de Strasbourg, France.
<b>Directeurs de thèse</b>	<b>:</b>	<b>Monsieur Sébastien FONTANA</b>	Maître de Conférences-HDR, Université de Lorraine, France.
		<b>Monsieur Yann ROGAUME</b> <b>Monsieur Dominique Codjo Koko SOHOUNHLOUE</b>	Professeur, Université de Lorraine, France. Professeur Titulaire Emérite, Université d'Abomey-Calavi, Bénin.
<b>Membres invités</b>	<b>:</b>	<b>Monsieur Pierre GIRODS</b>	Maître de Conférences, Université de Lorraine, France.
		<b>Madame Mahoubé Tata Alice KPOTA HOUNGUE</b>	Maître de Conférences/CAMES, Université d'Abomey-Calavi, Bénin.





# *Dédicaces*

Je dédie cette thèse à mes parents :

- *Janívaí Destíny GAGNON N'TORNUTSI*, ma tendre maman, pour les sacrifices consentis ;
- *Pauling SOGBOCHI*, mon très cher papa, pour son dévouement paternel.

# Remerciements

Le présent travail est réalisé dans le cadre de la cotutelle internationale de mes études doctorales entre l'Université d'Abomey-Calavi (UAC/Bénin) et de l'Université de Lorraine (UL /France). Il a été effectué au Laboratoire d'Etude et de Recherche en Chimie Appliquée (LERCA) de l'Université d'Abomey-Calavi (UAC), au Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMaB) et à l'Institut Jean Lamour (IJL) de l'Université de Lorraine (UL).

J'exprime ma profonde gratitude au Professeur Emérite **Dominique Codjo Koko SOHOUNHLOUE** du Laboratoire d'Etude et de Recherche en Chimie Appliquée (LERCA) de l'Université d'Abomey-Calavi (UAC), qui a inspiré cette thèse, l'a initiée et dirigée avec une bienveillante attention. Je lui témoigne également tous mes remerciements pour son apport scientifique très enrichissant et surtout le rôle de guide qu'il a joué durant toutes ces années de thèse.

J'exprime ma profonde gratitude au Professeur Emérite **Guy FURDIN**, Cointituteur de ce travail, pour son suivi, son apport scientifique riche et varié, pour tous ses soutiens et conseils. Je lui suis aussi reconnaissant pour les initiatives idoines qu'il prend dans le sens du renforcement de la coopération entre l'Université d'Abomey-Calavi et l'Université de Lorraine d'une part et celle entre le Laboratoire d'Etude et de Recherche en Chimie Appliquée, le Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois et l'Institut Jean Lamour d'autre part.

Le présent travail a été aussi dirigé par le Professeur **Yann ROGAUME**, Directeur du Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois de l'Université de Lorraine. Je lui témoigne toute ma profonde gratitude pour m'avoir accepté au sein de son équipe de recherche, pour l'accueil chaleureux, le soutien et la bienveillante attention dont j'ai bénéficiés.

Aussi voudrais-je exprimer toute ma profonde gratitude à mon Codirecteur le Docteur Maître de Conférences-HDR **Sébastien FONTANA** de l'Institut Jean Lamour de l'Université de Lorraine pour sa disponibilité et pour tout le sacrifice.

J'exprime mes sincères reconnaissances à mon encadrant de proximité le Docteur **Pierre GIRODS**, Maître de conférences de l'Université de Lorraine pour son accompagnement lors de mes travaux de thèse au sien du Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau

Bois sis à l'École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois d'Epinal (ENSTIB/Epinal) et au cours de cette thèse.

J'adresse mes humbles reconnaissances à chacun des membres du jury, qui malgré leurs multiples occupations ont accepté d'examiner ce travail. Je suis très sensible à l'honneur que vous me faites en acceptant de siéger dans ce jury pour juger ce travail.

Je remercie les membres des comités de suivi de cette thèse, le Professeur Valentin **Dieudonné WOTTO**, Coordonnateur de l'École Doctorale Sciences Exactes et Appliquées (EDSEA/UAC), Professeur **Daouda MAMA**, Directeur de l'Institut National de l'Eau pour le compte de l'Université d'Abomey-Calavi ; Madame **Pascaline PRE**, Professeure à l'IMT Atlantique - CNRS, et Monsieur **Dominique BEGIN**, Directeur de Recherches/ICPEES-CNRS-Université de Strasbourg pour le compte de l'Université de Lorraine.

J'exprime ma profonde reconnaissance à l'endroit des Docteur Maître de Conférences **Guévara NONVIHO**, Docteur Maître – Assistant **Kolawolé Clément BALOGOUN**, Chargé de recherche du **LERCA/UAC** et aux Docteurs **Matthieu DEBAL** et **Benoît BRANDELET** du **LERMaB/UL** pour leur suivi et éclairage scientifique, sans oublier Mesdames **Christelle PERRIN** et **Marie-Laure ANTOINE** pour leur disponibilité.

Je témoigne mes reconnaissances aux Professeurs **Félicien AVLESSI**, Recteur de l'Université d'Abomey – Calavi, et **Philippe GERARDIN**, respectivement Directeur du **LERCA** et Directeur honoraire du **LERMaB**, pour leurs conseils et soutiens. Qu'ils veuillent accepter mes profondes reconnaissances pour leurs disponibilités à toutes mes sollicitudes.

Je remercie le Professeur **Joël TOSSA**, Directeur de l'École Doctorale Sciences Exactes et Appliquées (EDSEA/UAC), pour sa disponibilité. J'adresse mes remerciements au Professeur **Christine GERARDIN** et à Madame **Christine FIVET**, respectivement Directrice et Gestionnaire Pédagogique/Administrative de l'ÉCOLE Doctorale Sciences et Ingénierie des Molécules, des Produits, des Procédés et de l'Énergie (ED-SIMPPE/UL).

J'associe à mes remerciements le Professeur **Guy Alain ALITONOU**, Directeur de l'École Polytechnique d'Abomey – Calavi (**EPAC/UAC**) qui m'a conseillé tout au long de cette thèse, son aide dans l'équipe m'a été précieuse.

J'exprime ma gratitude et ma reconnaissance à Mademoiselle **Linda BOSSERR**, Gestionnaire LERMAB - EPINAL et à Monsieur **Arnaud Ulrich SAGBO**, Secrétaire de l'Ecole Doctorale Sciences Exactes et Appliquées (EDSEA/UAC), pour leur disponibilité à mes différentes sollicitations.

J'adresse aussi ma gratitude à l'endroit du Gouvernement Français, qui, par l'intermédiaire du SCAC/Cotonou m'a octroyé les bourses de mobilités qui m'ont permis d'effectuer cette thèse en cotutelle.

Je voudrais remercier Madame **Marie Cécile DAMAS-ADISSIN**, Gestionnaire Chargée de Mission au Service de Coopération d'Action Culturelle de l'Ambassade de France près le Bénin à Cotonou et Madame **Marie-Christine MARCHAL** Chargée de Mobilité du Campus France, qui malgré leurs multiples occupations ont accepté de suivre la mise en œuvre de cette mobilité, sans oublier, Monsieur **Gérald BRUN**, Professeur des Universités, Attaché de la Coopération Scientifique et Universitaire de l'Ambassade de France près le Bénin à Cotonou.

J'adresse mes remerciements aux autres membres du conseil de **LERCA**, les Professeurs **Mohamed Mansourou SOUMANOU**, **Paul Fidèle TCHOBO**, **Léonce DOVONON** et **Alassane YOUSAO**.

Je dis un grand merci au prestigieux collège des Maîtres de Conférences, des Maîtres Assistants, Assistants et Docteurs du **LERCA** : **Pascal Cokou AGBANGNAN DOSSA**, **Magloire GBAGUIDI**, **Philippe SESSOU**, **Euloge ADJOU**, **Diane BOTHON**, **Annick BOSSOU**, **Sophie BOGNINO**, **Yaya KOUDORO**, **Irma NOUGBODE**, **Christian KONFO**, **Espérance MEDOATINSA**, **Virginie GBOHAIDA**, **Jospin DJOSSOU**, **Akibou OSSENI**, **Jules OSSOULANAN**, **Assou SIDOHOUNDE**, **Arétas TONOUHEWA**, **Mahoudro YOVO**, **Ludolphe DEDOME**, **Issiakou MOSSI**, **Théophile OLAYE**, ....

Je remercie les autres membres de l'Equipe Energie du **LERMaB** : **Maximilien GIBIER**, **Nada BARACKET**, **Mariam ABDO**, **Mohammad SADEGHISADEGHABAD**, ...

J'adresse mes sincères remerciements aux autres membres de l'Equipe 205 de l'IJL : **Claire HEROLD**, **Sébastien CAHEN**, **Phillipe LAGRANGE**, **Lucie SPEYER**, **Fabrice VALSAQUE**, **Loris RASPADO**, **Lucas MAGNIEZ**, ...

Je ne saurais oublier l'ensemble du personnel des laboratoires pour leur disponibilité et leur gentillesse. Enfin, je tiens à exprimer mon amitié sincère à l'ensemble des doctorants, des masters et des stagiaires avec lesquels j'ai eu le plaisir de partager ces années de thèse.





# Liste des tableaux

Tableau 1. 1 : Études antérieures sur l'adsorption des molécules en solution aqueuse .....	16
Tableau 1. 2 : Différents modèles utilisés pour l'adsorption des gaz (Durán-Valle, 2012) .....	25
Tableau 1. 3 : Modèles de cinétique et d'isotherme d'adsorption (Arami-Niya <i>et al.</i> , 2011; Al-Ghouti et Da'ana, 2020; Ouyang <i>et al.</i> , 2020; Sahu <i>et al.</i> , 2021) .....	36
Tableau 1. 4 : Commerce international du charbon actif en 2020 selon l'ITC (L'élémentarium, 2022) .....	39
Tableau 1. 5 : Propriétés physico-chimiques, superficielles et texturales des charbons actifs .....	41
Tableau 1. 6 : Compositions lignocellulosiques de résidus agricoles utilisés pour le charbon actif. ....	61
Tableau 2.1 : Période et lieu de récolte des coques de <i>Lophira lanceolata</i> .....	70
Tableau 2. 2 : Informations sur les molécules qui ont fait l'objet de cette étude .....	86
Tableau 2. 3 : Conditions des essais d'adsorption des polluants .....	87
Tableau 3.1 : Composition en biopolymère de la coque de <i>Lophira lanceolata</i> .....	98
Tableau 3.2 : Bilan quantitatif de l'étape du traitement à l'acide orthophosphorique lors de l'élaboration des charbons actifs .....	101
Tableau 3.3 : Rendement de charbons actifs élaborés à partir de déchets agricoles par activation à l'acide phosphorique.....	103
Tableau 3.4 : Paramètres caractéristiques des courbes de l'analyse thermique des différents échantillons .....	106
Tableau 3.5 : Quantification des différents composants du produit de l'activation/Pyrolyse. ....	107
Tableau 3.6 : Erreurs entre les valeurs de modélisation obtenues et les données expérimentales ..	111
Tableau 3.7 : Différentes fractions de conversion utilisées dans les méthodes isoconversionnelles pendant les procédés thermiques.....	114
Tableau 3.8 : Paramètres cinétiques de l'activation de la production des charbons actifs de coques de <i>Lophira lanceolata</i> aux différents taux d'imprégnation.....	116
Tableau 3.9 : Energies d'activation de l'élaboration des charbons actifs de coques de <i>Lophira lanceolata</i> aux différents taux d'imprégnation.....	117
Tableau 4. 1 : Paramètres physicochimiques des charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation à l'acide orthophosphorique .....	127
Tableau 4. 2 : Propriétés texturales des charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation .....	130
Tableau 4. 3 : Comparaison des propriétés de la texture des charbons actifs élaborés à partir de divers déchets agricoles par usage de l'acide phosphorique .....	130

Tableau 5. 1 : Constantes du modèle de Langmuir et les coefficients de corrélation des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	146
Tableau 5. 2 : Résumé des paramètres de la modélisation des isothermes de l'adsorption du bleu de méthylène sur divers matériaux adsorbants issus de la littérature.....	147
Tableau 5. 3 : Paramètres de la cinétique pseudo-second ordre de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation. ....	151
Tableau 5. 4 : Résumé des paramètres des modèles les mieux adaptés à la modélisation de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène divers matériaux adsorbants (Santoso et al., 2020; Misran et al., 2021; Tran et al., 2021). ....	152
Tableau 5. 5 : Paramètres thermodynamiques $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ et $\Delta S^\circ$ relatifs à l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs.....	156
Tableau 5. 6 : Constantes de l'approche de Freundlich et les coefficients de corrélation des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin pour l'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	161
Tableau 5. 7 : Résumé des paramètres de la modélisation des isothermes de l'adsorption du phénol divers matériaux adsorbants.....	162
Tableau 5. 8 : Paramètres de la cinétique pseudo-second ordre de l'adsorption du phénol par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation. ....	164
Tableau 5. 9 : Résumé des paramètres des modèles les mieux adaptés à la modélisation de la cinétique de l'adsorption du phénol divers matériaux adsorbants .....	165
Tableau 5. 10 : Paramètres thermodynamiques $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ et $\Delta S^\circ$ relatifs à l'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation. ....	168
Tableau 5. 11 : Constantes de l'approche de Freundlich et les coefficients de corrélation des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin pour l'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation .....	173
Tableau 5. 12 : Résumé des paramètres de la modélisation des isothermes de l'adsorption du rouge Congo sur divers matériaux adsorbants.....	174
Tableau 5. 13 : Paramètres de la cinétique pseudo-second ordre de l'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation. .	177
Tableau 5. 14 : Résumé des paramètres des modèles les mieux adaptés à la modélisation de la cinétique de l'adsorption du rouge Congo divers matériaux adsorbants.....	177

Tableau 5. 15 : Paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ , $\Delta H^\circ$ et $\Delta S^\circ$ ) relatifs à l'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs de <i>Lophira lanceolata</i> . .....	179
Tableau A. 1 : Méthodes de mesure et incertitudes.....	200
Tableau A. 2 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du bleu de méthylène à partir de différents modèles cinétiques par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	200
Tableau A. 3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation à partir de différents modèles cinétiques .....	201
Tableau A. 4 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs suivant les différentes approches cinétiques.....	202
Tableau A. 5 : Constantes des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin et leur coefficient de corrélation pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	203
Tableau A. 6 : Constantes des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin et leur coefficient de .	203
Tableau A. 7 : Constantes des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin et leur coefficient de .	203

# Liste des figures

Figure 1.1 : Places du charbon actif dans la filière de production d’eau potable (Morlay <i>et al.</i> , 2006)	13
Figure 1.2 : Différentes étapes de l’adsorption (Weber et Smith, 1987; Noll <i>et al.</i> , 1992). .....	18
Figure 1.3 : Classification des isothermes d’adsorption (I.U.P.A.C, 1985 ; Thommes <i>et al.</i> , 2015).....	20
Figure 1.4 : Classification des boucles d'hystérésis d’adsorption/désorption (IUPAC, 1985).....	23
Figure 1.5 : Classification des boucles d'hystérésis d’adsorption/désorption selon de Boer et Lippens (1964). .....	24
Figure 1.6 : Schéma d’un pore cylindrique ondulé (Jagiello et Jaroniec, 2018).....	29
Figure 1.7 : Différents types d’isothermes d’adsorption en solution aqueuse (Moreno-Castilla, 2004). .....	33
Figure 1.8 : Secteurs d’utilisation du charbon actif <i>dans le monde en 2020</i> (Source : Information Handling Services (IHS) Markit).....	40
Figure 1.9 : Représentation du modèle USB correspondant à la microstructure d’un charbon actif selon Oberlin (1984) et Stoeckli (1990). .....	42
Figure 1.10 : Représentation graphique de la structure de pores du charbon actif selon l’UICPA (a) et Marsh et Rodríguez-Reinoso (2006) (b) (Yahya <i>et al.</i> , 2018; Lewoyehu, 2021).....	43
Figure 1.11 : Principe de l'oxydation sur un charbon actif.....	44
Figure 1.12 : Structure des fonctions de surface acides sur le charbon actif (Boehm, 1994).....	45
Figure 1.13 : Structure des fonctions de surface à caractère basique (Leon et Radovic, 1994) .....	45
Figure 1. 14 : Représentation macroscopique des caractéristiques de la chimie de surface du charbon actif (Radovic <i>et al.</i> , 2000).....	46
Figure 1.15 : Monomères constitutifs de la lignine (Hemmati <i>et al.</i> , 2017; Wang <i>et al.</i> , 2022). .....	58
Figure 1.16 : Représentation schématique de la molécule de cellulose (Haldar et Purkait, 2020) .....	59
Figure 1.17 : Formules des sucres constituant les hémicelluloses (Wang <i>et al.</i> , 2017).....	60
Figure 1.18 : Quelques images de <i>Lophira lanceolata</i> prises lors de la collecte des échantillons.....	65
Figure 1.19 : Carte d’occurrence de <i>Lophira lanceolata</i> au Bénin (Nonviho, 2015). .....	66
Figure 2.1 : Processus d’élaboration du charbon actif de coques de <i>Lophira lanceolata</i> .....	72
Figure 2.2 : Photo de la thermobalance <i>Setsys Ev 1750 TGA – SETARAM</i> utilisée pour l’ATG sous air . .....	78
Figure 2.3 : Profils expérimentaux de l’analyse thermique sous Azote/Oxygène des charbons actifs. 79	
Figure 2. 4 : Température de dégagement des différents types de groupements fonctionnels de surface (Burg et Vix-Guterl, 2006 ; Figueiredo <i>et al.</i> , 1999). .....	80
Figure 2.5 : Photo du spectromètre de type <i>Perkin Elmer FT – IR/ NIR</i> utilisé.....	84
Figure 2.6 : Photo du dispositif utilisé lors de l’étude de la cinétique d’adsorption.....	88

Figure 2.7 : Photo de l'étuve munie d'un plateau d'agitation utilisée pour l'évaluation des isothermes d'adsorption. ....	89
Figure 2.8 : Photo du lecteur de plaque muni d'un PC pour l'analyse des solutions traitées. ....	90
Figures 3.1 : Diagrammes de Sankey du bilan de matière global de production des charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	100
Figure 3.2 : Rendements de l'étape d'activation/pyrolyse sur la production des charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation .....	102
Figures 3.3 : Courbes cinétiques du traitement thermique des coques de <i>Lophira lanceolata</i> imprégnées à l'acide orthophosphorique aux différents taux d'imprégnation.....	104
Figure 3.4 : Courbes ATG et dTG avec les fractions massiques normalisées et les températures caractéristiques recherchées pendant la pyrolyse de coques de <i>Lophira lanceolata</i> imprégnées à l'acide orthophosphorique. ....	106
Figure 3.5 : Comportement thermique de la tige de moutarde montrant les différents domaines de la décomposition de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine (Narnaware et Panwar, 2022)....	108
Figures 3.6 : Courbes de la masse normalisée et de la dTG expérimentales et modélisées en fonction du temps des coques de <i>Lophira lanceolata</i> imprégnées à différents taux d'imprégnation. ....	110
Figure 3.7 : Variation des paramètres massiques en fonction du ratio d'imprégnation et bilan qualitatif du processus global d'élaboration de charbons actifs de coque de <i>Lophira lanceolata</i> . ....	112
Figure 3.8 : Variation de l'énergie d'activation en fonction du facteur de conversion de l'étude cinétique de la pyrolyse de la tige de moutarde à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (Narnaware et Panwar, 2022).....	115
Figure 3.9 : Comparaison des valeurs d'énergie d'activation dans différentes conditions des Coquilles de pistaches (a) et des coquilles d'amandes (b) (White <i>et al.</i> , 2011). ....	120
Figure 4.1 : Courbes de l'analyse thermique des charbons actifs de coques de <i>Lophira lanceolata</i> aux différents taux d'imprégnation à l'acide orthophosphorique.....	126
Figure 4.2 : Diffractogrammes aux rayons X des charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	127
Figure 4.3 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote (N <sub>2</sub> ; 77K) des charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation. ....	128
Figure 4.4 : Isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ; 273K) des charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation. ....	128

Figure 4.5 : Distribution de la taille des pores obtenus par l'adsorption de l'azote (N <sub>2</sub> ; 77 K) et le dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> , 273 K) selon le modèle 2D-NLDFT des charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	131
Figure 4.6 : Spectres infrarouges des charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation .....	133
Figure 4.7 : Domaines de libération des principales fonctions oxygénées présentes sur les matériaux carbonés et gaz émis correspondants (Speyer, 2016). .....	134
Figure 4.8 : Courbes ATG/dTG et spectrogrammes de masse des charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	135
Figure 4.9 : Courbes de détermination du pH <sub>pzc</sub> des charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	137
Figure 5.1 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation pour une concentration initiale inférieures ou égale à 2 000mg.L <sup>-1</sup> (m = 50 mg, T = 20°C, V = 50 mL, t = 20 heures et w = 100 tours.min <sup>-1</sup> ). .....	141
Figure 5.2 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> et de différentes études rapportées par la littérature.....	142
Figure 5.3 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation aux concentrations initiales supérieures à 2 000mg.L <sup>-1</sup> (m = 50 mg, T = 20°C, V = 50 mL, t = 20 heures et w = 100 tours.min <sup>-1</sup> ). .....	143
Figure 5.4 : Modélisation par l'approche de Langmuir de l'isotherme de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	145
Figure 5.5 : Modélisation par l'approche de Freundlich de l'isotherme de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	145
Figure 5.6 : Modélisation par l'approche de Tempkin de l'isotherme de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	145
Figure 5.7 : Quantité maximale adsorbée du bleu de méthylène sur divers matériaux adsorbants de la littérature et des charbons actifs élaborés. ....	147
Figure 5.8 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation ( m = 50 mg, V = 100 mL, C <sub>0</sub> = 200 mg.L <sup>-1</sup> , T= 20 °C et w = 100 tours.min <sup>-1</sup> ). .....	149



Figures 5.9 : Courbes cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation .....	150
Figure 5.10 : (a) Représentation de l'équation de Van't Hoff et (b) quantité adsorbée en fonction de la température de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation, $C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ , $V = 50 \text{ mL}$ , $t = 20 \text{ heures}$ et $w = 100 \text{ tours.min}^{-1}$ .....	154
Figure 5.11 : Isothermes d'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation ( $m = 50 \text{ mg}$ , $V = 50 \text{ mL}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ $t = 20 \text{ heures}$ et $w = 100 \text{ tours.min}^{-1}$ ) .....	157
Figure 5.12 : Isothermes d'adsorption du phénol les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> et de différentes études rapportées par la littérature.....	158
Figure 5.13 : Modélisation par l'approche de Langmuir de l'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	160
Figure 5.14 : Modélisation par l'approche de Freundlich de l'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation. ....	160
Figure 5.15 : Modélisation par l'approche de Tempkin de l'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	160
Figure 5.16 : Quantité maximale adsorbée du phénol sur divers matériaux adsorbants de la littérature. ....	161
Figure 5.17 : Cinétique d'adsorption du phénol par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation ( $m = 50 \text{ mg}$ , $C_0 = 100 \text{ ppm}$ , $V = 100 \text{ mL}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ , $w = 100 \text{ tours.min}^{-1}$ ).....	163
Figure 5.18 : Courbes cinétiques d'adsorption du phénol par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation.....	164
Figure 5.19 : Courbes de la cinétique d'adsorption du phénol des travaux réalisés par Yan <i>et al.</i> (2020). ....	166
Figure 5.20 : (a) Représentation de l'équation de Van't Hoff et (b) quantité adsorbée en fonction de la température de l'adsorption du phénol par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation, $C_0 = 100\text{mg.L}^{-1}$ , $V = 50 \text{ mL}$ et $w = 100 \text{ tours.min}^{-1}$ . ....	167
Figure 5.21 : Isothermes d'adsorption du rouge Congo sur des charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation ( $m = 50 \text{ mg}$ , $V = 50 \text{ mL}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ , $t = 20 \text{ heures}$ et $w = 100 \text{ tours.min}^{-1}$ ) .....	169
Figure 5.22 : Isothermes d'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> et de différentes études rapportées par la littérature.....	170

Figure 5.23 : Modélisation par l'approche de Langmuir des isothermes d'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation. ....	172
Figure 5.24 : Modélisation par l'approche de Freundlich des isothermes d'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation. ....	172
Figure 5.25 : Modélisation par l'approche de Tempkin des isothermes d'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation. .	172
Figure 5.26 : Quantité maximale adsorbée du rouge Congo sur les charbons actifs élaborés et sur divers matériaux adsorbants de la littérature. ....	174
Figures 5.27 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation ( $m = 100 \text{ mg}$ , $C_0 = 200 \text{ ppm}$ , $V = 100 \text{ mL}$ , $T = 20^\circ\text{C}$ , $w = 100 \text{ tours.min}^{-1}$ ). ....	175
Figure 5. 28 : Courbes cinétiques d'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation .....	176
Figure 5. 29 : (a) Représentation de l'équation de Van't Hoff et (b) quantité adsorbée en fonction de la température de l'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs dérivés de coques de <i>Lophira lanceolata</i> pour différents taux d'imprégnation ( $C_0 = 100\text{mg.L}^{-1}$ , $V = 50 \text{ mL}$ , $t = 20 \text{ heures}$ et $w = 100 \text{ tours.min}^{-1}$ ). ....	178
Figure A. 1 : Macro-Thermobalance en position « chargement », « inertage » et « mesure » (de gauche à droite) .....	188
Figures A. 2 : Creuset posé sur la canne porte – échantillon en céramique équipé (a) et Boitier de contrôle d'un thermocouple (b). ....	189
Figure A. 3 : Vue du dessus du boitier de contrôle .....	189
Figure A. 4 : Procédure de réglage manuel de la consigne de température du réacteur .....	191
Figure A. 5 : Procédure pour le passage en mode attente de démarrage programme. ....	192
Figure A. 6 : Vérification de la stabilisation des températures des différents éléments .....	192
Figure A. 7 : Vue du bureau de l'ordinateur et de l'icône pour ouvrir le logiciel. ....	193
Figure A. 8 : Onglet « Test » de l'interface de pilotage (MacroATG) .....	193
Figure A. 9 : Onglet « Cycle » de l'interface de pilotage (MacroATG). ....	194
Figure A. 10 : Lancement d'essai .....	196
Figure A. 11 : Suivi en temps réel de l'essai (températures et masse) .....	197
Figure A. 12 : Thermobalance <i>NETZSCH STA 449 F3 Jupiter</i> . ....	198
Figure A. 13 : Schéma de la Thermobalance .....	199

Figure A. 14 : Données en entrée et en sortie de la thermobalance (en caractères droits : valeurs imposées ; en caractères italiques : valeurs mesurées)..... 199



# Annexes

<i>Annexe 1 : Protocole pour l'utilisation de la macroATG.....</i>	188
<i>Annexe 2 : Description et protocole pour l'utilisation de l'ATG.....</i>	198
<i>Annexe 3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des trois (03) micropolluants par les charbons actifs dérivés de coques de Lophira lanceolata.....</i>	200
<i>Annexe 4 : Constantes des isothermes d'adsorption des trois (03) micropolluants par les charbons actifs dérivés de coques de Lophira lanceolata.....</i>	202

# Table des matières

<b><i>Dédicaces</i></b> .....	iii
<b><i>Remerciements</i></b> .....	v
<b><i>Liste des tableaux</i></b> .....	xi
<b><i>Liste des figures</i></b> .....	xv
<b><i>Annexes</i></b> .....	xxiii
<b><i>Table des matières</i></b> .....	xxv
<b><i>Abréviations, sigles et acronymes</i></b> .....	xxxI
<b><i>Liste des publications, des communications et des modules de formations</i></b> .....	xxxv
<b><i>Introduction Générale</i></b> .....	1
<b><i>Chapitre 1 : Revue bibliographique</i></b> .....	7
1.1. Pollution de l'eau et biodisponibilité .....	8
1.1.1. Biodisponibilité de l'eau et ses sources de pollution.....	8
1.1.2. Micropolluants de l'eau .....	9
1.2. Méthodes de dépollution de l'eau .....	12
1.2.1. Méthodes générales de traitement de l'eau .....	12
1.2.2. Méthodes récentes de traitement de l'eau .....	13
1.2.3. Atouts de la technique d'adsorption .....	14
1.2.4. Polluants modèles des études de dépollution de l'eau .....	15
1.3. Phénomène d'adsorption sur un charbon actif .....	17
1.3.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption .....	17
1.3.2. Description du mécanisme d'adsorption .....	18
1.3.3. Cinétique d'adsorption .....	19
1.3.4. Modèles d'isothermes d'adsorption/désorption des composés gazeux.....	20
1.3.4.1. <i>Types d'isothermes d'adsorption</i> .....	20
1.3.4.2. <i>Classification des boucles d'hystérésis liées à la désorption</i> .....	22
1.3.4.3. <i>Interprétation des isothermes d'adsorption des gaz</i> .....	24
1.3.5. Approches mathématiques concernant la modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption des composés en phase liquide .....	30
1.3.5.1. Approches mathématiques de modélisation de la cinétique d'adsorption.....	31



1.3.5.2. <i>Approches mathématiques de la modélisation des isothermes d'adsorption</i> .....	32
1.3.5.3. <i>Synthèse d'approches théoriques de la modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption en milieu liquide.</i> .....	35
1.4. Charbons actifs .....	38
1.4.1. Généralités sur les charbons actifs .....	38
1.4.1.1. <i>Historique sur les charbons actifs</i> .....	38
1.4.1.2. <i>Domaines d'applications des charbons actifs</i> .....	39
1.4.2. Caractéristiques d'un charbon actif .....	40
1.4.2.1. <i>Morphologie et propriétés physiques des charbons actifs</i> .....	41
1.4.2.2. <i>Texture poreuse d'un charbon actif</i> .....	42
1.4.2.3. <i>Compositions et propriétés chimiques des charbons actifs</i> .....	43
1.4.3. Production des charbons actifs .....	47
1.4.3.1. <i>Différentes méthodes de production des charbons actifs</i> .....	47
1.4.3.2. <i>Effet des paramètres d'activation sur les caractéristiques des charbons actifs</i> .....	51
1.4.3.3. <i>Précurseurs des charbons actifs</i> .....	54
1.5. Biomasse végétale et valorisation .....	58
1.5.1. Composition chimique et orientation des usages .....	58
1.5.2. Composition pariétale de quelques précurseurs du charbon actif .....	60
1.5.3. Etat général de la production de coproduits agroforestiers .....	61
1.5.4. Effet des biopolymères sur les caractéristiques texturales des charbons actifs .....	63
1.5.5. <i>Lophira lanceolata</i> et coproduits .....	64
1.5.5.1. <i>Botanique, distribution et biodisponibilité</i> .....	64
1.5.7.2. <i>Usages de Lophira lanceolata</i> .....	66
1.5.7.3. <i>Coproduits et perspectives de valorisation</i> .....	67
<b>Chapitre 2 : Matériel et Méthodes expérimentales</b> .....	<b>69</b>
2.1. Choix du précurseur lignocellulosique .....	70
2.2. Détermination de la composition pariétale de la biomasse .....	70
2.2.1. Composés extractibles .....	70
2.2.2. Quantification de la lignine .....	70
2.2.3. Détermination de la teneur en holocellulose .....	71
2.2.4. Quantification de la cellulose .....	71

2.3.	Elaboration des charbons actifs par voie chimique à l'acide orthophosphorique.....	72
2.3.1.	Conditionnement et prétraitement du matériel végétal.....	72
2.3.2.	Imprégnation de la matière première à l'acide orthophosphorique.....	73
2.3.3.	Activation/pyrolyse des précurseurs. ....	73
2.3.4.	Lavage du charbon actif.....	73
2.3.5.	Etude de la cinétique d'activation/pyrolyse à la macro-ATG .....	74
2.4.	Caractérisation des charbons actifs .....	77
2.4.1.	Détermination du rendement massique.....	77
2.4.2.	Caractérisation des charbons actifs par diffraction des rayons X (DRX) .....	77
2.4.3.	Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	77
2.4.5.	Détermination des propriétés texturales.....	81
2.4.6.	Détermination de l'indice d'iode .....	82
2.4.7.	Chimie de surface des charbons actifs.....	83
2.4.8.	Détermination du pH au point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ).....	84
2.5.	Adsorption de micropolluants en milieu aqueux .....	85
2.5.1.	Processus de mesure des capacités d'adsorption.....	86
2.5.2.	<i>Approches mathématiques de modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption des composés en milieu liquide.....</i>	91
2.5.3.	Etude thermodynamique du phénomène d'adsorption des matériaux adsorbants .....	91
2.6.	Fonctions d'erreur utilisées dans la sélection des modèles appropriés .....	93
	<b>Résultats et Discussion .....</b>	<b>95</b>
	<b>Chapitre 3 : Composition pariétale du précurseur des charbons actifs et étude du procédé de l'élaboration.....</b>	<b>97</b>
3.1.	Composition pariétale du précurseur des charbons actifs .....	98
3.2.	Etude du procédé d'élaboration des charbons actifs de coques de <i>Lophira lanceolata</i> .....	98
3.2.1.	Bilan matière de la production des charbons actifs à partir de coques de <i>Lophira lanceolata</i> 98	
3.2.2.	Etude de la cinétique d'activation/pyrolyse de la production des charbons actifs de coques de <i>Lophira lanceolata</i> .....	104

3.2.2.1. Etude thermogravimétrique de la matière première imprégnée lors de l'élaboration des charbons actifs .....	104
3.2.2.2. Modélisation de la cinétique d'activation relative à la dégradation de la biomasse ..	109
3.2.2.3. Etude de la dégradation thermique des coques de <i>Lophira</i> et ses composants lors de la production des matériaux carbonés .....	111
<b>Chapitre 4 : Caractéristiques physicochimiques et texturales des matériaux carbonés élaborés</b>	<b>123</b>
4.1. Propriétés physicochimiques des charbons actifs.....	124
4.1.1. Analyse thermogravimétrique : détermination de la teneur en cendre, du taux de carbones fixes et de la quantité de matière volatile.....	124
4.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	127
4.2. Caractéristiques texturales des matériaux carbonés élaborés .....	128
4.2.1. Isothermes d'adsorption et de désorption du diazote à 77 K et du dioxyde de carbone ...	128
4.2.2. Propriétés texturales .....	129
4.2.3. Distribution de la taille des pores des charbons actifs .....	131
4.3. Chimie de surface des charbons actifs .....	131
4.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	131
4.3.2. Couplage de l'analyse thermogravimétrique à la spectrométrie de masse .....	133
4.3.3. pH du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) des charbons actifs .....	136
<b>Chapitre 5 : Essais d'adsorption de micropolluants sur les charbons actifs élaborés. ....</b>	<b>139</b>
5.1. Elimination du bleu de méthylène .....	140
5.1.1. Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène .....	140
5.1.2. Modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène.....	144
5.1.3. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène .....	148
5.1.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène .....	149
5.1.5. Influence de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène .....	153
5.2. Elimination du phénol par les charbons actifs .....	156
5.2.1. Isothermes d'adsorption du phénol .....	156
5.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol.....	159
5.2.3. Cinétique d'adsorption du phénol .....	163

5.2.4.	Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol.....	163
5.2.5.	Influence de la température sur l'adsorption du phénol .....	166
5.3.	Elimination du rouge Congo par les charbons actifs.....	168
5.3.1.	Isothermes d'adsorption du rouge Congo.....	168
5.3.2.	Modélisation des isothermes d'adsorption du rouge Congo .....	172
5.3.3.	Cinétique d'adsorption du rouge Congo.....	175
5.3.4.	Modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge Congo .....	175
5.3.5.	Influence de la température sur l'adsorption du rouge Congo .....	178
	<b>Conclusion Générale et Perspectives .....</b>	<b>181</b>
	<i>Annexe 1 : Protocole pour l'utilisation de la macroATG.....</i>	<i>188</i>
	<i>Annexe 2 : Description et protocole pour l'utilisation de l'ATG.....</i>	<i>198</i>
	<i>Annexe 3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des trois (03) micropolluants par les charbons actifs dérivés de coques de Lophira lanceolata.....</i>	<i>200</i>
	<i>Annexe 4 : Constantes des isothermes d'adsorption des trois (03) micropolluants par les charbons actifs dérivés de coques de Lophira lanceolata.....</i>	<i>202</i>
	<b>Références .....</b>	<b>204</b>
	<b>Résumé.....</b>	<b>249</b>
	<b>Abstract .....</b>	<b>251</b>

# ***Abréviations, sigles et acronymes***

HDR	: Habilitation à Diriger des Recherches
2D – NLDFT	: Two-dimensional non-local density functional theory;
APHA	: American Public Health Association ;
Å	: Angstrom ;
B.E.T	: Brunauer, Emmet et Teller ;
X <sub>p</sub>	: Ratio d'imprégnation à l'acide orthophosphorique ;
S	: Surface spécifique ;
S <sub>B.E.T</sub>	: Surface spécifique selon Brunauer, Emmet et Teller ;
V <sub>t</sub>	: Volume total ;
V <sub>μ</sub>	: Volume des micropores ;
V <sub>meso</sub>	: Volume des mésopores ;
w	: Diamètre des pores ;
D <sub>p</sub>	: Diamètre moyen des pores ;
pH	: Potentiel d'Hydrogène ;
pH <sub>zpc</sub>	: pH du point zéro de charge ;
IR-FT	: Infrarouge à transformée de Fourier ;
q <sub>e</sub>	: Quantité adsorbée à l'équilibre ;
q <sub>e,cal</sub>	: Quantité adsorbée à l'équilibre calculée ;
q <sub>e,exp</sub>	: Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale ;
q <sub>t</sub>	: Quantité adsorbée à l'instant t ;
q <sub>0</sub>	: Quantité adsorbée en monocouche ;
C <sub>e</sub>	: Concentration à l'équilibre ;
C	: Concentration à l'instant t ;
SSE	: Sum of Squared Errors
ARE	: Average Relative Error
C <sub>0</sub>	: Concentration initiale ;
K <sub>e</sub>	: Constante d'équilibre ;
P.E.D	: Pays en Développement
UICPA	: Union International de Chimie Pure et Appliquée ;
J.C	: Jésus – Christ ;
°C	: Degré Celsius ;
CA	: Charbon actif = Charbon activé = Carbone activé ;
CAs	: Charbons actifs ;
RSM	: Méthodologie de réponse de surface ;
PC	: Personal computer
UV	: Ultraviolet ;
USB	: Unité structurale de base ;
t	: Temps ;
t <sub>i</sub> ou t <sub>0</sub>	: Temps initial ;
t <sub>f</sub>	: Temps final ;

$r_1^2$	: Coefficient de détermination pour le modèle cinétique du pseudo-premier ordre ;
$r_2^2$	: Coefficient de détermination pour le modèle cinétique du pseudo-second ordre ;
$R^2$	: Coefficient de détermination ;
$P/P_0$	: Pression relative ;
$X_m$	: Capacité d'adsorption monocouche ;
m	: Masse ;
g	: Gramme ;
kg	: Kilogramme ;
$K_L$	: Constant de Langmuir ;
$R_L$	: Facteur de séparation ;
$P_0$	: Pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience ;
$V_m$	: Volume de gaz couvrant une surface d'une couche monomoléculaire de gaz ;
pK <sub>a</sub>	: Potentiel de la constante d'acidité ( $pK_a = -\log K_a$ ) ;
OMS	: Organisation Mondiale de la Santé ;
$N_A$	: Nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ) ;
BM	: Bleu de méthylène ;
M	: Masse molaire moléculaire ;
RC	: Rouge Congo ;
ODD	: Objectif de développement durable ;
ASTM	: American Society for Testing of Materials;
DFT	: Density functional theory ;
PSD	: Pore size distribution ;
$S_{ext}$	: Surface externe ou non microporeuse ;
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage ;
STP	: Standard temperature and pressure ;
TAPPI	: Technical Association of the Pulp and Paper Industry;
ATG	: Analyse thermogravimétrique ;
dTG	: Différentielle ou dérivée thermogravimétrique ;
C. I.	: <i>Colour Index</i> ;
T	: Température ;
CLL	: Coques de <i>Lophira lanceolata</i> ;
CA - CLL	: Charbon actif de coques de <i>Lophira lanceolata</i> ;
LOESS	: Locally estimated scat- terplot smoothing
ISO	: International Standardization Organization
FAO	: Food and Agriculture Organisation
mg	: Milligramme
J	: Joule
mol	: Mole
$k_F$	: Constante de Freundlich

n	: Facteur d'hétérogénéité de Freundlich
Pa	: Pascal
HK	: Horvath et Kawazoe
SDA	: Smoothed Density Approximation
LDA	: Local Density Approximation
BDDT	: Brunauer, Deming, Deming et Teller
DR	: Dubinin-Radushkevich
DA	: Dubinin-Astakhov
SM	: Spectrométrie de masse
SAIEUS	: Solving Adsorption Integral Equation Using Splines
L	: Litre
$v$	: Vitesse
DOM	: Domaines d'orientation moléculaires
PPTA	: Poly(p-phénylène téréphtalate)
HRTEM	: High Resolution Transmission Electron Microscopy
TCAC	: Taux de Croissance Annuel Composé
PPCP	: Pharmaceutical and personal care products
PFBC	: Pentafluorobenzoyl
DCO	: Demande Chimique en Oxygène
GES	: Gaz à Effet de Serre
XPS	: X-Ray photoelectron spectrometry
IHS	: Information Handling Services
ITC	: International Trade Centre
CR	Coats-Redfern
DEAM	Distributed Activation Energy Method
FWO	Friedman, Flynn-Wall-Ozawa
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose



## **Liste des publications, des communications et des modules de formations**

### Liste des publications

1. Elie Sogbochi, Pierre Girods, Guevara Nonviho, Sebastien Fontana, Yann Rogaume, Dominique C. K. Sohounhloué. Use of Carbonaceous Materials Derived from Co-products of *Lophira lanceolata* for Adsorption Tests of Congo Red Dye. *American Journal Physical Chemistry* 11 (4) (2022) 91–101. <https://doi.org/10.11648/j.ajpc.20221104.12>.
2. Elie Sogbochi, Guevara Nonviho, Pierre Girods, Sebastien Fontana, Yann Rogaume, Dominique C. K. Sohounhloué. Hydroxybenzene remediation from plastics industries wastewater's by activated carbon biomass obtained from *Lophira lanceolata* hull. *Journal of Chemical, Biological and physical sciences* 13 (1) (Nov. 2022 to Jan. 2023) 051-063. <https://doi.org/10.24214/jcbps.D.13.1.05163>.

### Formation suivie : accompagnement de la thèse et préparation à l'après-thèse

- ✓ AT1. SIMPPE 01 – Techniques de Caractérisation et d'Analyses ;
- ✓ AT1. SIMPPE 07 – Elaboration, synthèse et caractérisation de molécules/Particules (des médicaments aux matériaux) ;
- ✓ AT1. SIMPPÉ 05 - Plans d'expériences ;
- ✓ AT1. SLTC 07 - Maîtriser la dynamique des questionnements de la thèse
- ✓ AT3. MDD11 – Culture de l'intégrité scientifique ;
- ✓ AT2. MDD 11 – Trouver et organiser sa documentation.
- ✓ PA1. HN-HB – APRES LA THESE : Les candidatures auprès des instances de sélection ou validation auprès du SIOUX ;
- ✓ AT4.MDD 16 – Anglais : Speak English with Ease.
- ✓ PA 1.2 MDD 23 – Insertion professionnelle et technique de recherche d'emploi ;
- ✓ PA1.1 MDD 16 – Projet pédagogique tuteuré ;
- ✓ PA1.1 MDD 15 - Le numérique pour apprendre et enseigner ;
- ✓ PA1.3 MDD 31 - Doctoriales 4.0 édition 2021.
- ✓ AT2.MDD 58 - Développer des collaborations de recherches transdisciplinaires (projets liés à la durabilité)
- ✓ PA1. HN-FB - 'Après la thèse : les candidatures auprès des instances de sélection ou validation auprès du Sioux'
- ✓ AT2. MDD 51 - Défense, Sécurité et Cybersécurité des Territoires et des Entreprises.
- ✓ PA1.1 MDD 15 - Le numérique pour apprendre et enseigner (en ligne).

### Valorisation scientifique : Conférences

1. «**Journée doctorale virtuelle franco-allemande et transfrontalière “Biotechnologie / Sciences de la Vie»** SOGBOCHI E. Contribution à la valorisation des déchets lignocellulosiques issus des coques de *Lophira lanceolata* et de *Hibiscus sabdariffa*. **10 novembre 2020 (communication orale).**
2. «**21èmes Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM»**, SOGBOCHI E. Caractérisation texturale par différentes théories des charbons actifs obtenus par activation à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de coques de *Lophira lanceolata*, **Niamey – Niger, 10 – 13 Août 2021 (communication orale).**
3. «**Journée Scientifique de l'Ecole Doctorale SIMPPÉ 2020 'Les actions de l'ED SIMPPÉ dans la lutte contre le réchauffement climatique »** SOGBOCHI E. Contribution à la valorisation des déchets lignocellulosiques issus des exploitations agroforestières : cas des coques de *Lophira lanceolata* du Bénin **(affiche).**
4. **Rencontres Francophones de l'Adsorption/ Association Française de l'Adsorption / Champs-sur-Marne / Auditions libres (29 juin 2021 - 1 juillet 2021).**
5. «**Journée Scientifique de l'Ecole Doctorale SIMPPÉ 2019 'L'Économie Circulaire'** / 12 mars 2019.
6. **Rentrée de l'ED-SIMPPÉ 2019-2020/5 novembre 2019.**



# Introduction Générale

Dès le XVIII<sup>ème</sup> siècle, le métaphysicien français Georges Louis Leclerc, *Comte de Buffon*, énonçait l'idée d'une forte emprise de l'homme sur la nature. Aujourd'hui encore, les activités humaines induisent de nombreux dérèglements et autres dérives de l'environnement. Ceci fait dire au chimiste Néerlandais Paul Josef Crutzen que notre époque correspond à l'anthropocène. Cette tendance fait élever des voix pour la prise en compte de la soutenabilité dans les politiques publiques de gestion. La renouvelabilité s'est donc enflée au cœur de tous les projets sociétaux. L'eau n'échappe pas à cette fièvre et à l'horizon 2030, la cible 6.1 des Objectifs du Développement Durable (ODD) a visé l'âpre défi d'un accès universel et équitable à l'eau potable, à l'hygiène et à l'assainissement pour tous. Ce défi semble loin d'être gagné !

Près de 2 milliards de personnes n'ont toujours pas accès à l'eau potable et plus de la moitié de la population mondiale manque de services d'assainissement (OMS, 2015). Et pourtant, 80 % des eaux usées sont rejetées dans la nature sans aucune forme de remédiation (ONU, 2019). La situation en Afrique subsaharienne est encore plus alarmante. Dans ces contrées, seulement 25 % de la population globale ont accès à une eau potable de qualité et moins de 30 %, à des services d'assainissement essentiels.

Le Bénin est l'un de ces pays subsahariens qui a connu, ces dernières années, un fort taux d'utilisation de ses capacités industrielles avec d'énormes potentialités dans le domaine des minerais, de la pêche, du textile, de l'agriculture, etc. Cela conduit à l'augmentation de la pollution des ressources en eau et l'environnement par les colorants synthétiques, les intrants agricoles et les produits chimiques. Les activités domestiques et agricoles produisent des eaux usées contenant divers types de polluants chimiques comme biologiques. Les polluants retrouvés dans ces eaux sont très complexes et on en trouve une variété de par leur nature (organique ou inorganique), de par leur taille (matière en suspension ou micropolluants) et la spécificité qu'a un polluant qui le différencie d'un autre (les groupements fonctionnels par exemple). Ces eaux polluées, en plus de causer des maladies hydriques comme le choléra, provoquent une demande chimique en oxygène (DCO) élevée qui entraîne des effets cancérigènes et mutagènes sur les plantes, les êtres humains et la vie aquatique. Dans ce contexte, la disponibilité des ressources en eau de qualité et suffisante pour les activités agricoles, industrielles et domestiques est un enjeu qui interpelle les responsables à quelque niveau que ce soit, car elle est au cœur de toute activité socio-économique. Le recyclage des eaux de production pour le fonctionnement des unités est un objectif à atteindre pour tout pays qui aspire à un développement sain et durable. Le problème crucial est le choix de la

méthode et aussi des molécules à cibler dans les effluents pour être efficaces lors du traitement.

A cet effet, trois polluants modèles ont été utilisés dans la présente étude : le bleu de méthylène, le rouge Congo et le phénol. Le choix de ces polluants a été fait compte tenu de leur structure. Si le bleu de méthylène est un colorant cationique, le rouge Congo est anionique. Ces deux composés, de poids moléculaires élevés, sont souvent utilisés comme modèles dans les procédés d'adsorption des effluents industriels. Quant au phénol, c'est une substance mutagène, de taille réduite et précurseur de nombreux polluants. La disponibilité en eau potable est l'un des axes majeurs dans les programmes d'action des autorités politiques au Bénin ; pour y arriver, plusieurs méthodes de traitement des eaux visant à les dépolluer ou à les rendre potable sont à développer.

Les méthodes actuelles de traitement des eaux usées font appel à une combinaison de procédés physiques, chimiques et biologiques, et à des opérations visant à éliminer les particules insolubles et solubles des effluents. Certes, chaque procédé pris individuellement présente des avantages, mais aussi des inconvénients, la succession de différentes technologies vise donc à pallier les insuffisances des unes par les autres.

En parallèle à cette problématique de pollution de l'eau et de la non-disponibilité d'eau potable en quantité et en qualité, la gestion des déchets issus des exploitations agroforestières constitue un véritable défi.

En effet, la superficie totale de terre disponible pour l'agriculture, au Bénin, est 6 863 378 hectares dont 43,90 % sont exploitées et une couverture forestière estimée à 4 561 000 hectares soit 47 % du territoire (DGFRN, 2014; DSA, 2021). Toutes les superficies emblavées pour les activités agricoles et le taux de régression annuel d'au moins 1 % de sa couverture forestière génèrent une énorme quantité de sous-produits ligneux. Les efforts fournis pour une bonne gestion de ces coproduits sont très limités ce qui conduit à l'utilisation de techniques ou de voies d'élimination peu respectueuses vis-à-vis de l'environnement et pas rentables.

Au vu de ces problèmes et enjeux supra énoncés, la production des charbons actifs à partir des déchets agroforestiers pour le traitement des eaux semble être pertinente. Le Bénin dispose d'une gamme très riche et variée de matières premières pour la production des charbons actifs. Des dizaines de milliers de tonnes de sous-produits agricoles, par exemple, de la noix de coco, la noix de cajou, la noix de karité, le coton, l'arachide, l'ananas, le palmier à

huile, etc., sont rejetés par les agriculteurs. Les exploitants forestiers et les industries de transformations déversent aussi de très grandes quantités de déchets ligneux dans la nature. Parmi les différents gisements de déchets agroforestiers, les sous-produits issus des espèces oléagineuses semblent être facilement mobilisables. C'est le cas du *Lophira lanceolata*, dont les fruits sont utilisés pour produire de l'huile destinée à l'alimentation.

Les coques issues de l'exploitation de *Lophira lanceolata* représentent 33 % de la masse totale du fruit, elles sont très rigides. En tenant compte des proportions d'huiles végétales produites par kilogramme de graines, 280 litres de *Lophira lanceolata* pourraient générer une tonne de coques. Ces coques, qui sont difficilement biodégradables, sont jetées sur les voies pour accélérer leur décomposition par frottement ou même brûlées.

C'est dans cette perspective que les travaux de la présente thèse intitulée : « *Elaboration par voies thermochimiques de charbons actifs dérivés de coproduits de Lophira lanceolata : essais d'adsorption de micropolluants de l'eau* » sont réalisés. L'objectif principal de ce travail est de valoriser en charbons actifs les résidus lignocellulosiques issus de l'agroforesterie béninoise en vue de l'élimination par adsorption des micropolluants. De manière spécifique, il s'est agi de formuler des charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata* par voie thermochimique à l'acide orthophosphorique, de déterminer leurs propriétés physicochimiques, structurales et texturales, puis d'évaluer leur capacité d'adsorption des micropolluants en milieu aqueux. Plusieurs hypothèses sous-tendent cette étude, dont la principale est qu'il est possible d'élaborer des charbons actifs performants à partir des résidus lignocellulosiques locaux pour l'élimination des micropolluants. Pour ce faire :

- ✓ la pyrolyse précédée d'imprégnation à l'acide orthophosphorique donne des charbons actifs avec des caractéristiques texturales et chimiques comparables à celles des charbons actifs commerciaux ;
- ✓ le prétraitement à la soude permet d'obtenir des charbons actifs aux propriétés texturales optimales ;
- ✓ les polluants des eaux usées sont éliminés pour se conformer aux normes de potabilité et/ou de rejet.

Ce travail est reparti en cinq (05) chapitres. Le premier chapitre subdivisé en cinq (05) parties est consacré à la revue bibliographique. La première partie présente la problématique de la pollution de l'eau et les polluants responsables de leur contamination. Dans la seconde partie, des notions essentielles sur les procédés de traitement des eaux polluées, les atouts



de la technique d'adsorption et les molécules ciblées dans les procédés de traitement par adsorption sont développées. La troisième partie de ce chapitre décrit le phénomène d'adsorption. Les généralités, la cinétique et les modèles d'isothermes sur le phénomène d'adsorption ainsi que les différentes approches utilisées pour leurs interprétations. La quatrième partie aborde les connaissances antérieures sur les charbons actifs. Les généralités portant sur l'historique et les domaines d'application des charbons actifs, leurs caractéristiques morphologique, structurale, texturale et leur chimie de surface y sont exposées. Les différentes méthodes d'élaboration des charbons actifs ainsi que leurs effets sur les différentes propriétés de ces derniers sont aussi développées. La cinquième et dernière partie est consacrée à la description des propriétés de la biomasse lignocellulosique et à l'état général de la production de sous-produits agroforestiers. Le *Lophira lanceolata*, le matériel végétal traité dans cette étude a été présenté, de même que son usage et les sous-produits qu'il génère avec les perspectives de valorisation.

Le deuxième chapitre traite du matériel d'étude et de la méthodologie expérimentale. Il présente le choix du précurseur lignocellulosique ainsi que le protocole expérimental de la détermination de sa composition pariétale. Le processus d'élaboration des charbons actifs, la cinétique et les approches de la modélisation d'activation/pyrolyse y sont décrits. Il présente l'ensemble des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des charbons actifs et les essais d'adsorption. Les approches de l'étude de la cinétique, des isothermes et de la thermodynamique du phénomène d'adsorption sont présentées.

Les trois autres chapitres présentent les résultats obtenus et leur discussion. Le troisième chapitre expose les résultats portant sur la composition pariétale du précurseur et sur l'étude du procédé d'élaboration des charbons actifs. Les résultats sur le bilan de matière et la modélisation de la cinétique d'activation/pyrolyse à partir de coques de *Lophira lanceolata* sont présentés. Le quatrième chapitre est consacré aux résultats des caractéristiques physicochimiques, texturales et la chimie de surface des charbons actifs. Le dernier chapitre discute les résultats des travaux sur les essais d'adsorption du bleu de méthylène, du Phénol et du rouge Congo par les matériaux adsorbants élaborés. Ce travail s'achève par une conclusion générale assortie de quelques perspectives.



## **Chapitre 1 : Revue bibliographique**

La thèse s'articule autour de l'élaboration de charbon actif à partir de coque de *Lophira lanceolata* pour le traitement des eaux usées. Il convient d'aborder, en premier, le sujet de la pollution des eaux et les polluants responsables ainsi que les différentes techniques de dépollution des eaux usées en deuxième partie. La troisième partie de ce chapitre est consacrée à la description du phénomène d'adsorption. Les aspects relatifs à la cinétique et à l'isotherme y sont abordés.

Les charbons actifs en décrivant quelques généralités sur ces derniers, leurs différentes caractéristiques qu'elles soient morphologiques, structurales et relatives à leurs performances, les précurseurs et les différentes méthodes d'élaborations y sont exposés. Les effets des différentes méthodes d'élaboration sur les caractéristiques des charbons actifs sont ensuite développés. La biomasse et le matériel végétal ayant fait l'objet de cette étude sont retracés dans la dernière partie du présent chapitre.

## **1.1. Pollution de l'eau et biodisponibilité**

### **1.1.1. Biodisponibilité de l'eau et ses sources de pollution**

Les réserves d'eaux naturelles constituées des eaux souterraines et de surface sont réparties sur l'ensemble du globe de façon très disparates. Selon les Nations – Unies, avec le *World Water Council*, le Bénin dispose de ressources renouvelables (eaux souterraines et de surface) inférieures à 1 700 m<sup>3</sup> par habitant et par année, ce qui le classe parmi les Etats en « *stress hydrique* » (ONU-Eau, 2016). La disponibilité de l'eau en quantité et en qualité est donc devenue une priorité pour les autorités qui vont devoir traiter les eaux naturelles et usées pour lutter contre la pollution environnementale et aussi offrir de l'eau potable aux populations. Les usages de l'eau dans les activités domestiques, agricoles ou industrielles constituent les principales causes de contamination par des déchets indésirables, voire toxiques qui font classer les sources de leur pollution en plusieurs catégories.

- ✓ Les sources urbaines sont les eaux résiduaires principalement domestiques ou eaux usées générées par la population. Ces eaux sont chargées de déchets ménagers (produits corporels et de cuisines) et aussi de produits pharmaceutiques inappropriés (antibiotiques, antidépresseurs, anti-inflammatoires non stéroïdiens, régulateurs lipidiques, bêtabloquants, diurétiques, antidiabétiques, antiépileptiques, hormones, etc.) (Jjagwe *et al.*, 2021).

- ✓ Les sources industrielles sont constituées des rejets contaminé par un polluant qui provient des industries agroalimentaires, des papeteries, des tanneries, des industries textiles, *etc.*
- ✓ Les sources agricoles sont dues à l'utilisation d'engrais chimiques et de pesticides qui finissent par s'infiltrer dans les eaux souterraines ou s'écouler dans les masses d'eau de surface (An *et al.*, 2021; Kumar *et al.*, 2021; Shah et Parveen, 2021). L'usage des intrants et des fumiers en agriculture est la principale cause de pollution des eaux de surface. Les eaux souterraines sont polluées principalement par les nitrates provenant des intrants agricoles (Wato et Amare, 2020). Enfin, les sources microbiologiques sont issues des failles des réseaux d'assainissement et de transport d'eau potable qui relie les habitations. Ces eaux sont contaminées par des coliformes totaux, *E. coli*, *K. pneumoniae* et *P. aeruginosa* ; qui peuvent engendrer des maladies et des épidémies (Chowdhury *et al.*, 2014).

Au Bénin, l'agriculture et les ménages constituent les principales sources de pollution de l'eau en raison des résidus d'intrants et des déchets ménagers. Mais, la source industrielle est non moins négligeable à cause de l'absence de stations d'épuration de ses effluents avant le rejet. La diversité des sources de contamination des eaux rend ainsi la nature des polluants très variée.

### **1.1.2. Micropolluants de l'eau**

Les polluants des eaux sont généralement classés en deux catégories, les polluants organiques et inorganiques. Les effets de ces substances sont très néfastes sur la vie des populations, certaines sont cancérigènes, mutagènes, reprotoxiques, *etc.* Les composés phénoliques, les hydrocarbures, les colorants, les détergents et les pesticides, sont de loin, la première cause de pollution des ressources en eau.

Le phénol et ses dérivés confèrent un goût et une odeur désagréables à l'eau potable à des concentrations élevées. Le phénol et ses dérivés sont très présents dans les effluents industriels (Sun *et al.*, 2019; Yan *et al.*, 2021). Ils sont essentiellement rejetés par les industries de la pétrochimie, des plastiques, des insecticides, des cuirs, des résines, *etc* (Hejazi *et al.*, 2019).

Les colorants provenant principalement de l'industrie possèdent des chromophores qui sont des groupements chimiques responsables de la couleur et des groupements auxochromes qui leur permettent de se fixer (Salleh *et al.*, 2011). Leur classification est constituée de l'index des couleurs (en anglais *colour index* noté *C.I.*). Il a été mis au point par la « *Society of Dyers and Colorists* » et par l'« *American Association of Textile Chemists and Colorists* ». Dans ce système, chaque colorant commercial est classé selon son nom générique. On distingue les colorants azoïques, les colorants anthraquinoniques, les colorants polyméthiniques, les colorants cationiques, les colorants anioniques, les colorants à complexe métallique et les colorants réactifs (Bushra *et al.*, 2021). Par exemple, le bleu de méthylène est un colorant commun principalement utilisé par les industries du textile, du papier, du caoutchouc, des plastiques, du cuir, des cosmétiques, des produits pharmaceutiques et alimentaires. Le rouge Congo, quant à lui, présente une forte persistance dans l'environnement et une grande solubilité dans l'eau. La découverte du rouge Congo en 1884 est une étape importante dans l'histoire du développement des teintures (Liu *et al.*, 2019). Il se métabolise et se transforme en benzidine, une amine aromatique fortement cancérigène.

Les effluents déversés par les industries contiennent environ 10 000 colorants et pigments commerciaux différents et plus de 70 000 tonnes de colorants synthétiques sont produites chaque année dans le monde (Mohammed *et al.*, 2014). Selon les estimations, 10 à 15 % de colorants sont perdus dans les effluents au cours des processus de teinture (Swan et Zaini, 2019). Ils créent d'énormes problèmes, tels que, la diminution de la pénétration de la lumière et de la photosynthèse, ainsi que la dégradation de l'aspect esthétique des eaux (Mouzdahir *et al.*, 2010; Saha *et al.*, 2012). Plusieurs colorants peuvent provoquer des dermatites allergiques, des irritations cutanées, des dysfonctionnements des reins, du foie, du cerveau, du système reproducteur et du système nerveux central (Khan *et al.*, 2011).

De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, et l'industrie chimique utilisent des cations métalliques d'où la possibilité de leur rejet dans l'environnement. La présence dans les eaux des cations de métaux lourds (arsenic, césium, cadmium, mercure, plomb, chrome, *etc.*) et d'autres espèces chimiques minérales tels que les ions fluorures, ions nitrates, ions phosphates, *etc.*) à des teneurs élevées est devenue aussi une préoccupation majeure pour le milieu scientifique compte tenu de leurs effets toxiques (Sancey *et al.*, 2011).

Les efforts constants des autorités pour la protection de l'environnement amènent à l'introduction de normes de plus en plus strictes sur ces rejets. Ces normes de rejet restent très variables, puisque les paramètres de pollution sont spécifiques à une industrie et aussi à un pays. Les exigences liées aux hydrocarbures, métaux lourds, ions fluorures, ions cyanures et composés phénoliques, par exemple, varient suivant la technique de quantification et le pays.

Elles tiennent souvent compte des sensibilités des méthodes de dosage et des possibilités des techniques de traitement. En tenant compte des critères, tels que :

- ✓ les concentrations limites dans l'effluent avant le rejet ;
- ✓ l'exigence de la quantité maximale à rejeter par jour ou par produit ;
- ✓ la moyenne à ne pas dépasser par mois est aussi prise en compte.

Par exemple, la norme internationale *ISO 8 165* indique que la chromatographie en phase gazeuse et dérivatisation à l'aide de chlorure de pentafluorobenzoyl (PFBC) est la méthode de quantification des composés phénoliques et applicable aux concentrations supérieures ou égales à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Cette méthode fournit des informations jusqu'aux valeurs inférieures à la limitation des méthodes par extraction. En Chine, la norme de rejet des eaux usées stipule que la concentration des dérivés d'aniline, qui contiennent le bleu de méthylène et le rouge Congo, ne doit pas excéder  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  (Liu *et al.*, 2019). En raison de la toxicité de ces substances pour l'écologie, elles ont été incluses dans la "*Liste noire des polluants environnementaux prioritaires de la Chine*". Aux États-Unis, bien qu'ils figurent dans la liste des 27 000 colorants publiée par la 4<sup>ème</sup> édition du *Colour Index* aux États-Unis, leur élimination est actuellement considérée comme non prioritaire. L'Union Européenne classe la plupart des colorants dans la catégorie des composés 2C, dérivés phényléthylamines, dont la limite de rejet dans les effluents est très basse, mais nécessitent une surveillance continue (Tracy *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2019). Le phénol et ses dérivés confèrent un goût et une odeur désagréables à l'eau potable à des concentrations même jugées très faibles et le seuil admissible dans les effluents industriels est fixé à  $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$  par l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (US EPA) et l'Union européenne (Girish et Ramachandra, 2014).

## 1.2. Méthodes de dépollution de l'eau

Le traitement d'une eau naturelle ou de process est d'une importance primordiale pour éviter les maladies hydriques et leurs effets négatifs sur l'écologie. Les difficultés rencontrées dans la filière de traitement des eaux n'épargnent aucun pays quel que soit son niveau de revenu. Ce qui entraîne l'emploi des méthodes conventionnelles et celles développées, il y a peu de temps, dans le secteur.

Parmi ces méthodes, une attention particulière est mise sur la technique d'adsorption, très prisée, en raison, de ces nombreux atouts et son caractère sélectif par rapport à certaines molécules. Ce processus s'est révélé également très performant lors du traitement d'une substance contenant d'impuretés en milieu liquide comme gazeux.

### 1.2.1. Méthodes générales de traitement de l'eau

Pour traiter les effluents, plusieurs méthodes de dépollution sont développées. On peut citer : les méthodes chimique (oxydation classique, oxydation avancée, procédés électrochimique et photochimique, *etc.*), physique (décantation, filtration, électrolyse, *etc.*) et physicochimique (techniques membranaires, change d'ions, osmose inverse, coagulation – floculation, *etc.*) (Villegas *et al.*, 2016; Bhattacharjee *et al.*, 2020; Dehmani *et al.*, 2021). Bien que la plupart de ces méthodes soient très rapides, elles se sont avérées très onéreuses et peu efficace compte tenu des normes exigées et d'équipement sophistiqué requis. Ces procédés induisent des coûts prohibitifs liés aussi bien à leur réalisation qu'à leur maintenance, ce qui les rend inaccessibles pour les pays à revenus limités. Elles sont, d'une part, efficaces contre certaines molécules et pas sur d'autres et, d'autre part, elles chargent le milieu naturel avec des polluants des fois plus toxiques (Crini et Lichtfouse, 2019).

D'autres difficultés sont aussi liées à l'usage des méthodes sus-énoncées pour l'élimination des colorants. A titre illustratif, l'osmose inverse génère des tartres qui réduisent l'efficacité de la technique et dégradent les membranes, l'électrochimie induit des coûts d'électricité élevés, les procédés d'oxydation avancés (POA) créent des sous-produits de dégradation qui peuvent être nocifs, *etc.*

Les procédés biologiques, quant à eux, sont plus efficaces et moins coûteux. Les méthodes biologiques (aussi bien aérobies qu'anaérobies) prennent du temps, elles sont aussi limités par l'utilisation des microorganismes tels que les champignons, les algues, les actinomycètes, les levures, *etc.*, de cycle de croissance très long, difficiles à manipuler et de

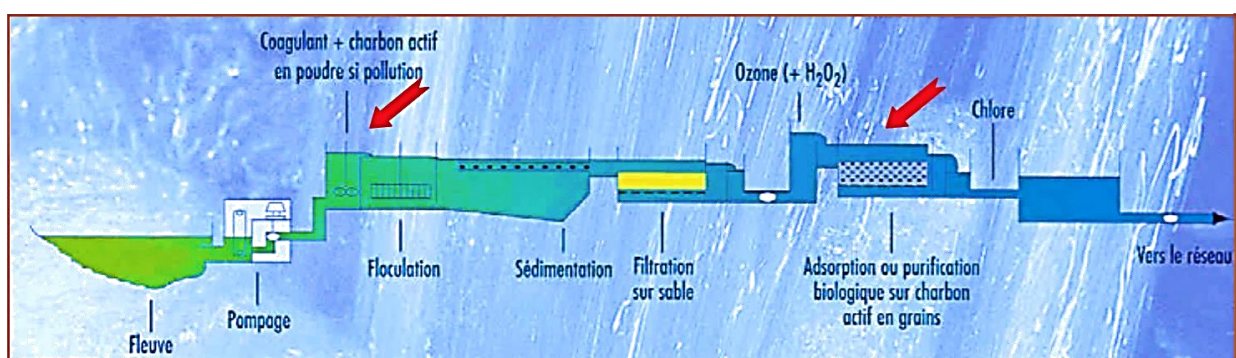


dégradation extracellulaire qui rejette directement dans le milieu des produits qui peuvent être très toxiques (dos Santos *et al.*, 2007).

### 1.2.2. Méthodes récentes de traitement de l'eau

Il faut noter que ces dernières décennies ont connu le développement de nouveaux procédés de traitement. On peut citer : l'oxydation par l'air, l'oxydation et la désinfection par l'ozone, la désinfection par ultraviolets, l'ultrafiltration, l'électrodialyse, la dénitrification chimique, le traitement microbiologique, *etc.*

En fait dans les processus de traitement de l'eau, les options les plus appliquées sont constituées d'une succession de plusieurs techniques. On y retrouve les méthodes physiques (la décantation et/ou la filtration), biologiques, chimiques (oxydation) et physicochimiques (coagulation – floculation et/ou adsorption) (Crini et Lichtfouse, 2019). Ces filières de traitement de l'eau reposent sur le principe d'une station d'épuration dont le fonctionnement est basé sur une succession de plusieurs procédés de purification dont deux d'entre eux utilisent la technique d'adsorption par des charbons actifs. En tête de station le charbon actif est plutôt méso et macroporeux, sa texture particulière permet la stabilisation d'un lit bactérien destiné à éliminer la matière organique. Si l'eau à traiter est chargée de pesticides et/ou de cations de métaux lourds alors l'utilisation de charbons actifs méso et microporeux est le plus souvent proposé en fin de filière. La Figure 1.1 présente le schéma de fonctionnement le plus souvent proposé dans la filière de production de l'eau potable.



**Figure 1.1** : Places du charbon actif dans la filière de production d'eau potable (Morlay *et al.*, 2006)

Quelques fois la matière organique peut être éliminée de manière naturelle dans une cavité de types roselières (Rahim *et al.*, 2022 ; Kowal *et al.*, 2021 ; Al-Ajalín *et al.*, 2020 ; Gustavsson et Engwall, 2012). Les micro-organismes et les plantes agissent en synergie, et la

population de micro-organismes est plus élevée dans la zone racinaire de la plante que dans le sol seul.

Une utilisation récente du charbon actif concerne la qualité de l'eau de boisson chez le particulier dans le but d'éliminer le chlore résiduel, les composés responsables de goûts et odeurs, les pesticides et autres micropolluants organiques ou inorganiques (Chesnais et Pergrale, 2003). Ainsi, ces filtres domestiques peuvent être placés (Morlay *et al.*, 2006):

- ✓ au « point d'utilisation » : carafe filtrante ou cartouche à placer sur le robinet ;
- ✓ au « point d'entrée » de l'habitation : systèmes installés ;
- ✓ sur la canalisation d'arrivée de l'eau.

Plusieurs facteurs militent pour le traitement des eaux usées par adsorption sur le charbon actif et lui donnent un avantage sur les autres procédés.

### 1.2.3. Atouts de la technique d'adsorption

La technique d'adsorption en tant que méthode de traitement représente une alternative plus avantageuse. Elle est vue comme un procédé plus efficace, simple, de grande flexibilité opérationnelle et de coûts financiers accessibles. De plus, elle évite les inconvénients des autres procédés cités plus haut, rapide et facile à optimiser. Elle offre une possibilité de régénération en permettant la récupération de l'adsorbant et de l'adsorbat. L'obtention des matériaux adsorbants bon marché reste au cœur des défis à relever pour l'emploi de cette technique.

Parmi les adsorbants conventionnels et émergents utilisés, les cinq principaux sont les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées (Combéré *et al.*, 2017). À ceux-ci s'ajoutent les nouveaux matériaux, tels que les réseaux métallo-organiques ou metal – organics frameworks (MOFs), les covalents organics frameworks (COFs), les matériaux composites, *etc.* (Adebayo *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2020; Fu *et al.*, 2021; Gan *et al.*, 2021; Peh *et al.*, 2022).

Mais, les charbons actifs restent les principaux adsorbants les plus utilisés. Ils sont des matériaux essentiellement carbonés présentant une très grande porosité ainsi que des surfaces internes et externes très développées. Des études antérieures ont montré que l'efficacité de l'adsorption dépend non seulement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé, mais aussi de celles de la molécule contenue en impureté et dans une moindre mesure du milieu porteur (Dabrowski *et al.*, 2005). L'efficacité de cette technique est donc étroitement

liée à la capacité de l'adsorbant à retenir les molécules du polluant. Ainsi, une très grande disparité s'observe pour la fixation des molécules de différente nature et les traitements en milieu synthétique au laboratoire avec de l'eau distillée et le réel avec une matrice plus complexe. La durée de vie de l'adsorbant représente un facteur très important et économiquement rentable afin de procéder à une désorption au lieu de faire une nouvelle élaboration qui revient plus cher. A ces facteurs s'ajoutent plusieurs autres, surtout à l'échelle du laboratoire, qui sont étudiés afin de rendre le processus plus efficace. Par exemple, les effets du pH de la solution, de la concentration initiale de l'adsorbant, de la dose de l'adsorbant et de la température du milieu réactionnel sont les plus évalués.

#### **1.2.4. Polluants modèles des études de dépollution de l'eau**

Plusieurs molécules ont fait l'objet des études de recherche pour le traitement de l'eau par adsorption. L'objectif principal est souvent de tester l'efficacité des matériaux adsorbants avec des molécules références ou tenter de résoudre un problème environnemental dû à la présence de certains polluants jugés dangereux. Le Tableau 1.1 présente ces molécules avec les adsorbants utilisés pour leur fixation dans l'eau.

De ce tableau, on note clairement que le charbon actif reste l'adsorbant le plus utilisé. Des travaux de recherche sur les charbons actifs sont encore très récents, ce qui confirme son utilité pour relever des défis présents comme à venir.

**Tableau 1. 1** : Études antérieures sur l'adsorption des molécules en solution aqueuse

Polluant	Adsorbants	Références
Bleu de méthylène	Charbon actif, biomasse, argile, schistes bitumineux et Kaolinite.	(Ghosh et Bhattacharyya, 2002 ; Altenor <i>et al.</i> , 2009; Hameed et Ahmad, 2009; Ayach <i>et al.</i> , 2017; Han <i>et al.</i> , 2020; Jawad et Saud, 2020; Somsesta <i>et al.</i> , 2020; Liu <i>et al.</i> , 2021; Tran <i>et al.</i> , 2021)
Colorant réactif noir 5	Biomasse	(Felista <i>et al.</i> , 2020)
Bleu acide 193	Benzyltriméthylammonium-bentonite	(Özcan <i>et al.</i> , 2005)
Astrazon Bleu FGRL	Charbon actif	(Karagozoglu <i>et al.</i> , 2007)
Phénol	Charbon actif, nanofibres, zéolites et argile.	(Beker <i>et al.</i> , 2010; Zhang <i>et al.</i> , 2016; Li <i>et al.</i> , 2018; Saleh <i>et al.</i> , 2018; Hejazi <i>et al.</i> , 2019; Jiang <i>et al.</i> , 2020; Karamipour <i>et al.</i> , 2020; Dehmani <i>et al.</i> , 2021)
Trichlorophénol	Charbon actif et Zéolites	(Hameed <i>et al.</i> , 2008; Jiang <i>et al.</i> , 2020)
Résorcinol	Charbon actif	(Sun <i>et al.</i> , 2019)
Rouge Congo	Charbon actif, aérogel de carbone magnétique dopé à l'azote, polyacroleine, kaolinite et zéolites	(Shaban <i>et al.</i> , 2018; Lafi <i>et al.</i> , 2019a; Ma <i>et al.</i> , 2020a, 2020b; Nodehi <i>et al.</i> , 2020a, 2020b; Tang <i>et al.</i> , 2020; Li <i>et al.</i> , 2021; Zhai <i>et al.</i> , 2021)
Vert malachite	Charbon actif et Nanoparticules ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(Qu <i>et al.</i> , 2019; Dehbi <i>et al.</i> , 2020; Ahmad <i>et al.</i> , 2021)
Chrome (VI)	Charbon actif, Nanofibres, alginate de sodium fonctionnalisé MXene/PEI	(Jing <i>et al.</i> , 2011; Karamipour <i>et al.</i> , 2020; Feng <i>et al.</i> , 2021)
Nickel (II)	Charbon actif et Nanofibres revêtues de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(Krishnan <i>et al.</i> , 2011; Karamipour <i>et al.</i> , 2020)
Ion zinc	Charbon actif	(Sakhiya <i>et al.</i> , 2021)
Ion Césium	Charbon actif et zéolites	(Khandaker <i>et al.</i> , 2020; Seo et Hwang, 2021)
Ions de plomb (II)	Charbon actif	(Brudey <i>et al.</i> , 2016; Alghamdi <i>et al.</i> , 2019; Kavand <i>et al.</i> , 2020)
Ions fluorures	Charbon actif et Os calcinés	(Ndong <i>et al.</i> , 2009; Araga <i>et al.</i> , 2017)
Ions phosphates	Charbon actif et chitosane	(Khalil <i>et al.</i> , 2017; Eltaweil <i>et al.</i> , 2021)
Triclosan	Charbon actif et zéolites	(Mohd Khori <i>et al.</i> , 2018; Jiang <i>et al.</i> , 2020)
Ions cuivre II	Charbon actif	(Dastgheib et Rockstraw, 2001)
Acide humique	Charbon actif et Pierre naturelle de Maifan	(Yang <i>et al.</i> , 2020; Chen <i>et al.</i> , 2022)
Acide acétique	Charbon actif	(Gouli <i>et al.</i> , 2008)
Acide benzoïque	Charbon actif	(Gouli <i>et al.</i> , 2008)
Pesticides	Charbon actif	(Wang <i>et al.</i> , 2020)

Le phénomène de l'adsorption sera plus détaillé dans le mémoire, puisqu'il permet de déterminer des grandeurs qui caractérisent les matériaux adsorbants. Les généralités, les approches cinétiques et l'étude des isothermes d'adsorption ainsi que leur interprétation par des modèles conduisant à l'obtention de ces propriétés physiques (surface spécifique, volumes poreux et distribution de la taille des pores, *etc.*) constituent les points essentiels de cette sous-partie.

### **1.3. Phénomène d'adsorption sur un charbon actif**

L'adsorption est une technique très prisée pour le traitement et la purification des milieux liquides ou gazeux contaminés. Elle est aussi très intéressante lorsqu'on étudie son phénomène. Par sa cinétique et la construction de son isotherme, diverses approches sont utilisées pour déterminer le mécanisme de la réaction, les propriétés surtout texturales du matériau adsorbant. Il est donc utile de relater les généralités sur ce phénomène et les différentes approches cinétiques et isothermiques avec les informations tirées de celles-ci.

#### **1.3.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption**

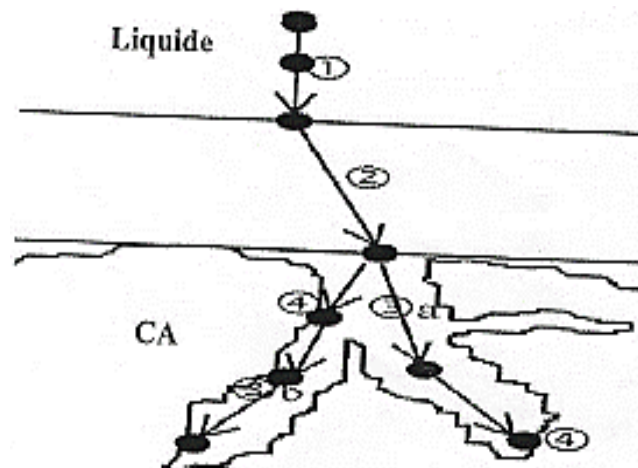
L'adsorption est un phénomène physicochimique défini comme un processus de partage de molécules entre la phase liquide ou gazeuse et un support solide appelé *adsorbant*. Kayser (1881) a utilisé pour la première fois cette terminologie pour décrire le transfert de molécules d'un effluent à une surface solide. Les interactions adsorbant/adsorbats sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faible et réversible, on parle de physisorption, par opposition à la chimisorption qui est un phénomène généralement irréversible qui fixe en établissant une liaison covalente entre l'adsorbat et l'adsorbant.

L'adsorption physique ou physisorption est un processus au cours duquel les forces d'interaction mises en jeu sont des forces de Van der Waals (forces de London, forces de Debye et forces de Keesom) de faible énergie. Lorsque l'adsorption est effectuée en phase gazeuse, il est utile de considérer deux types d'approches : le phénomène d'adsorption d'un gaz pur (l'azote, le dioxyde de carbone, le krypton, le benzène, ...) sur un substrat poreux qui permet de construire des courbes isothermes dont la modélisation conduit à la détermination des paramètres texturaux. En plus, du point de vue plus applicatif, le phénomène de physisorption se révèle intéressant aussi lorsqu'il s'agit de piéger une impureté gazeuse (composés organiques volatiles COV) présente dans un effluent gazeux.

La performance du phénomène d'adsorption est évaluée en réalisant une étude cinétique et en traçant les isothermes d'adsorption d'une espèce donnée. En effet, la cinétique permet de décrire les vitesses des réactions et de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre au cours de cette dernière alors que l'isotherme indique la capacité d'adsorption de l'adsorbant en fonction de la quantité d'adsorbat à l'équilibre.

### 1.3.2. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. La Figure 1.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Le mécanisme d'adsorption compte quatre étapes.



**Figure 1.2** : Différentes étapes de l'adsorption (Weber et Smith, 1987; Noll *et al.*, 1992).

Ces quatre étapes sont :

*Etape 1* : le transport de la molécule présente dans la phase gazeuse ou liquide jusqu'à l'interface adsorbant/solution (la couche limite), c'est la *diffusion extragranulaire* ;

*Etape 2* : le transport de l'espèce dans la couche limite située à proximité du substrat, c'est la *diffusion externe* ;

*Etape 3* : la diffusion de la molécule à l'intérieur des pores, c'est la *diffusion interne ou poreuse* ;

*Etape 4* : l'adsorption de la molécule à la surface interne de l'adsorbant par l'intermédiaire d'interactions physicochimiques.

### 1.3.3. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet d'avoir les prévisions quantitatives utiles sur la performance du procédé en fonction du temps. Sa maîtrise devient de plus en plus importante sur l'utilisation de cycles rapides des procédés industriels d'adsorption. Elle consiste à déterminer la quantité de l'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction du temps. Ce qui permet de connaître la différence entre la concentration initiale du soluté et sa concentration à un instant ou à l'équilibre. Son processus global est décrit par plusieurs approches mathématiques données dans la littérature. Ces formalismes sont définis pour expliquer les quatre stades du processus d'adsorption : *la diffusion extragranulaire, la diffusion externe, la diffusion interne ou poreuse* et l'étape de l'adsorption des molécule à la surface interne par les interactions physicochimiques.

Pour les interactions adsorbant – adsorbat, on peut citer, la cinétique pseudo – premier ordre, la cinétique pseudo – second ordre, le modèle d'Elovich, le modèle de Ritchie, *etc* (Lagergren, 1898; Zeldowitsch, 1934; Sobkowski et Czerwiński, 1974; Ritchie, 1977; Ho et McKay, 1999; Rudzinski et Plazinski, 2006).

La diffusion interne est quant à elle régie par différents modèles parmi lesquels :

- ✓ Le modèle de Weber et Morris (Weber et Morris, 1963). Ce modèle encore appelé diffusion intraparticulaire régit le transfert de l'adsorbat à l'intérieur des pores, en particulier pour les molécules de taille inférieure ou égale à celles des pores.
- ✓ Le modèle de Vermeulen (Vermeulen, 1953). Ce modèle traite le mécanisme où l'équilibre est favorable ou irréversible avec la force motrice du transfert de masse proportionnelle à la différence entre les concentrations à la surface externe et celle interne.
- ✓ Le modèle de Rudzinski et Plazinski (Rudzinski et Plazinski, 2007 ; Rudzinski et Plazinski, 2006). Ce modèle tient compte en partie de l'aspect thermodynamique et de l'évolution de la concentration au cours du temps.

Quant au modèle de Ruthven, il rend compte de la diffusion externe qui représente le transfert de l'adsorbat de la solution vers l'interface (Ruthven, 1984 ; Furusawa et Smith, 1973).

Ces différents modèles surtout ceux utilisés pour décrire les phénomènes d'adsorption dans la présente étude sont détaillés dans les prochaines lignes.



### 1.3.4. Modèles d'isothermes d'adsorption/désorption des composés gazeux

Pour un couple d'adsorption gaz/solide donné, la quantité de gaz fixée  $n$  à la surface du solide est fonction de sa masse, de sa pression  $P$  ou de sa pression relative  $P/P_0$ , de la température  $T$  fixée par l'opérateur, de la nature du gaz et de celle de la surface du substrat.

$$n = f(P, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (1.1)$$

$n$  est le plus souvent exprimé en  $\text{mol.g}^{-1}$  de solide dégazé.

En régime isotherme, la relation précédente dévient :

$$n = f(P, \text{gaz}, \text{solide})_T \quad (1.2)$$

La représentation de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre ou de la pression relative ( $P_0$  étant la pression de la vapeur saturante de l'adsorbat à la température d'adsorption  $T$ ) est appelée *isotherme d'adsorption*.

#### 1.3.4.1. Types d'isothermes d'adsorption

La forme des isothermes fournit des informations importantes sur les caractéristiques du réseau poreux considéré. L'UICPA en 1985 propose une classification des différentes isothermes. Les cinq premiers types de cette classification sont initialement proposés par Brunauer, Deming, Deming et Teller et sont appelés *classification de BDDT* (Brunauer *et al.*, 1940). Les travaux de Gregg et Sing (1982) ont permis d'ajouter le type VI à cette classification. La Figure 1.3 présente la classification de l'Union International de Chimie Pure et Appliquée des isothermes d'adsorption.

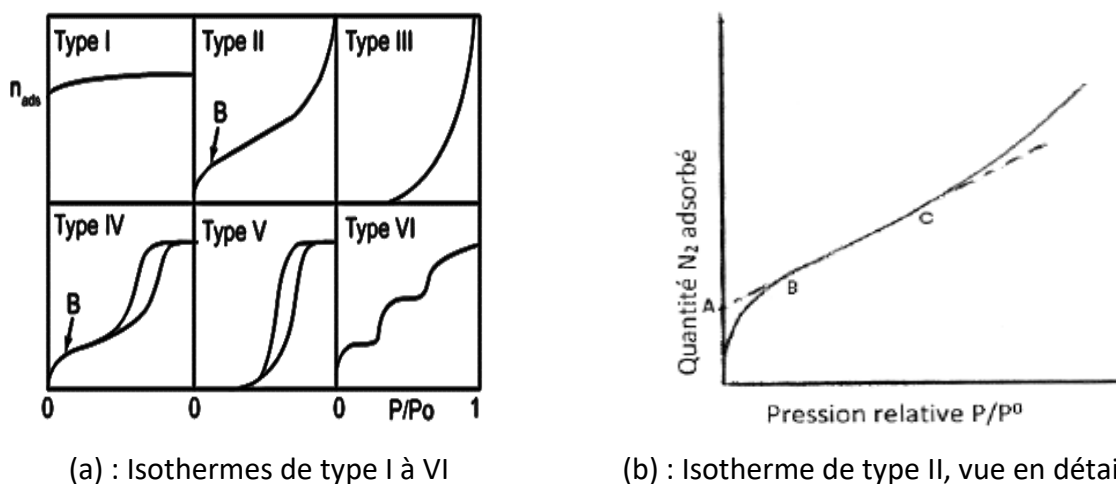


Figure 1.3 : Classification des isothermes d'adsorption (I.U.P.A.C, 1985 ; Thommes *et al.*, 2015).



Décrivons succinctement les différents types d'isothermes :

✓ ***Isotherme de type I***

Les isothermes de type I ou isothermes de Langmuir sont concaves par rapport à l'axe de la pression relative. L'adsorption à des pressions faibles est relativement élevée et tend à se stabiliser. L'isotherme d'adsorption de type I n'augmente pas en continu, mais atteint une valeur limite indiquée par un plateau quasi horizontal, du fait que les pores soient si étroits qu'ils ne peuvent pas accueillir plus d'une couche moléculaire (Arami-Niya *et al.*, 2011). Ce type d'isotherme correspond aux solides microporeux ayant des surfaces extérieures relativement faibles, par exemple les charbons actifs et les zéolites de tamis moléculaires. La forme de l'isotherme de type I peut être bien expliquée par le modèle de Langmuir. L'isotherme de type I, typique des charbons actifs, est présentée sur la Figure 1.15a.

✓ ***Isotherme de type II***

Elle présente le mécanisme d'adsorption pour lequel la couverture monocouche est suivie par plusieurs niveaux à des pressions relativement élevées. La forme de l'isotherme est montrée sur les Figures 1.3 (a et b). Cette isotherme est concave à des pressions relativement faibles, ensuite presque linéaire, et enfin convexe à l'axe  $P/P_0$ . Le point à partir duquel la partie linéaire commence (point B), est considéré comme le point où la couche monomoléculaire se termine et où débute la formation de la couche multimoléculaire (Brunauer et Emmett, 1937). L'adsorption à ce point devrait être égale à la capacité d'adsorption monocouche ( $X_m$ ). Dans leurs travaux antérieurs, ces auteurs ont plutôt suggéré que la valeur à laquelle la branche linéaire extrapolée coupe l'axe d'adsorption dénommé A, pourrait représenter la capacité de monocouche (Brunauer et Emmett, 1935). Dans le calcul de la capacité de monocouche, le point B a été préféré au point A, parce que la valeur de la capacité monocouche  $X_B$  calculée à partir du point B est en bon accord avec la valeur de la capacité d'adsorption monocouche  $X_m$ , calculée selon l'équation B.E.T pour une variété de systèmes.

✓ ***Isotherme de type III***

Cette classe d'isotherme présente une caractéristique des interactions adsorbat-adsorbant faibles, ce qui conduit à une faible capacité de l'adsorption à basse pression relative. Cette situation se produit généralement dans l'adsorption des molécules d'eau sur charbon actif en raison de la nature non polaire de la surface du carbone. Cependant, les

groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif agissent comme des sites primaires pour l'adsorption des molécules d'eau. Celles-ci constituent également des sites secondaires pour l'adsorption d'autres molécules d'eau par liaison hydrogène et ainsi de suite. La culture de la grappe de l'eau autour du groupe fonctionnel oxygéné conduit à une adsorption rapide à des pressions relatives élevées.

✓ ***Isotherme de type IV***

Le comportement général de cette isotherme est identique à celui de l'isotherme de type II. Mais ce type d'isotherme présente une adsorption limite lorsqu'on s'approche de la pression de saturation. La boucle d'hystérésis est généralement associée à la mésoporosité.

✓ ***Isotherme de type V***

Ce type d'isotherme est semblable à l'isotherme du type III. Leurs différences résident au niveau de la limite de l'adsorption et de la présence de la boucle d'hystérésis. On observe tout comme pour l'isotherme de type III, la formation de multicouches dès les faibles concentrations. Ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbant. L'isotherme d'adsorption de l'eau sur le charbon actif peut être classée dans la catégorie d'isotherme de type V.

Les isothermes de type IV et V présentent une hystérèse lors de la désorption, liée à une condensation capillaire dans des mésopores.

✓ ***Isotherme de type VI***

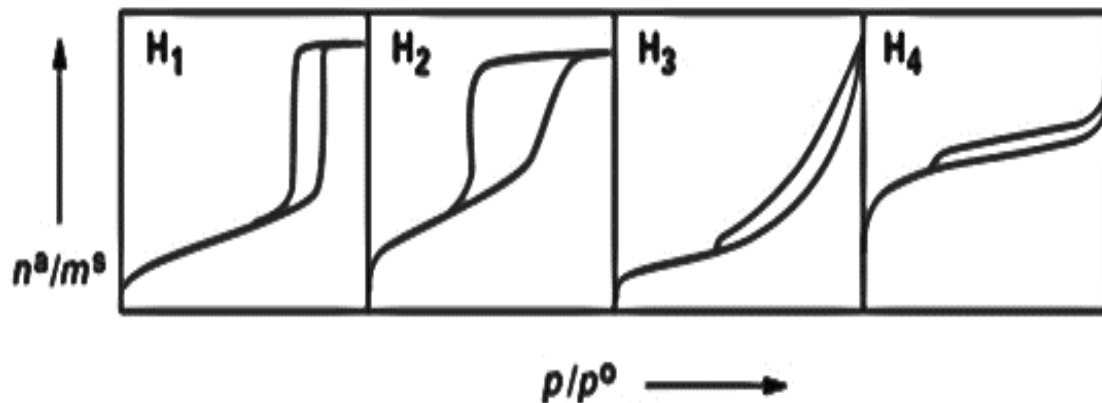
Cette forme d'isotherme est due à la formation complète de monocouches avant la progression vers une couche suivante. Elle correspond aux matériaux à surfaces non poreuses, très homogènes où la capacité de la monocouche correspond à la hauteur de marche (Halsey, 1948). L'exemple typique de ce type d'isotherme est celle de l'adsorption de krypton à 77,2 K sur un plan de graphène.

#### ***1.3.4.2. Classification des boucles d'hystérésis liées à la désorption***

Les travaux antérieurs ont montré que l'adsorption est quelquefois accompagnée du phénomène d'hystérèse au moment de la désorption. Dans ce cas, l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Après avoir atteint la saturation à  $\frac{P}{P_0} = 1$ , en

déterminant les quantités de vapeur restante adsorbée sur le solide pour les valeurs de pressions relatives ( $P/P_0$ ) décroissantes, on obtient l'isotherme de désorption.

D'après la classification UICPA (1985), les boucles de l'hystérésis d'adsorption/désorption sont classées en quatre types comme le montre la Figure 1.4.



**Figure 1.4** : Classification des boucles d'hystérésis d'adsorption/désorption (IUPAC, 1985)

✓ **Boucle d'hystérésis de type  $H_1$**

La boucle d'hystérésis de type  $H_1$  est représentée par de branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales. Ces boucles sont caractéristiques des matériaux contenant des pores ayant une forme cylindrique et un degré élevé de la distribution uniforme de la taille des pores (Polshina *et al.*, 1996).

✓ **Boucle d'hystérésis de type  $H_2$**

La boucle d'hystérésis de type  $H_2$  a une forme triangulaire constituée de branches d'adsorption et de désorption non parallèles et une pente raide sur la branche de désorption. Ce type de boucle d'hystérésis correspond aux isothermes de désorption rencontrées dans certains oxydes de minéraux poreux (alumine activée, gel de silice et zéolithes). La forme de la boucle d'hystérésis de type  $H_2$  est attribuée aux effets de connectivité des pores.

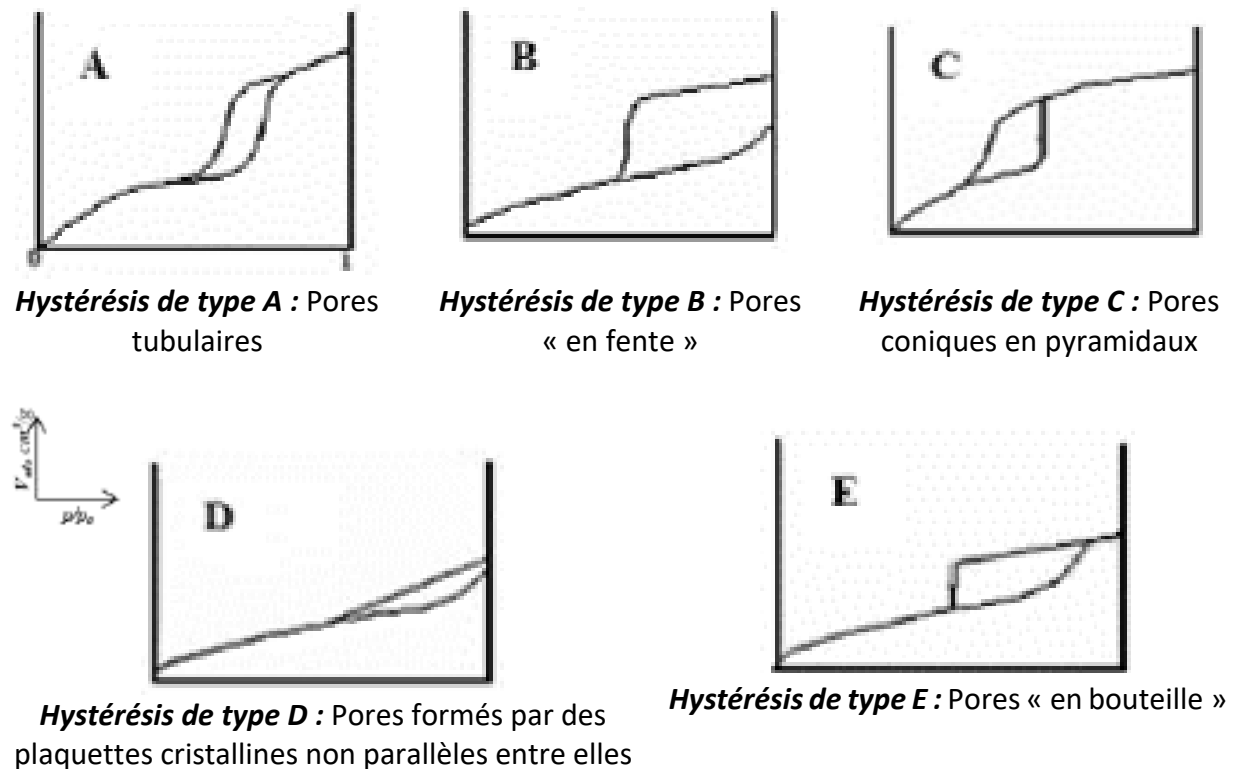
✓ **Boucle d'hystérésis de type  $H_3$**

Cette boucle correspond aux isothermes d'adsorption/désorption qui ne se stabilisent qu'à des pressions relatives proches de l'unité, donc, de branches de désorption non reproductibles. La boucle d'hystérésis de ce type est observée avec les matériaux ayant des pores en fente. Elle est observée également dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats. Cela peut être attribué à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.

✓ **Boucle d'hystérésis de type  $H_4$** 

Elle correspond à l'apparition de branches parallèles à l'axe des pressions relatives. Elle est observée avec des adsorbants microporeux dans lesquels peut se produire une condensation capillaire. Ce type de boucle d'hystérésis correspond aux pores en forme de fente, typique de la présence simultanée de micro et mésopores (Benadjemia *et al.*, 2011).

Cette classification qui vient d'être décrite a été précédée en 1964 par la proposition de de Boer et Lippens (1964). Ces auteurs distinguent cinq types d'hystérésis qui sont présentés à la Figure 1.5. L'analyse de la forme de la boucle d'hystérésis rend compte de la géométrie des pores du substrat considéré. L'absence d'hystérésis indique que le solide contient principalement des micropores ou que les pores présents sont de formes tubulaires et fermés à une extrémité.



**Figure 1.5 :** Classification des boucles d'hystérésis d'adsorption/désorption selon de Boer et Lippens (1964).

### 1.3.4.3. Interprétation des isothermes d'adsorption des gaz

Il existe plusieurs modèles théoriques qui, appliqués aux données des isothermes de gaz, permettent d'obtenir les caractéristiques physiques (surface spécifique, volumes poreux et distribution de la taille des pores) des matériaux (Tableau 1.2). Les modèles de Barrett – Joyner – Halenda (BJH) et Dellimore-Heal basées sur l'équation de Kevin sont très utilisés pour

déterminer la mésoporosité. La distribution des micropores a été calculée par les théories de Howarth-Kawazoe et de Saito-Foley, en supposant les pores en forme de fente (González-García, 2018). De plus, des modèles phénoménologiques basés sur la théorie de Dubinin du remplissage volumique des micropores ont été utilisés pour décrire l'équilibre d'adsorption. Les approches Dubinin-Radushkevich, Dubinin-Astakov, et Dubinin-Stoeckli sont des méthodes admises pour déterminer la distribution des micropores. Mais, les modèles basés sur la fonction de la densité (DFT) pour décrire la distribution de la taille des pores, ainsi que la surface, semble être plus précises. Les approches utilisées pour interpréter les données de ladite étude sont présentées à la suite de ces paragraphes. Le Tableau 1.2 donne un résumé des différents modèles théoriques utilisés pour l'interprétation des données issues de l'adsorption des gaz.

Il convient de signaler que le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz. Mais, une telle relation apparaît moins adaptée au cas de l'adsorption en solution aqueuse. En effet, les interactions mises en jeu au cours du processus d'adsorption en solution aqueuse sont beaucoup plus diversifiées et les caractéristiques physiques de l'adsorbant sont moins prépondérantes.

**Tableau 1. 2 :** Différents modèles utilisés pour l'adsorption des gaz (Durán-Valle, 2012)

Modèle	Paramètres déterminés	Référence
Barret, Joyner et Halenda (BJH)	Distribution de la taille des mésopores	(Barrett <i>et al.</i> , 1951)
Dubinin-Radushkevich (DR) et Dubinin-Astakhov (DA)	Volume des micropores	(Dubinin et Radushkevich, 1947)
t-plot	Surface externe et volume des micropores	(de Boer <i>et al.</i> , 1966)
Horvarth-Kawazoe (HK)	Distribution de la taille des micropores	(Hovarth et Kawazoe, 1983)
Density Functional Theory (NLDFT or DFT)	Distribution de la taille des pores, volumes poreux, surface spécifique	(Ravikovitch et Neimark, 2001; Jagiello et Olivier, 2012)
Brunauer, Emmett et Teller (BET)	Surface spécifique	(Brunauer <i>et al.</i> , 1938)

#### ✓ **Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)**

Le modèle le plus couramment utilisé pour le calcul de la surface spécifique d'un solide est le modèle BET (Brunauer *et al.*, 1938b). Sa théorie est basée sur six (06) points : (i)

l'adsorption est uniquement régie par des forces de Van der Waals ; (ii) le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini lorsque la pression relative tend vers 1 ; (iii) l'énergie d'adsorption est indépendante du nombre de molécules adsorbées dans la première couche et le nombre de sites est donc identique pour toutes les couches ; (iv) les propriétés de l'adsorbat sont les mêmes qu'à l'état liquide ; (v) les interactions latérales entre les molécules adsorbées sont négligeables ; (vi) seule l'énergie de la première couche est différente de celles des autres couches qui sont équivalentes et égales à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat à la température d'adsorption.

L'isotherme d'adsorption est donc régie par la relation suivante :

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} (P/P_0) \quad (1.3)$$

où  $V$  est le volume adsorbé à la pression  $P$ ,  $V_m$  est le volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement une couche la surface,  $P$  : pression d'équilibre d'adsorption (Pa),  $P_0$  : pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience (Pa),  $C$  : constante caractéristique du système solide/gaz étudié ; elle est appelée *constante B.E.T.*

$C$  est liée à l'énergie différentielle d'adsorption  $E_1$  de la première couche et à l'énergie de liquéfaction du gaz  $E_L$  (supposée égale à l'énergie d'activation de l'adsorption dans les couches suivantes).

La surface BET est calculée à partir de  $V_m$  par l'équation :

$$S_{BET} = \frac{N_A a_m V_m}{V_0 m_{solide}} \quad (1.4)$$

Avec  $S_{BET}$  : Surface spécifique ( $m^2 \cdot g^{-1}$ ),  $N_A$  : Constante (nombre d'Avogadro =  $6,023 \cdot 10^{23}$ ),  $a_m$  : Surface occupée par la molécule du diazote ( $0,1627 \text{ nm}^2/\text{molécule de } N_2$ ).

Une condition supplémentaire pour que le modèle B.E.T soit valide est le signe de la constante  $C$  qui doit être strictement positif.

$$C = A \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (1.5)$$

avec  $A$  le coefficient qui dépend des fréquences d'oscillations des molécules adsorbées.

Le tracé de l'équation 2.24 permet d'obtenir une courbe dite de Rouquerol (Rouquerol *et al.*, 1994) :

$$V\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) = f\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1.6)$$

La courbe est une parabole dont le sommet correspond à  $C = 0$ . La valeur de la pression relative égale à 0,35 est considérée comme la limite supérieure de la validité de l'équation BET.

Le modèle B.E.T est le modèle fréquemment utilisé malgré ses limites, à commencer par ses nombreuses hypothèses qui sont plus ou moins discutables et du fait qu'il n'est pas adapté pour caractériser les micropores. Le modèle BET suppose une adsorption multicouche, ce qui est difficile dans les micropores et implique des interactions spécifiques autres que les forces de Van der Waals. Les surfaces spécifiques calculées selon le modèle B.E.T pour des échantillons microporeux sont mal évaluées.

#### ✓ ***Non-Local Density Functional Theory (NLDFT)***

Le modèle NLDFT a été développé dans le but de pallier les insuffisances des modèles classiques de caractérisation des solides microporeux. Les surfaces spécifiques et les distributions de taille de pores calculées sont bien adaptées aux matériaux microporeux (Jagiello et Olivier, 2013a). En général, le modèle de calcul DFT permet le calcul des grandeurs d'un système par la simulation numérique en minimisant le potentiel thermodynamique de celui-ci.

Une isotherme expérimentale, notée  $N(P)$ , peut s'exprimer comme étant la convolution de : (i) la fonction distribution de taille de pores, notée  $f(w)$ , du solide et  $w$  est la taille de pores ; (ii) un ensemble d'isothermes théoriques, appelé *Kernel* et noté  $K(P, w)$ , chaque isotherme étant calculé pour un substrat ayant une taille de pore unique.

Mathématiquement, cela se traduit par l'équation intégrale d'adsorption (Jagiello et Olivier, 2012):

$$N(P) = \int_a^b f(w)K(P, w)dw \quad (1.7)$$

avec  $a$  et  $b$  les extrémités des tailles de pores qui délimitent le domaine de l'intégration.

La théorie DFT permet de calculer le kernel d'isothermes théoriques par la minimisation du grand potentiel thermodynamique du gaz fixé dans la structure poreuse. Le kernel permet un procédé de déconvolution du calcul de la distribution de taille de pores par la simulation

d'une isotherme théorique finale pour le rapprocher le plus près possible à l'isotherme expérimentale.

✓ **Modèle NLDFT pour les pores cylindriques ondulés et semi-infinis en forme de fente**

Les modèles utilisés pour interpréter les résultats d'adsorption plus complexes nécessitent souvent qu'on introduise des potentiels de paires, thermodynamiques ou capillaires. Les potentiels de paires ou de Lennard-Jones sont ceux issus des interactions entre les molécules et l'adsorbant. Le potentiel externe s'exprime à partir de ces derniers et le calcul de la fonctionnelle d'énergie libre du système F s'effectue à partir de l'approximation SDA (Smoothed Density Approximation) établie par Tarazona (Jagiello et Olivier, 2013). C'est de cette approximation que vient l'appellation Non-Local par opposition à l'approximation LDA (Local Density Approximation). Le calcul de l'énergie libre prend en compte les interactions à courte portée entre les molécules de gaz adsorbées et les variations de densité du gaz près de la paroi du pore. La grande fonctionnelle de potentiel thermodynamique exprimée par la formule (1.18) permet de calculer le profil de densité d'équilibre local  $\rho(r)$  du fluide confiné dans un pore de potentiel chimique  $\mu$  (Jagiello et Jaroniec, 2018; Jagiello et Kenvin, 2019) :

$$\Omega[\rho(r)] = F[\rho(r)] - \int \rho[\mu - V_{\text{ext}}(r)] dr \quad (1.8)$$

avec,  $r$  : coordonnée de position à l'intérieur du pore et  $V_{\text{ext}}(r)$  : potentiel externe modélisant les interactions entre les molécules et l'adsorbant.

Le calcul du potentiel externe  $V_{\text{ext}}(r)$  implique l'intégration numérique du potentiel solide – fluide de Lennard-Jones en fonction des coordonnées cylindriques ( $r, z, \varphi$ ) et on obtient :

$$V_{\text{ext}}(x, z, R^0) = 8\sigma_{sf}^2 \int_0^\pi d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dz' R(z') E_s(z') \left[ \left( \frac{\sigma_{sf}}{q} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{sf}}{q} \right)^6 \right] g \quad (1.9)$$

avec

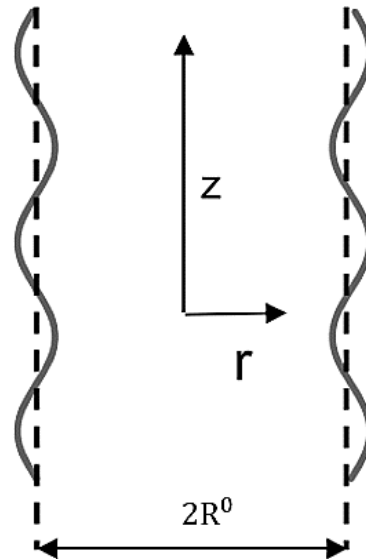
$$q = [(z' - z)^2 + r^2 + R^2 - 2rR\cos\varphi]^{1/2} \quad (1.10)$$

$$g = \sqrt{1 + (dR/dz')^2} \quad (1.11)$$

$$E_s = \varepsilon_{sf}\rho_s \quad (1.12)$$



La Figure 1.6 indique l'effet de l'ondulation géométrique du pore obtenu lorsque le rayon  $R$  du pore varie tout au long de ce dernier et que la variation est décrite par une série trigonométrique.



**Figure 1.6** : Schéma d'un pore cylindrique ondulé (Jagiello et Jaroniec, 2018)

#### ✓ **Modèle 2D-NLDFT pour des surfaces hétérogènes**

Les approches DFT locale et DFT non-locale (NLDFT) reposent sur le comportement des fluides non-homogènes sur une interface solide en considérant les pores en fente (Ravikovitch et Neimark, 2001). Le modèle 2D-NLDFT permet d'améliorer le modèle standard en introduisant l'ondulation et l'hétérogénéité énergétique de l'adsorption sur les surfaces externes et internes (Jagiello et Jaroniec, 2018). La rugosité de la surface et la non-uniformité énergétique étant des caractéristiques de la structure des carbones microporeux.

Le potentiel d'interaction solide-fluide  $\phi(x, z)$ , la fonctionnelle à deux variables, permet de prendre en compte cette hétérogénéité spatiale de la surface en la supposant constante le long de l'axe des ordonnées. L'hétérogénéité énergétique de la surface pouvant être causée par plusieurs facteurs dont la densité de surface  $\rho$  et une variation du paramètre énergétique  $\varepsilon$ , on introduit à la fonction  $E(x)$  la série trigonométrique :

$$E(x) = 1 + \sum_{k=1}^n \beta_k \sin\left(\frac{2\pi kx}{\lambda}\right) \quad (1.13)$$

avec  $\beta_k$  : paramètres ajustables et  $\lambda$  : périodicité. La courbure ou l'ondulation des parois des pores est décrite par la fonction trigonométrique (Jagiello et al., 2015a):

$$t(x) = \alpha \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (1.14)$$

où  $\alpha$  est l'amplitude de l'ondulation.

Le potentiel d'interaction  $\phi$  de la paroi ondulée des pores permet la forme modifiée suivante (Jagiello et Kenvin, 2019):

$$\phi(x, z) = \phi_1(x, z) + \phi_\infty(z + \alpha) \quad (1.15)$$

avec le potentiel  $\phi_\infty$  décalé de  $\phi_1$  par l'amplitude  $\alpha$  pour éviter leur chevauchement géométrique.

Le potentiel externe total d'interaction entre une molécule et le pore ondulé  $V_{ext}$ , est une somme des potentiels de paroi donnés par l'équation (1.16) :

$$V_{ext}(x, z) = \phi\left(x, \frac{H}{2} + z\right) + \phi\left(x, \frac{H}{2} - z\right) \quad (1.16)$$

où  $H$  est la largeur du pore mesurée entre les centres des atomes de surface des parois opposées du pore.

### 1.3.5. Approches mathématiques concernant la modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption des composés en phase liquide

La quantité du soluté piégé pendant l'adsorption des molécules en phase liquide, noté  $q$ , à la surface de l'adsorbant est étudiée en fonction de plusieurs paramètres. Il s'agit de la masse  $m$  de l'adsorbant, de la concentration  $C$  du soluté, du temps  $t$  de contact, de la vitesse  $w$  de l'agitation, de la température  $T$ , de la nature du soluté et de celle de la surface du substrat.

$$q = f(m, C, t, T, w, \text{molécule}, \text{solide}) \quad (1.17)$$

$q$  est le plus souvent exprimé en  $\text{mg.g}^{-1}$ .

En régime isotherme, la relation précédente dévient :

$$q = f(m, C, t, w, \text{molécule}, \text{solide})_T \quad (1.18)$$

La représentation de la quantité adsorbée en fonction de ces paramètres est étudiée afin d'évaluer leur influence sur celle-ci. Parmi ces paramètres, la concentration, le temps de contact et la température du réacteur sont les plus étudiés afin de déterminer la cinétique, la nature physicochimique et thermodynamique du phénomène.

### 1.3.5.1. Approches mathématiques de modélisation de la cinétique d'adsorption

#### (1) Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle du pseudo-premier ordre, appelé modèle de "Lagergren", a été établi pour l'adsorption en phase liquide et n'est applicable que dans les premières minutes du processus (Lagergren, 1898). Ce modèle exige que la vitesse de sorption à l'instant  $t$  soit proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant  $t$  et que l'adsorption soit réversible. Le modèle de "Lagergren" s'exprime selon la forme différentielle suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.19)$$

Avec  $k_1$  étant la constante cinétique de la réaction d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ ).

#### (2) Modèle du pseudo-second ordre

La vitesse de pseudo-second ordre est aussi proposée pour décrire la cinétique d'un processus d'adsorption (Banerjee et Chattopadhyaya, 2013). Ce modèle est appliqué dans l'adsorption sur le charbon actif, de divers composés organiques, notamment des composés phénoliques. Ce modèle est applicable sur l'ensemble du processus d'adsorption et suppose un mécanisme de chimisorption (Crini *et al.*, 2007a).

Le modèle pseudo-second-ordre est donné par l'équation différentielle (1.20) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.20)$$

où  $k_2$  : la constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

#### (3) Modèle de la diffusion intraparticulaire

Ce modèle, encore appelé modèle de Weber et Morris, a été élaboré pour permettre de déterminer le type de mécanisme de diffusion qui intervient lors du phénomène d'adsorption en phase liquide (Weber et Morris, 1963).

La structure de l'adsorbant et son interaction avec la dispersion de l'adsorbat influencent le taux de diffusion. La constante de diffusion intraparticulaire  $k_i$  est déterminée par l'équation (1.21) (Debnath et Mondal, 2020) :

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (1.21)$$

avec C : l'ordonnée à l'origine.

Le graphe  $q_t = f(t^{1/2})$  présente souvent une allure multilinéaire indiquant l'existence de plusieurs étapes. La première partie, légèrement concave, caractérise le phénomène de diffusion à la surface externe du solide, c'est l'*adsorption instantanée*. La deuxième partie linéaire, correspond à l'étape où l'adsorption est contrôlée par le phénomène de diffusion intraparticulaire qui correspond à *une adsorption plus lente*. La troisième et dernière partie, matérialisée par un plateau, correspond à *l'équilibre d'adsorption*.

La constante  $k_i$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2}$ ) est déduite de la partie linéaire. Le coefficient de diffusion D des pores est déterminé à partir de l'équation (1.22) :

$$t_{1/2} = 0,03 \times \frac{r_0^2}{D} \quad (1.22)$$

avec  $t_{1/2}$  : le temps de demi-réaction (s) ;  $r_0$  : le diamètre moyen des grains de l'adsorbant (cm) et D : le coefficient de diffusion intraparticule ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

#### **(4) Modèle cinétique d'Elovich**

Ce modèle est plus adapté pour décrire le phénomène de chimisorption sur des adsorbants de structures complexes relatives à l'hétérogénéité chimique de la surface de l'adsorbant et à ses caractéristiques texturales (Ouyang *et al.*, 2020; Zeldowitsch, 1934). Il peut être exprimée par l'équation différentielle (1.23) :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (1.23)$$

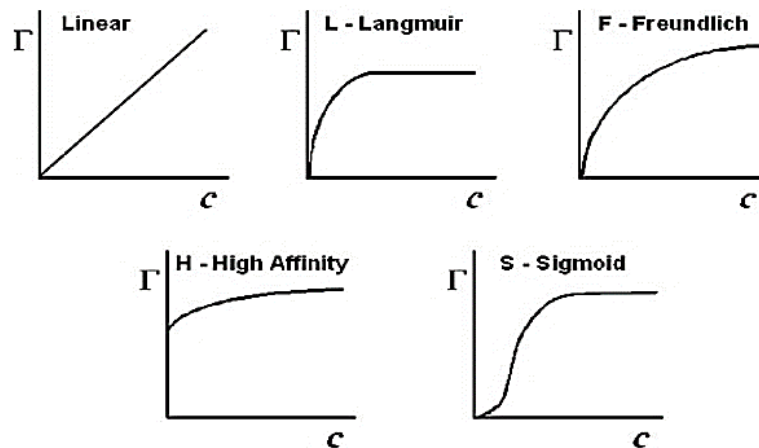
Avec  $\alpha$  est le taux initial d'adsorption ( $\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}$ ) et  $\beta$  représente la constante liée à la surface externe et l'énergie d'activation de la chimisorption ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$ ).

#### **1.3.5.2. Approches mathématiques de la modélisation des isothermes d'adsorption**

Plusieurs approches ont été développées pour modéliser les isothermes d'adsorption en phase aqueuse. On peut citer, d'une part, les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Tempkin qui sont les plus utilisés et d'autre part, les modèles de Koble-Corrigan (Koble et Corrigan, 1952), de Redlich-Peterson (Redlich et Peterson, 1959), de Toth (Toth, 1961) et de Dubinin-Radushkevich (Dubinin et Radushkevich, 1947; Kumar *et al.*, 2010).

**(1) Différents types d'isothermes d'adsorption utilisés pour l'interprétation des résultats expérimentaux en solution aqueuse**

Selon Moreno-Castilla (2004), la forme des isothermes peut être de type S, L, H, F ou linéaire (Moreno-Castilla, 2004). L'allure générale de ces courbes est présentée sur la Figure 1.7.



**Figure 1.7 :** Différents types d'isothermes d'adsorption en solution aqueuse (Moreno-Castilla, 2004).

Le *type linéaire* décrit une affinité relativement constante de l'adsorbat pour l'adsorbant. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composés retenus sur la phase solide et ceux en solution est constant, quelle que soit la concentration.

Le *type L*, encore appelé *isotherme de Langmuir*, correspond à une saturation progressive du solide. Ces isothermes permettent d'expliquer les interactions chimiques et/ou physiques entre les espèces et l'adsorbant.

Le *type F*, encore appelé *isotherme de Freundlich*, est typique des surfaces hétérogènes, et peut-être le plus courant. Ces isothermes de haute affinité sont caractérisées par une montée initiale très forte, suivie d'un pseudo-plateau. Elle indique une adsorption multicouche sur des sites hétérogènes caractérisés par une énergie d'interaction variable.

Le *type H* décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du *type L*, pour lequel la pente est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé a une grande affinité pour la phase solide notamment aux faibles concentrations. Ce comportement peut être d'une grande utilité lorsqu'il s'agit d'éliminer des éléments traces.

Le *type S* décrit une adsorption coopérative dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. Cette isotherme est toujours la

conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. La différence entre le *type F* et le *type S* apparaît aux faibles concentrations.

### **(2) Approche de Langmuir**

Ce modèle développé en 1918, est à l'origine d'une approche cinétique qui suppose que la vitesse de désorption est égale à celle d'adsorption et que l'adsorption s'est effectuée sur des sites de surface en formant une monocouche (Langmuir, 1918a).

Les hypothèses de ce modèle sont : (i) les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes du point de vue énergétique ; (ii) chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule et une seule couche de molécules peut se former ; (iii) les sites ont la même affinité pour les molécules en solution ; (iv) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant la formation de la monocouche. Elle correspond aux isothermes de type L présentée à la Figure 2.10 et modélisée par l'équation (1.24) (Amran *et al.*, 2011; Langmuir, 1918a):

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1.24)$$

avec  $q_m$ : la quantité maximale de l'espèce dans l'adsorbant en  $\text{mg.g}^{-1}$  ;  $K_L$  : le coefficient de Langmuir.

### **(3) Approche de Freundlich**

L'approche de Freundlich est utilisée dans le cas d'une adsorption multicouche sur des sites hétérogènes caractérisés par une énergie d'interaction variable. Ce modèle explique que les molécules s'adsorbent d'abord sur les sites de liaison les plus forts et ensuite une baisse exponentielle de l'énergie se produit à la fin du processus (Zeldowitsch, 1934 ; Al-Ghouti et Da'ana, 2020).

Ce modèle établit une relation entre la quantité de l'espèce adsorbée et la quantité de celle-ci présente à l'équilibre dans le milieu concerné. Son équation repose sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption et s'exprime par la relation (1.25) (Hui *et al.*, 2020 ; Shen *et al.*, 2020) :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.25)$$

Avec  $K_F$ ,  $n$  étant les constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbat.

#### **(4) Modèle de Temkin**

Ce modèle prend explicitement en compte les interactions entre les espèces adsorbées et l'adsorbant (Temkin et Pyzhev, 1940). Il prévoit également que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminuerait de façon linéaire avec la quantité d'adsorbats présente sur le substrat solide (Banerjee et Chattopadhyaya, 2013). Il régit le processus d'adsorption à l'étape intermédiaire en ignorant les valeurs de concentration très élevées et trop faibles (Al-Ghouti et Da'ana, 2020). La forme linéaire de ce modèle est donnée par l'équation (1.26) (Daoud *et al.*, 2019):

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (1.26)$$

$$\text{Avec } B = \frac{RT}{b} \quad (1.27)$$

A : la constante de liaison à l'équilibre de Temkin ( $L \cdot mg^{-1}$ ), celle-ci correspond à l'énergie de liaison maximale entre l'absorbant et l'adsorbat ; B : la constante liée à la chaleur d'adsorption de l'espèce ; T : la température absolue à laquelle l'isotherme est tracée et R : la constante universelle des gaz parfaits ( $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ).

#### **1.3.5.3. Synthèse d'approches théoriques de la modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption en milieu liquide.**

Le Tableau 1.3 est un condensé des différentes approches mathématiques utilisées pour la modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption en milieu liquide avec les paramètres recherchés. Des approches listées dans ce tableau contiennent aussi celles déjà détaillées et étudiées en formes linéarisées et/ou non linéarisées dans la présente thèse.

Les modèles cinétiques permettent de déterminer la quantité adsorbée et le temps à la saturation. Ils révèlent le type de processus d'adsorption et les étapes de contrôle de celui-ci. Les approches cinétiques couramment utilisés sont les cinétiques pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, la diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich.

Les approches de la modélisation des isothermes d'adsorption décrivent la relation entre la quantité adsorbée à l'équilibre et le mécanisme d'adsorption. Ces modèles expliquent le type d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat, les informations relatives à la structure des pores et à la surface de l'adsorbant. Par conséquent, l'étude des isothermes d'adsorption et la construction de modèles sont très importantes pour comprendre le processus

d'adsorption. Les modèles les plus utilisés sont les modèles de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, et Tempkin.

**Tableau 1. 3 :** Modèles de cinétique et d'isotherme d'adsorption (Arami-Niya *et al.*, 2011; Al-Ghouti et Da'ana, 2020; Ouyang *et al.*, 2020; Sahu *et al.*, 2021)

Modèles	Forme non linéaire	Forme linéaire	Paramètres
<b>Modèles de cinétique d'adsorption</b>			
<b>Pseudo-premier ordre</b>	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$k_1$ est la constante cinétique de la réaction d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ )
<b>Pseudo-second ordre</b>	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ $\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2 t} + \frac{1}{q_e}$ $\frac{1}{t} = \frac{k_2 q_e^2}{q} - k_2 q_e$ $\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} - k_2 t$ $\frac{q_t}{t} = k_2 q_e^2 - k_2 q_e q_t$ $q_t = q_e - \frac{1}{k_2 q_e} \frac{q_t}{t}$	$k_2$ est la constante de vitesse de réaction de second ordre de l'adsorption ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).
<b>Weber et Morris</b>	$q_t = k_i t^{1/2} + c$	-	$k_i$ est la constante de diffusion intraparticulaire et C est l'intersection de la ligne droite avec l'axe des y ou l'interception à l'origine.
<b>Elovich</b>	-	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$	$\alpha$ est le taux initial d'adsorption ( $\text{mg/g.min}$ ) ; $t_0 = 1/(\alpha.\beta)$ et $\beta$ : constante liée à la surface externe et l'énergie d'activation de la chimisorption ( $\text{g.mg}^{-1}$ ).
<b>Ritchie</b>	$q = \frac{q_e k t}{k_R t + 1}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_R q_e} + \frac{t}{q_e}$ $\frac{q_e}{q_e - q} = k_R t + 1$	$k_R$ étant la constante de sorption ou de Ritchie ( $\text{min}^{-1}$ )
<b>Modèle de diffusion par pores</b>	-	$\ln q_t = k t$	$k$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) est la constante de vitesse du modèle.
<b>Bangham</b>	$\frac{m q_t}{C_0} = 1 - \exp\left(-\frac{k_0 m^\alpha}{2,303 V}\right)$	-	
<b>Blanachard et al.</b>	$q = \frac{k t q_e + \alpha q_e - 1}{k t - \alpha}$	$\frac{1}{q_e - q} - \alpha = k t$ avec $\alpha = 1/q_e$	$k$ est la constante de vitesse du modèle.
<b>Boyd's film-diffusion</b>	$Bt = \begin{cases} 2\pi - \frac{\pi^2 \frac{q_t}{q_e}}{3} - 2\pi\left(1 - \frac{\pi \frac{q_t}{q_e}}{3}\right)^{\frac{1}{2}}, & 0 < \frac{q_t}{q_e} < 0,85 \\ -0,4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right), & 0,86 < \frac{q_t}{q_e} < 1 \end{cases}$		B est un paramètre concernant les caractéristiques de l'adsorbant



**McKay** 
$$\left(\frac{C_e}{C_0} - \frac{1}{mK_m k}\right) = M_k \exp(-M_k \beta S_s t); M_k = \left(\frac{mK_m}{1+mK_m}\right)$$

---

**Modèles d'isothermes d'adsorption**

---

<b>Langmuir</b>	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L C_e} + \frac{1}{q_m}$ $q_e = K_L - \frac{q_e}{q_m C_e}$ $\frac{q_e}{C_e} = q_m K_L - q_m q_e$	<p><math>q_{\max}</math> représente la capacité d'adsorption maximale de la charge de la phase solide (<math>\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}</math>) et <math>K_L</math> est Coefficient de Langmuir.</p>
<b>Freundlich</b>	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	<p><math>K_F</math> et <math>n</math> sont les constantes de Freundlich liées à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption respectivement.</p>
<b>Tempkin</b>	$C_e = \frac{1}{A} \exp\left(\frac{q_e}{B}\right)$	$q_e = B \ln A + B \ln C_e$	<p>A est la constante de liaison à l'équilibre de Tempkin (<math>\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}</math>) correspondant à l'énergie de liaison maximale, B est la constante liée à la chaleur d'adsorption, T représente la température absolue et R est la constante universelle des gaz parfaits</p>
<b>Sips</b>	$q_e = \frac{q_s K_s C_e^{1/m}}{1 + K_s C_e^{1/m}}$	-	<p><math>q_s</math> est la capacité d'adsorption maximale de Sips, <math>K_s (\text{L} / \text{mg})^{1/m}</math> est la constante de Sips liée à l'énergie d'adsorption et le paramètre <math>m</math> peut être considéré comme le paramètre de Sips caractérisant l'hétérogénéité du système.</p>
<b>Redlich-Peterson</b>	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta}$	$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \ln(\alpha_R) + \beta \ln(C_e)$	<p><math>K_R (\text{L} \cdot \text{g}^{-1})</math> et <math>\alpha_R (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})</math> sont les paramètres R-P et <math>\beta</math> a une valeur comprise entre 0 et 1.</p>
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$q_e = q_D \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_D - \beta \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$	<p><math>q_D (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})</math> représente la quantité adsorbée prédite par le modèle de Dubinin-Radushkevich, respectivement, <math>\beta (\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2})</math> est un paramètre concernant l'énergie libre moyenne d'adsorption.</p>

---

## 1.4. Charbons actifs

### 1.4.1. Généralités sur les charbons actifs

#### 1.4.1.1. Historique sur les charbons actifs

Depuis l'antiquité, les charbons actifs sont utilisés à de nombreuses époques importantes de l'histoire de l'humanité (González-García, 2018). Les Egyptiens et Sumériens ont utilisé le bois carbonisé comme réducteurs et pour la purification des milieux contaminés et à des fins médicales (Tadda *et al.*, 2016). A la même époque, les Hindous se servaient déjà du charbon poreux pour filtrer l'eau de boisson (Karthikeyan *et al.*, 2008). La fixation sur les carbones poreux par adsorption est déjà décrite dans un ancien papyrus égyptien dès 1 550 avant Jésus-Christ (Chen *et al.*, 2011a; Tadda *et al.*, 2016). La description des aspects scientifiques du phénomène d'adsorption a été amorcée après la découverte du pouvoir adsorbant du charbon actif à travers des expériences faites par Scheele (1773) en phase gazeuse (Mantell, 1951; Tien, 1994). Elle est suivie par des observations faites par Lowitz (1785) en ce qui concerne la suppression réversible de la couleur et de l'odeur de l'eau par le charbon de bois (Chen *et al.*, 2011a).

La production des charbons actifs s'est accrue lors de la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz. D'après Karthikeyan *et al.* (2008), l'industrialisation proprement dite du charbon actif a commencé au début du XX<sup>ème</sup> siècle dans le secteur agroalimentaire pour la décoloration dans la raffinerie du sucre. L'obtention des premiers charbons actifs dérivés d'un précurseur végétal par voie chimique en présence de chlorures métalliques ou par voie physique (activation en présence de dioxyde de carbone ou de la vapeur d'eau (Bansal *et al.*, 1988; Supiyeva *et al.*, 2019).

De nos jours, le marché mondial du charbon actif s'est accru de façon exponentielle, de 3,2 milliards de dollars en 2020, il devrait atteindre 5,8 milliards de dollars d'ici 2030, avec un taux de croissance annuel composé de 6,3 % de 2021 à 2030 (Market Analysis Report, 2022 à 2030). Dans le Tableau 1.3, sont présentés les pays qui exportent et importent le charbon actif, selon l'ITC (*International Trade Centre* en Anglais ou *Centre International du Commerce* en Français). Le point sur le marché du charbon actif de 2020, montre que les principaux pays exportateurs, sur un total de 879 925 tonnes, sont la Chine, l'Inde suivi par la Belgique. Quant aux pays importateurs, les Etats Unis avec 110 967 tonnes, l'Allemagne avec 99 103 tonnes, le Japon avec 86 191 tonnes sont les trois premiers.

**Tableau 1. 4** : Commerce international du charbon actif en 2020 selon l'ITC (L'élémentarium, 2022)

Principaux pays exportateurs		Principaux pays importateurs	
Pays	Quantités (tonnes)	Pays	Quantités (tonnes)
Chine	292 486	États-Unis	110 967
Inde, en 2021	131 318	Allemagne	99 103
Belgique	79 500	Japon	86 191
Philippines, en 2021	73 452	Corée du Sud	62 098
États-Unis	67 124	Belgique	57 431
Allemagne	57 642	Chine	43 011
Sri Lanka, en 2021	53 997	Italie	42 974
Pays Bas	41 851	France	41 301
Malaisie	19 792	Honduras, en 2021	39 048
France	15 008	Royaume Uni	29 882

ITC : *International Trade Centre* en Anglais ou *Centre International du Commerce* en Français

#### 1.4.1.2. Domaines d'applications des charbons actifs

De nos jours, les domaines d'utilisation du charbon actif se sont considérablement élargis. On peut citer, la protection de l'environnement par le traitement de l'eau, la séparation, la purification, la catalyse, les industries chimiques et pétrolières, le stockage de l'énergie, les piles à combustible, les électrodes pour les condensateurs électriques à double couche, l'industrie pharmaceutique, *etc.*

Dans la filière du traitement de l'eau, Il est rapporté qu'environ 80 % des charbons actifs dans le monde sont utilisés en milieu aqueux (Wong *et al.*, 2018; Reza *et al.*, 2020). Plusieurs polluants sont ciblés pendant ce traitement, il s'agit des colorants chimiques, du phénol et de ses dérivés, des produits pharmaceutiques et de soins personnels, des polluants inorganiques (métaux lourds, ions nitrates, ions phosphates, ... ), des pesticides, de l'aniline et ses dérivés, de la caféine, des solides en suspension, *etc.*

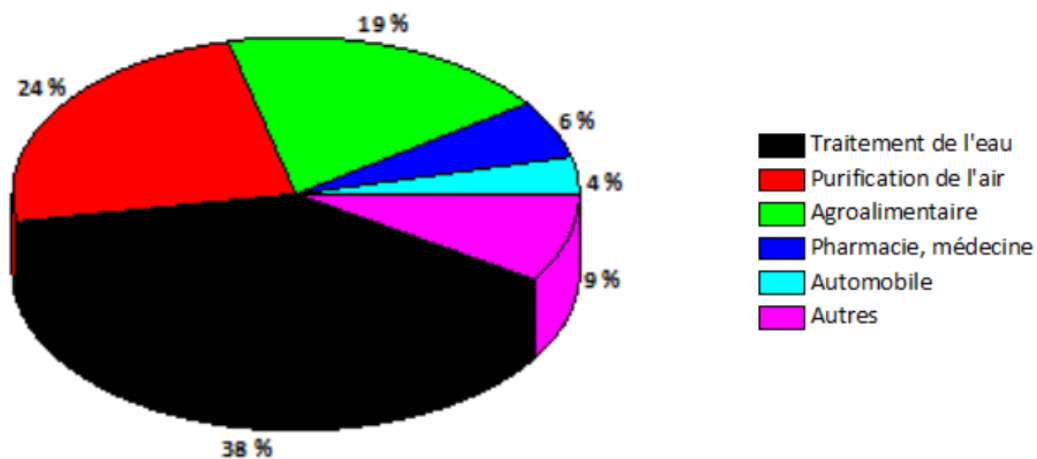
Dans les industries agroalimentaires, il est utilisé pour la décoloration, la désodorisation et l'élimination du goût (Azargohar, 2006; Sun *et al.*, 2010; Manoochehri *et al.*, 2012).

Dans le domaine médical, il est utilisé pour l'adsorption de produits chimiques nocifs et de médicaments. Il favorise le bon fonctionnement des intestins et limitent les troubles liés

au ballonnement. Il est également utilisé pour lutter contre les reflux gastro-œsophagiens, aux brûlures d'estomac, à la gastro-entérite ou encore, au syndrome du côlon irritable.

Dans l'industrie minérale, par exemple, le charbon actif a été utilisé pour la récupération de l'or à partir de liqueurs lixiviées (Qureshi *et al.*, 2008). Dans les applications de purification des gaz, le charbon actif est utilisé pour les filtres à air et la climatisation (Yusufu *et al.*, 2012). Le charbon actif est aussi utilisé en phase gazeuse, car la combustion de combustibles fossiles génère des gaz à effet de serre (GES) et des gaz pollués dans l'environnement. Il est démontré qu'il est prometteur pour l'adsorption du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), du méthane ( $\text{CH}_4$ ), du sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ), du dihydrogène ( $\text{H}_2$ ), du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), *etc.* Le faible coût, la facilité de régénération, la capacité d'adsorption de gaz élevée à l'atmosphère normale, la surface et la stabilité mécanique élevées ainsi que la très faible demande d'énergie sont les atouts qui militent en faveur de l'utilisation des charbons actifs en phase gazeuse (Ogungbenro *et al.*, 2017).

La Figure 1.8 présente les principaux secteurs d'utilisation du charbon actif en 2020 selon l'*IHS Markit*. On remarque que le secteur de traitement de l'eau est le domaine où le charbon actif est plus utilisé, soit 38 %, vient ensuite la purification de l'air 24 % et le secteur de l'agroalimentaire constituent 19 % d'utilisation.



**Figure 1.8 :** Secteurs d'utilisation du charbon actif *dans le monde en 2020* (Source : Information Handling Services (*IHS*) *Markit*).

#### 1.4.2. Caractéristiques d'un charbon actif

Malgré plusieurs années de recherche sur les charbons actifs, un résumé clair ne saurait être fait sur la description complète et détaillée de ses caractéristiques. En revanche, elles sont souvent centrées sur la morphologie, la microstructure, la surface et les propriétés physicochimiques ainsi que les propriétés d'adsorption de ces matériaux. Ils sont caractérisés

par la forme (en poudre, en fibres ou granulaire), par la texture (surface spécifique, distribution de taille des pores, forme géométrique de ceux-ci) et par la composition chimique (Gottipati, 2012). Ces propriétés sont d'une importance primordiale lorsqu'on considère l'utilisation du matériau. Le Tableau 1.5 présente quelques propriétés physicochimiques, structurales, superficielles et texturales déterminées sur les charbons actifs avec les techniques ou méthodes utilisées.

**Tableau 1. 5 :** Propriétés physico-chimiques, superficielles et texturales des charbons actifs

Caractéristiques	Paramètres	Techniques ou méthodes
Propriétés physicochimiques	Teneurs (cendre, matières volatiles et carbone fixe), densité apparente et pH <sub>pzc</sub>	Analyses ultimes, proximales ou thermiques et Méthode des dérivés.
Morphologie	Indications sur les macro /mésos / micro/nanostructure et la cristallinité	Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Microscopie électronique à transmission (MET) et DRX
Texture	Surface, volumes poreux et distribution de la taille des pores	Adsorption physique du CO <sub>2</sub> et N <sub>2</sub>
Propriétés d'adsorption	Indice d'iode, adsorption de bleu de méthylène et du phénol	Test d'indice d'iode et adsorption en solution aqueuse
Chimie de surface	Fonctions chimiques de surface	Spectroscopie infrarouge, Titration de Boehm, Couplage ATG/SM et XPS

#### **1.4.2.1. Morphologie et propriétés physiques des charbons actifs**

Les caractéristiques physiques d'un charbon actif permettent de cerner ses conditions d'utilisation. En effet, la granulométrie conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert diffusionnel vers le centre est rapide. La modification en de particules plus fines d'un charbon actif augmente sa cinétique d'adsorption. Le broyage n'affecte pas la surface spécifique du charbon actif et par conséquent la capacité d'adsorption reste la même. L'adéquation entre la taille de l'adsorbat et celle des pores du charbon actif est importante.

La dureté d'un charbon actif exprime sa résistance à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie (effet de colmatages du lit ou de dépôts dans les canalisations).

La structure microcristalline d'un charbon actif commence à se développer au cours du processus de carbonisation. Rappelons que celle-ci correspond à celle d'un carbone non graphitisable. Ainsi, différents auteurs ont montré que la structure interne du charbon actif est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » polyaromatiques, appelés *Unité Structurale de Base (USB)*. Ce modèle est présenté sur la Figure 1.9. Celles-ci sont regroupées en parallèle au sein de domaines d'orientation moléculaires (DOM) dont l'orientation mutuelle dans l'espace conduit à la formation des pores. Ce modèle est appelé modèle du « papier froissé » ou « *slit-shaped model* ».

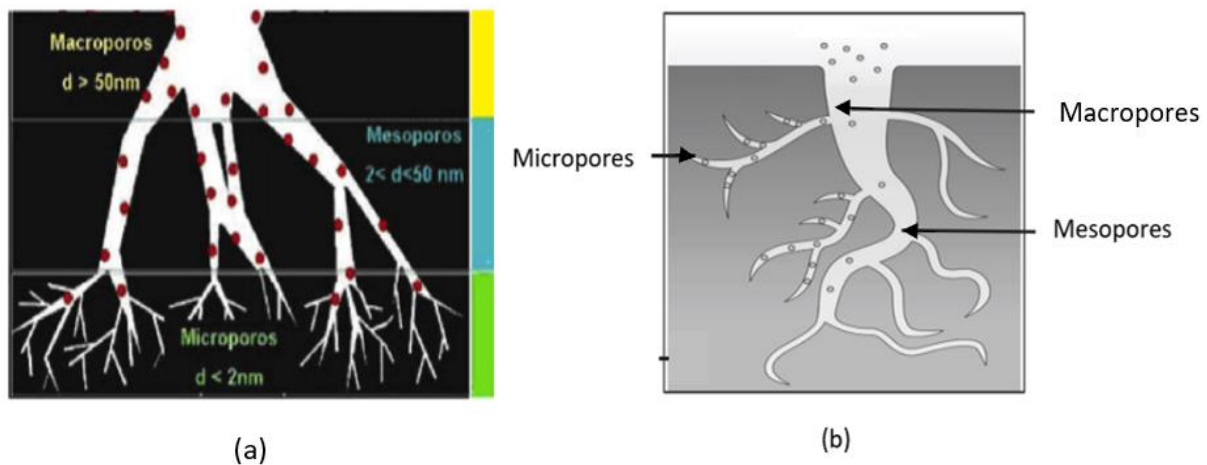


**Figure 1.9 :** Représentation du modèle USB correspondant à la microstructure d'un charbon actif selon Oberlin (1984) et Stoeckli (1990).

#### 1.4.2.2. *Texture poreuse d'un charbon actif*

Selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A, 1985), on distingue les micropores (<2 nm), les mésopores (2-50 nm) et les macropores (>50 nm) (Thommes *et al.*, 2015). Les micropores peuvent être classés en deux groupes, à savoir les ultramicropores (<0,7 nm) et les supermicropores (0,7-2,0 nm) (Rashidi et Yusup, 2017a). Cette classification est représentée schématiquement sur la Figure 1.10a. Elle fut également proposée par Marsh et Rodríguez-Reinoso (Figure 1.10b) (Marsh et Rodríguez-Reinoso, 2006; Gottipati, 2012; Yahya *et al.*, 2018). Les macropores sont responsables du transport de la matière, ils permettent aux molécules de l'adsorbat d'atteindre des pores de plus petites tailles. Ils n'ont aucune importance sur la capacité d'adsorption du matériau, en revanche, ils gouvernent la cinétique d'adsorption. Notons que plus le volume macroporeux est important plus la densité apparente du matériau est faible. Les mésopores sont encore appelés « *pores de transition* », ils servent au transport des effluents vers les micropores et aussi à la fixation des molécules de grandes tailles. Ils favorisent le phénomène de condensation capillaire et

l'apparition d'une hystérèse sur les courbes d'adsorption/désorption. Les micropores, quant à eux, sont les sites où se produisent l'adsorption des molécules de petites tailles, ils permettent surtout la fixation de gaz (Castro-Muñiz *et al.*, 2011).



**Figure 1.10** : Représentation graphique de la structure de pores du charbon actif selon l'UICPA (a) et Marsh et Rodríguez-Reinoso (2006) (b) (Yahya *et al.*, 2018; Lewoyehu, 2021).

A ce stade du mémoire rappelons les principales caractéristiques permettant de décrire la porosité d'un charbon actif. Il s'agit de la surface spécifique exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , le volume poreux en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , la taille et la distribution de la taille des pores. Ces grandeurs seront à nouveau évoquées dans les paragraphes suivants.

#### 1.4.2.3. Compositions et propriétés chimiques des charbons actifs

Les propriétés d'adsorption d'un charbon actif sont liées principalement à sa texture poreuse et dans une moindre mesure à sa composition chimique. En ce qui concerne la composition chimique, deux aspects doivent être évoqués : la teneur en cendre du matériau et la présence d'hétéroatomes tels que l'oxygène et l'hydrogène principalement et éventuellement l'azote présents sous forme de fonction de surface (Castro-Muñiz *et al.*, 2011). Celles-ci sont responsables du caractère acide ou basique du matériau.

#### Teneur en cendres

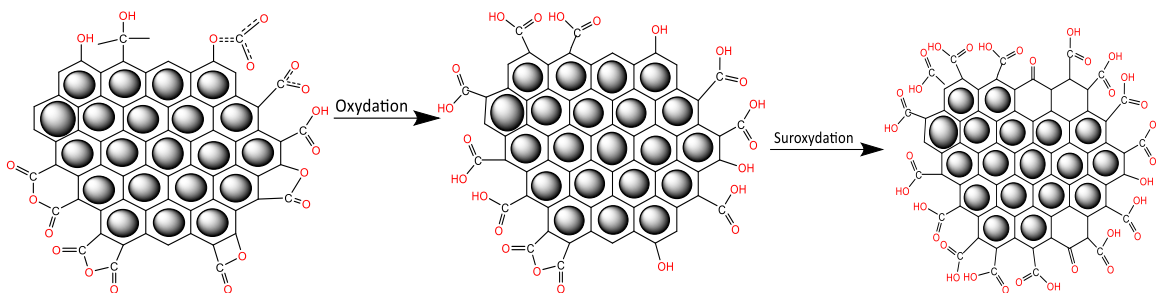
La teneur en cendres d'un charbon actif dépend de la quantité de dérivés minéraux issus à la fois de la nature du précurseur et du mode de production. Elle peut varier fortement de 0% pour un charbon actif non cendreux obtenu à partir des précurseurs non naturels tels que les polymères (résine phénolique, polyacrylonitrile, polyimide, ...) à 10% ou plus lorsque le précurseur est d'origine naturelle (tourbe, lignite, anthracite, ...). Certains auteurs proposent d'obtenir des charbons actifs partiellement déminéralisés grâce le plus souvent à un post-



traitement approprié. Notons que ces dérivés minéraux cendreaux jouent un rôle mineur vis-à-vis de l'adsorption comparée à celui des fonctions de surface.

### **Modification de la chimie de surface des charbons actifs**

La nature et la quantité des groupements fonctionnels de surface peuvent être modifiées par un post-traitement approprié. Celui-ci peut être soit oxydant soit réducteur (Baysal *et al.*, 2018 ; Yin *et al.*, 2007). Le traitement oxydant peut se faire par voie sèche en présence d'oxygène ou d'ozone ou par voie humide grâce à un traitement à l'acide nitrique ou à l'hypochlorite de sodium (Jaramillo *et al.*, 2010). Il est intéressant de noter que des études antérieures sur la modification électrochimique d'un charbon actif granulaire ont révélé que cette méthode est une technique prometteuse pour obtenir une modification plus sélective et contrôlée de la chimie de surface des matériaux carbonés (Sullivan *et al.*, 2000; Ye *et al.*, 2005; Berenguer *et al.*, 2009, 2013; Zhang *et al.*, 2021). L'oxydation peut être subdivisée en deux mécanismes réactionnels plus ou moins concomitants présentés sur la Figure 1.11. La première étape de ce mécanisme permet de greffer ou de modifier les fonctions en bordure des plans sans modification de la texture poreuse. La deuxième étape équivaut à un processus de suroxydation qui peut élargir et/ou ouvrir les pores ; ce qui conduit à une modification de la texture poreuse.



**Figure 1.11** : Principe de l'oxydation sur un charbon actif.

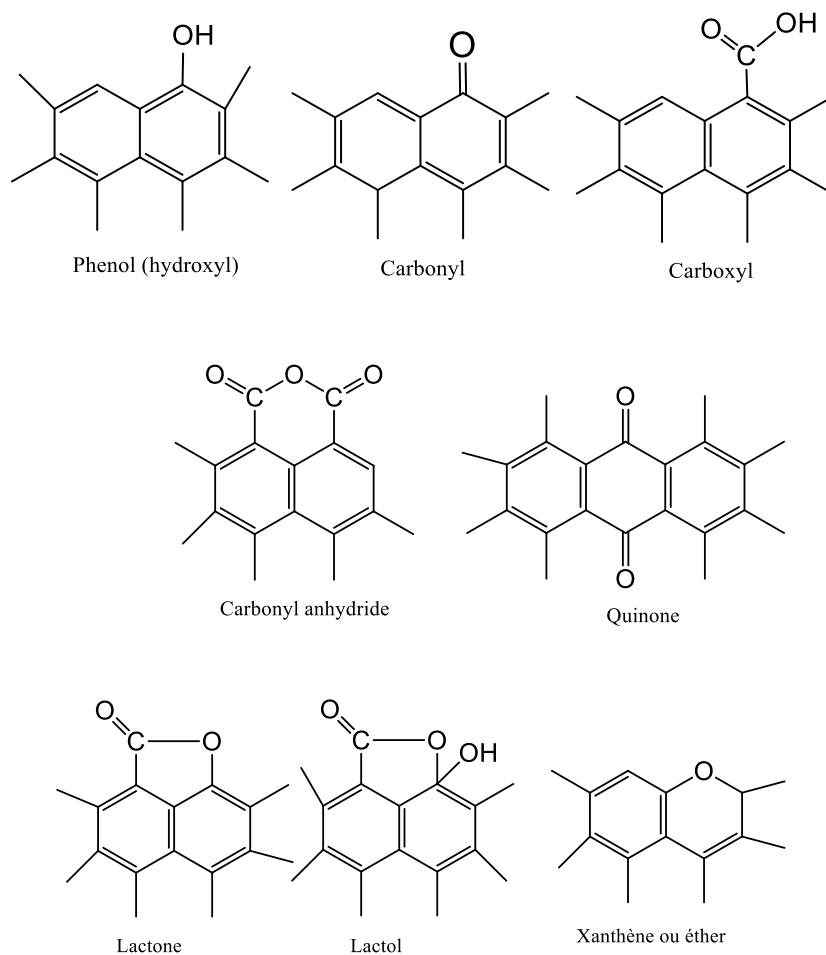
A l'inverse, le traitement réducteur est souvent réalisé en phase gazeuse dans le but de réduire plus ou moins partiellement les groupements oxygénés. Ce type de traitement peut être effectué à une température modérée en atmosphère inerte ou sous vide ou encore en présence d'hydrogène plus ou moins dilué dans un second gaz porteur (inerte chimiquement).

Celles-ci dépendent qualitativement et quantitativement de la nature du précurseur et du mode d'élaboration. Elles peuvent influencer de manière significative les propriétés d'adsorption.

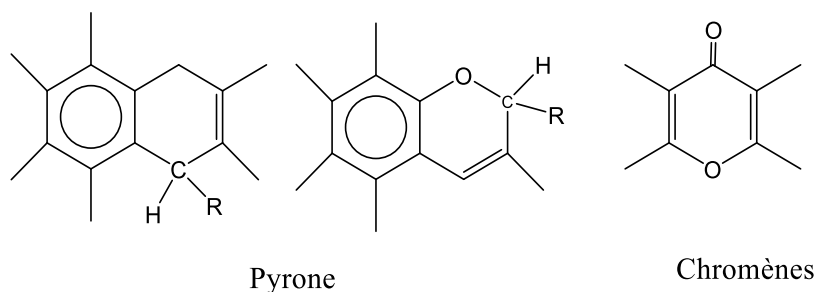


Les Figures 1.12 et 1.13 présentent à titre d'exemples plusieurs groupements fonctionnels oxygénés susceptibles d'exister sur les bords des plans de carbone.

Des travaux antérieurs ont montré le rôle prépondérant de la chimie de surface dans l'adsorption des composés inorganiques en solution aqueuse par rapport à celui de la porosité (Biniak *et al.*, 1997).



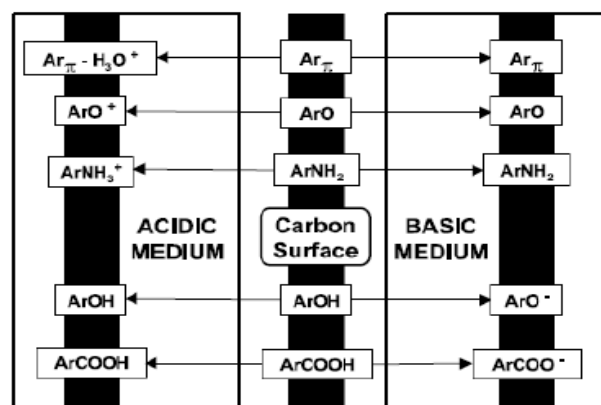
**Figure 1.12 :** Structure des fonctions de surface acides sur le charbon actif (Boehm, 1994).



**Figure 1.13 :** Structure des fonctions de surface à caractère basique (Leon et Radovic, 1994)

Dans l'eau, le charbon actif développe une charge de surface qui provient de la dissociation des fonctions chimiques de surface ou de l'adsorption des ions en solution (Radovic *et al.*, 2000). Cette charge de surface dépendra du pH de la solution et des caractéristiques chimiques superficielles du charbon actif. Cette approche est présentée à la Figure 1.14.

La Figure 1.14 fait ressortir les électrons de la liaisons  $\pi$  du noyau aromatique ( $Ar_{\pi}$ ) et l'apport des fonctions chimiques développées à la surface des charbons actifs en solution aqueuse. Elle présente les sites acides composés des fonctions phénolique, carboxylique et d'autres issus de la protonation comme ammonium, hydronium, *etc.* Les sites basiques constitués de pyrones, de chromènes et la formation de complexes donneur-accepteur d'électrons entre les cycles aromatiques qui agissent comme des bases de Lewis. Dans les charbons enrichis à l'azote, les groupements amino ( $-NH_2$ ) sont aussi des sites basiques.



**Figure 1. 14** : Représentation macroscopique des caractéristiques de la chimie de surface du charbon actif (Radovic *et al.*, 2000).

### ***pH<sub>pzc</sub>* d'un charbon actif**

Cette grandeur physicochimique est très importante lors de l'utilisation d'un charbon actif pour l'adsorption en phase liquide. Il est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Autrement dit au  $pH_{pzc}$ , la charge des sites de surface positive est égale à celle des sites de surface négative (Mahmood *et al.*, 2017). Si le pH de la solution est supérieur au  $pH_{pzc}$ , l'adsorption des cations est favorisé, tandis que dans le cas d'un pH inférieur au  $pH_{pzc}$ , il y a une protonation qui favorise l'adsorption des anions (Mohsin *et al.*, 2021; Salleh *et al.*, 2011). La méthodologie expérimentale sera décrite au prochain chapitre.

### **1.4.3. Production des charbons actifs**

Plusieurs protocoles industriels sont proposés pour la production de ces matériaux. Le choix de la méthode conditionne la texture poreuse, la chimie de surface tandis que la forme et la granulométrie du matériau résultent d'un post-traitement convenablement choisi. L'usage du matériau prédéfinit ses propriétés et par conséquent le mode de préparation approprié. Il existe essentiellement deux grandes étapes pour la production d'un charbon actif : la pyrolyse et l'activation, celles-ci peuvent-être simultanées ou non (Reza *et al.*, 2020).

#### **1.4.3.1. Différentes méthodes de production des charbons actifs**

A ce stade du mémoire, il est utile de préciser que la terminologie *pyrolyse* et *activation* correspondent à un processus de transformation de la matière et que par conséquent elles ne peuvent pas être complètement dissociées. Balogoun *et al.* (2016) et Naji et Tye (2022) ont évoqué l'intérêt d'un traitement initial des précurseurs : (i) le tri pour débarrasser la matière première des corps allogènes ; (ii) le lavage pour éliminer les impuretés ; (iii) le séchage pour éliminer l'eau en excès et l'humidité libre ; (iv) le broyage et le tamisage pour définir la granulométrie du précurseur et par conséquent celle du charbon actif ; et (v) un prétraitement de déminéralisation en milieux acides ou basiques.

##### **a. Etape de la pyrolyse**

La pyrolyse du précurseur se fait en appliquant une loi de chauffe adaptée et convenablement choisie entre la température ambiante et la température finale en atmosphère inerte. Ce traitement est effectué généralement à une température inférieure à 800 °C, il conduit à un matériau intermédiaire appelé le biochar (Odetoje *et al.*, 2019). Dans cette étape, la teneur en carbone du résidu résulte de l'élimination des matières volatiles issues de la dégradation thermique d'une partie de la matière végétale (Radenahmad *et al.*, 2020). Le départ des matières volatiles entraîne un changement profond de la texture du matériau.

Au cours de la pyrolyse de la matière lignocellulosique, trois étapes peuvent être distinguées :

- ✓ la perte d'eau due principalement à l'évaporation de l'eau de structure et dans une moindre mesure à la décomposition moléculaire des espèces instables (dans l'intervalle de température situé entre l'ambiante et 300 °C) ;

- ✓ la pyrolyse primaire se produit entre 300 et 500 °C, elle correspond à l'élimination de gaz et de goudrons liée à la décomposition thermique d'espèces chimiques plus stables et de manière concomitante à la formation de la structure carbonée de base du matériau solide ;
- ✓ la consolidation de la structure du carbonisat s'observe dans la gamme de températures supérieures à 500 °C (Girgis et El-Hendawy, 2002).

La température de carbonisation, la vitesse de chauffage, la durée de la carbonisation sont autant de paramètres expérimentaux qui affectent de manière significative le processus et influencent les caractéristiques des produits finaux (Reza *et al.*, 2020).

En résumé, la pyrolyse résulte de la succession de deux régimes : (i) l'étape de montée en température en appliquant une vitesse de chauffage le plus souvent comprise entre 3 et 10 °C.min<sup>-1</sup> et (ii) un palier isotherme dont la durée peut être variable.

L'étude de ces régimes peut conduire à la détermination des constantes de vitesse dans le but de déduire les paramètres cinétiques apparents. La modélisation de la cinétique de pyrolyse des matériaux est définie par une approche mathématique globale d'une cinétique d'ordre n et donnée par les équations ci-après :

$$\frac{dm}{dt} = -k(m - m_{\infty})^n \quad (1.28)$$

$$\text{Avec } k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1.29)$$

et  $m$ , masse résiduelle de l'échantillon à l'instant  $t$  ;  $m_0$  et  $m_{\infty}$ , masses initiale et finale de l'échantillon ;  $k$ , constante de vitesse ou constante d'Arrhenius (min<sup>-1</sup>) ;  $k_0$ , facteur pré-exponentiel (min<sup>-1</sup>) ;  $T$ , température absolue (K) ;  $R$ , constante des gaz parfaits (J.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>) et  $E_a$ , énergie d'activation d'Arrhenius (J.mol<sup>-1</sup>).

Il est évident que cette approche simplifiée ne tient pas compte de l'effet catalytique probable lié à l'existence de cendres minérales.

### **b. Etape de l'activation**

Notons que le phénomène d'activation assure un développement plus ou moins maîtrisé de la texture poreuse obtenue à l'étape de carbonisation. Elle peut être physique, chimique, physicochimique ou éventuellement assistée par micro-ondes.

**Activation physique**

Cette méthode repose sur un processus en deux étapes: la carbonisation du précurseur suivie d'une gazéification (Nemr *et al.*, 2021; Ogungbenro *et al.*, 2018). Ces deux étapes peuvent être effectuées de manière continue par le changement du gaz réactionnel dans le réacteur sans refroidissement mais en augmentant éventuellement la température soit de manière discontinue (refroidissement du carbonisât intermédiaire suivi d'une élévation contrôlée de la température en atmosphère oxydante) (Rashidi et Yusup, 2017). Industriellement le procédé en une seule étape est de loin le plus économe.

Ce procédé consiste à utiliser soit du dioxyde de carbone, soit de la vapeur d'eau et dans une certaine mesure de l'oxygène ou encore du mélange de ces gaz, à une température généralement supérieure à 800°C (Heidarinejad *et al.*, 2020). Dans ces conditions, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont des oxydants moyens susceptibles de réagir avec le carbone pour produire du monoxyde de carbone et/ou un mélange CO + H<sub>2</sub> (Mermoud *et al.*, 2018). Les pores développés en présence de la vapeur d'eau sont plutôt de types mésoporeux alors qu'un charbon actif au dioxyde de carbone est plutôt microporeux.

Rappelons les principaux équilibres et réactions chimiques susceptibles d'apparaître à ce stade de la gazéification du biochar :



En présence de vapeur d'eau, l'équilibre (1.5) peut être considéré :



Les températures élevées et la formation in situ du mélange CO + H<sub>2</sub> rendent possibles la gazéification d'après les équations (1.6) et (1.7).



Dans le cas de l'activation par le dioxygène, les deux réactions suivantes peuvent être considérées :



### **Activation chimique**

L'activation chimique est la méthode industrielle la plus développée aujourd'hui en raison de ses avantages :

- (i) températures d'activation relativement basses, par rapport au processus d'activation physique qui utilise des températures supérieures à 700 °C ;
- (ii) réduction des temps d'activation (Nowicki *et al.*, 2008) ;
- (iii) simultanément du processus de carbonisation et d'activation ;
- (iv) rendement plus élevé.

La méthode consiste à imprégner ou à mélanger l'agent activant, en l'occurrence la soude ou l'acide orthophosphorique à la matière première (Oladimeji *et al.*, 2021). Le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) n'est plus utilisé en raison de son caractère polluant. L'utilisation de l'acide orthophosphorique offre certains avantages tels que, la facilité de son élimination par lavage à l'eau et l'élaboration de charbons actifs fonctionnalisés (Sun *et al.*, 2007).

### **Activation physicochimique**

Certains auteurs proposent un procédé d'activation physicochimique qui repose sur la combinaison des deux premières (Ogungbenro *et al.*, 2018; Adlak *et al.*, 2021; Bazan-Wozniak *et al.*, 2021). Le traitement chimique avant la carbonisation (pré-carbonisation) ou le traitement chimique après la carbonisation (post-carbonisation)(Rashidi et Yusup, 2017a; Reza *et al.*, 2020).

L'activation physico-chimique produit un charbon actif avec des propriétés texturales meilleures par rapport aux charbons actifs qui sont activés uniquement par la voie chimique ou physique (Rashidi et Yusup, 2017b).

### **Activation assistée par micro-ondes**

A l'échelle du laboratoire, certains auteurs proposent l'activation assistée par micro-ondes qui induit une augmentation rapide de la température du milieu lié à l'agitation du dipôle H<sub>2</sub>O, ce qui rend le procédé moins énergétivore que les précédents (Kubota et Atsushi Hata, 2009). Une telle approche peut être appliquée aux trois méthodes précédentes.

Elle peut produire du charbon actif de meilleure qualité par des processus d'activation en une étape ou en deux étapes. Ao *et al.* (2018) estiment que les caractéristiques de ses charbons actifs dépendent aussi de la puissance du rayonnement. L'activation par micro-

ondes est une procédure polyvalente mais contrôlable, et peut produire des charbons actifs avec une meilleure distribution de pores et de caractéristiques texturales (Reza et *al.*, 2020).

#### **1.4.3.2. Effet des paramètres d'activation sur les caractéristiques des charbons actifs**

L'influence de quelques paramètres d'activation sur le rendement et la texture des charbons actifs issus de la biomasse mérite d'être résumée. Le procédé de préparation peut être optimisé en agissant sur les principaux paramètres expérimentaux, que sont : le taux d'imprégnation, la température d'activation, la concentration de l'agent d'activation, la durée de l'activation, la nature de la matière première, le type d'activation et la température de pyrolyse.

#### **Effet de la durée d'activation sur le rendement et la texture des charbons actifs**

La durée d'activation est un paramètre qui influence le rendement et les propriétés du charbon actif. L'augmentation de la durée d'activation diminue le rendement en charbon actif (Zaini et *al.*, 2020; Naji et Tye, 2022). Haimour et Emeish (2006) ont montré dans les travaux de recherche, qu'ils ont effectués sur la production de charbon actif à partir des noyaux de datte à l'acide phosphorique, qu'après 30 min, le rendement diminue et cette diminution est proportionnelle au taux d'activation. En général, le volume poreux total des différents précurseurs se développe davantage quand le temps augmente lors de l'activation (Ioannidou et Zabaniotou, 2007). Negara et *al.* (2020) ont montré que le temps d'activation plus élevé produit des charbons actifs avec un volume poreux plus élevé et un diamètre de pore moyen plus large mais sans effet réel sur la surface. Arami-niya et *al.* (2010) ont fait la même remarque lorsqu'ils ont élaboré le charbon actif granulaire à partir de coques de palmier à huile, mais avec la surface qui augmente avec la durée. L'étude expérimentale de la production de charbon actif à partir de coques de noix de coco à l'aide d'un réacteur à lit fluidisé, par Kirubakaran et *al.* (1991), a montré que l'effet de l'agent activant s'améliore pendant les 30 premières minutes pour atteindre le maximum au bout de 2h. Mais après cette durée, on assiste à une perte du charbon au détriment de la cendre. Alors que dans le réacteur à lit statique, l'activation s'améliore avec le temps pour le même précurseur (Haimour et Emeish, 2006 ; Kirubakaran et *al.*, 1991).

### ***Effet de la température d'activation sur les charbons actifs***

L'intervalle de température d'activation lors de la production des charbons actifs varie entre 200 °C et 1100 °C (Naji et Tye, 2022). La température d'activation influence le rendement et les propriétés des charbons actifs. L'activation peut améliorer ou non la qualité du charbon actif lorsque la température est élevée, selon la nature du précurseur, le type de réacteur et de l'agent activant. Angin *et al.* (2013) ont étudié l'effet de quatre (04) températures (600, 700, 800 et 900 °C) lors de l'élaboration de charbons actifs et ont remarqué que la porosité ainsi que la surface spécifique croissent avec la température et que le charbon actif obtenu à la température d'activation de 900 °C a une surface régulière et très poreuse avec une surface spécifique plus élevée. En général dans le cas des réacteurs à lit fluidisé ou statique, il est observé une meilleure activation avec une augmentation de la température. Certains groupes de chercheurs ont montré que la surface spécifique, par exemple, du charbon actif préparé par activation à l'acide phosphorique de paille et balle de riz a atteint son maximum à une température de carbonisation de 500 °C (Liou et Wu, 2009 ; Guo et Rockstraw, 2007) . Par ailleurs, Haimour et Emeish (2006) ont constaté une diminution du rendement avec l'augmentation de la température entre 200 et 700 °C. La diminution du rendement pourrait être causée par la facilité de libération des composés volatils lorsque la température augmente. Le départ des composés volatils crée ou élargit davantage les pores des matériaux carbonés, ce qui pourrait augmenter leur surface.

### ***Effet de l'agent d'activation***

Les agents activant utilisés lors de la production des charbons actifs sont de différente nature et réagissent différemment avec la matière première au cours du processus d'activation. Lors de l'activation physique, la réaction de la vapeur d'eau et de l'air est très rapide voire 8 à 10 fois plus vite avec le carbone que le dioxyde de carbone. Cette rapidité pourrait conduire à la combustion du charbon au lieu de développer les pores. Ce qui justifie le rendement plus faible et une difficulté à contrôler le processus d'activation.

Pendant l'activation chimique, Il a été révélé que l'utilisation des hydroxydes alcalins (KOH, NaOH, ...) conduit aux charbons actifs microporeux. L'acide orthophosphorique conduit aux charbons actifs à structure mésoporeuse tandis que ceux produits à partir du chlorure de zinc présente une distribution de pores hétérogène composée de micropores et de mésopores. La présence de l'acide orthophosphorique pendant l'activation favorise la



dépolymérisation, la déshydratation et la redistribution des biopolymères constitutifs et favorise également la conversion des composés aliphatiques en aromatiques, augmentant ainsi le rendement du charbon actif.

### ***Effet du ratio d'imprégnation***

Le ratio ou le taux ou encore le degré d'imprégnation est un facteur très important dans l'activation chimique. Il est le rapport entre la masse de l'agent d'activation anhydre sur celui de la matière sèche et est considéré comme le facteur le plus influençant dans le processus d'activation (Naji et Tye, 2022). Ce paramètre détermine le rendement, la nature des pores et la texture du matériau carboné.

Il ressort des travaux menés par plusieurs groupes de chercheurs que le ratio d'imprégnation augmente avec le rendement du produit fini (Qasem *et al.*, 2004; Haimour et Emeish, 2006; Liu *et al.*, 2010). Les travaux de préparation du charbon actif à partir du noyau de cerise menés par Olivares-Marín *et al.* (2006a), ont permis de conclure que l'effet du ratio d'imprégnation sur la structure poreuse est plus significatif que celui de la température de carbonisation. Selon Sun et Paul (2011) et Sudaryanto *et al.* (2006), le ratio d'imprégnation est le paramètre le plus important dans l'élaboration de charbon actif. Zhang *et al.* (2020) ont montré avec la coque de noix de coco et bois-plastique qu'un ratio d'imprégnation élevé de l'acide phosphorique accélère la déshydratation et conduit à une augmentation de la surface et du volume des pores du produit final.

### ***Effet de la concentration de l'agent d'activation***

La concentration de l'agent activant influence aussi les propriétés texturales d'un charbon actif préparé par voie chimique. Vernersson *et al.* (2002) ont montré que généralement pour la plupart des ligneux, la concentration des agents d'activation augmente avec la surface spécifique jusqu'à un niveau optimal. De même, il ressort des travaux de Wang *et al.* (2010), que la concentration en acide phosphorique a influencé de manière significative la capacité d'adsorption des matériaux obtenus. Dans ce cas, la capacité maximale d'adsorption d'iode des charbons actifs obtenue avec les pousses de mûrier a été obtenue avec une concentration en acide orthophosphorique diluée à 50 %. Par exemple Danish *et al.* (2014) ont montré que la surface spécifique du charbon actif produit à partir du noyau de datte, a augmenté de 216 à 1214 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> lorsqu'on passe de 1,70 à 50 % de solution d'acide phosphorique et que la plus grande surface spécifique est obtenue pour une concentration

optimale de l'acide phosphorique à 50 %. Balogoun *et al.* (2015) ont tiré la même conclusion avec des charbons actifs issus de coques de noix de coco pour une concentration en acide phosphorique égale à 50 %.

#### ***Effet de la taille des particules du précurseur***

La granulométrie des particules de la matière première est aussi un facteur qui peut influencer le rendement et la texture. D'après les travaux de Kirubakaran *et al.* (1991), la production du charbon actif à partir de noix de coco dans un réacteur à lit fluidisé voit son rendement accroître avec l'augmentation de la granulométrie du précurseur.

#### ***Effet de l'atmosphère d'activation sur la qualité des charbons actifs obtenus***

L'atmosphère dans laquelle l'activation est conduite lors de la préparation d'un charbon actif, est un paramètre qui influence profondément les propriétés texturales et la chimie de surface de celui-ci. En effet, Puziy *et al.* (2007) ont obtenu des charbons actifs avec une teneur en oxygène et une porosité plus élevée sous air que sous argon. Selon Toles *et al.* (1999), l'utilisation d'une atmosphère oxydante en lieu et place d'une atmosphère inerte produit des charbons actifs avec de plus grandes surfaces spécifiques et une augmentation du volume des mésopores (Toles *et al.*, 1999). Martínez De Yuso *et al.* (2014) ont montré que l'atmosphère dans laquelle la pyrolyse et l'activation se déroulent et exercent une forte influence sur les caractéristiques des charbons.

#### ***1.4.3.3. Précurseurs des charbons actifs***

Les précurseurs des charbons actifs sont classés en trois catégories: les matériaux fossiles (houille, lignite, *etc*), les matériaux d'origine végétale (bois et ses résidus, noyaux de fruit, coques, pailles, bagasses, *etc.*) et parfois les matériaux synthétiques (résine phénolique, cellulose, viscosse, polymères, *etc.*) (Cuerda-Correa *et al.*, 2008; Ello *et al.*, 2013; Gokce *et al.*, 2021; Kumari *et al.*, 2022).

Plusieurs facteurs sont à prendre en compte pour le développement des charbons actifs à faible coût. Parmi lesquels la matière première doit de préférence être abondante, librement disponible, peu coûteuse et non nuisible à la nature. Elle doit avoir des teneurs élevées en carbone fixe, une faible quantité en matières inorganiques et de dégradation lors du stockage très faible (Yahya *et al.*, 2018).

### ***Précurseurs d'origine fossile***

L'utilisation des matériaux d'origines fossiles comme précurseurs est la voie obtentions possible des charbons actifs (Chen *et al.*, 2011b). Plusieurs groupes de chercheurs ont ainsi élaboré des charbons actifs à partir de précurseurs d'origine fossile, tels que : la lignite, les résidus pétroliers, certaines variétés de houilles et d'antracites (Lozano-Castelló *et al.*, 2001; Perrin *et al.*, 2005). Son et Park (2020) et Oumam *et al.* (2020) ont élaboré des charbons actifs respectivement à partir du carbone dur non poreux et des schistes bitumineux. Les minerais de charbon, le charbon (Alcaniz-Monge *et al.*, 2010), l'antracite (Lozano-Castello' *et al.*, 2001; Nowicki *et al.*, 2008), le charbon bitumineux (Cuhadaroglu et Uygun, 2008 ; Sutcu et Dural, 2007), le coke de pétrole (Lu *et al.*, 2010) et la lignite (Lü *et al.*, 2011) sont utilisés comme précurseurs des charbons actifs.

L'utilisation de la matière première d'origine fossile a des avantages, tels que, la dureté des charbons actifs obtenus utile pour certaines applications, l'étape de la pyrolyse n'est plus indispensable lors de la préparation par voie physique lorsque le charbon minéral est utilisé, une porosité initialement présente même si elle est rudimentaire, le rendement plus élevé car le taux de matière volatile est faible, *etc.* Par exemple, dans le cas d'un charbon de haut rang (anthracite), l'activation est effectuée en présence d'hydroxyde de métaux alcalins (NaOH ou KOH). Cette méthode permet de préparer des matériaux caractérisés par une aire spécifique très développée, par une distribution en taille des micropores très étroite (voisine de 0,7 nm dans le cas de NaOH) (Perrin *et al.*, 2005).

### ***Précurseurs d'origine végétale***

Tenant compte des difficultés économiques, du plateau technique peu fourni, *etc.*, le choix du substrat pour générer l'adsorbant des charbons actifs en Afrique devra donc tenir compte aussi bien de la biodisponibilité du matériau que des aspects écologiques et socioéconomiques.

Dans ce sens, la biomasse lignocellulosique pourrait convenir. Elle serait un excellent précurseur pour la production d'adsorbants compte tenu de sa richesse en carbone, de son faible coût et de son caractère écologique et renouvelable. De plus, les charbons actifs obtenus à partir des précurseurs lignocellulosiques pourraient être caractérisés par une grande surface, une porosité importante et des fonctions de surface capables d'interagir avec de nombreuses molécules dont celles des colorants industriels. Elle est devenue un candidat de

choix en raison de son abondance dans les forêts et à la disponibilité des déchets agricoles pour une production à moindre coût. Ce type de précurseurs est le plus souvent industriellement proposé pour l'élaboration des charbons actifs. A ce stade, deux types de végétaux sont utilisés : les bois tendres (pins) et des résidus durs tels que la coque de noix de coco. Par ailleurs, de nombreux travaux de recherche évoquent régulièrement l'utilisation de précurseurs d'origines végétales très variées, comme, les coques, les écorces, les noyaux, les tiges, les fleurs, les fruits, les graines, les feuilles, *etc.* Autrement dit, les parties non essentielles ou destinées au rejet des agroressources sont ciblées pour être valorisées. Il faut aussi signaler que la biomasse aquatique, des fibres, de l'herbe, de l'amidon, des gâteaux et d'autres précurseurs non conventionnels sont aussi fréquemment décrits comme des précurseurs de charbon actif (González-García, 2018). On peut énumérer : le péricarpe de glands de chêne-liège ( Zekkaoui *et al.*, 2021), les graines de sapote noire (Oumam *et al.*, 2020), les fosses de palmiers dattiers (Reddy *et al.*, 2012), les coques d'amande (Martínez De Yuso *et al.*, 2014 ; Mourão *et al.*, 2011), les graines de goyave (Brudey *et al.*, 2016), les coproduits de cacao (Tiegam *et al.*, 2021), le bambou (Khuongab *et al.*, 2021), les coquilles d'abricot (Karagozoglu *et al.*, 2007), la pulpe de pommes ( Hesas *et al.*, 2013), les coquilles de noix de pécan (Bansode *et al.*, 2003 ; Kaveeshwar *et al.*, 2018), les coques de pistache (Foo et Hameed, 2011), les noyaux de dattes (Bouchelta *et al.*, 2008 ; Haimour et Emeish, 2006), les graines de grenade (Uçar *et al.*, 2009), le son de riz (Balogoun *et al.*, 2016) et certaines essences forestières comme les écorces et le bois (Verla *et al.*, 2012 ; Kumar *et al.*, 2010 ; Sahu *et al.*, 2010).

L'utilisation de la biomasse lignocellulosique comme matière première pour produire les charbons actifs présente de nombreux avantages (González-García, 2018): les précurseurs sont divers et abondants ; l'élaboration est un processus relativement simple en raison de la grande réactivité de la biomasse, ce qui diminue le coût d'élimination des déchets et l'impact négatif sur l'environnement (Foo et Hameed, 2009). L'un des avantages les plus significatifs de l'utilisation de ces matériaux est qu'ils sont renouvelables. Ce qui motive des chercheurs à montrer que de nombreuses espèces végétales seraient potentiellement valorisables.

Sur l'environnement, l'exploitation de ces déchets permet de faire une bonne gestion des coproduits pour créer une plus-value aux agroressources, de préserver la nature par l'exploitation rationnelle des résidus lignocellulosiques et de valoriser les résidus agricoles sans générer de polluants.

### **Précurseurs d'origine synthétique**

Quelques auteurs proposent à l'échelle du laboratoire l'utilisation de matériaux synthétiques dans la formulation de charbons actifs (Huang *et al.*, 2007; Castro-Muñiz *et al.*, 2011; Zoto *et al.*, 2021).

Les matériaux synthétiques souvent utilisés sont la cellulose, la viscose et les polymères organiques de formule  $(C_2H_2Cl_2)_n$  et de gels. Par exemple, Puziy *et al.* (2002a, 2003) ont produit des charbons actifs de copolymère styrène-divinylbenzène (Puziy *et al.*, 2002a, 2003). Le même groupe de chercheurs a utilisé un copolymère poreux chlorométhylé, sulfoné de styrène et de divinylbenzène pour l'élaboration des charbons actifs (Puziy *et al.*, 2002b). Castro-Muñiz *et al.* (2011) ont développé des fibres de charbons actifs par activation chimique de poly(p-phénylène-téréphtalate) (PPTA) avec de l'acide phosphorique (Castro-muñiz *et al.*, 2011). On peut citer aussi, la préparation des fibres de charbons actifs à partir de rayonne et de sisal qui sont des fibres cellulosiques (Rodriguez-reinoso *et al.*, 2001; Fu *et al.*, 2003).

L'élaboration des charbons actifs à partir des précurseurs de synthèse n'est pas économiquement intéressante. Mais, ils sont devenus de potentiels candidats pour la fabrication des fibres ou tissus de charbons actifs. Surtout que ces derniers ont montré leur excellente capacité d'adsorption de gaz par rapport aux adsorbants traditionnels. En effet, la structure de leur pore est en forme d'échelle et les micropores sont directement disponibles à la surface des tissus pour la fixation des gaz, alors qu'avec les charbons actifs granulés, ils traversent les macropores et les mésopores avant de parvenir aux micropores (Tripathi *et al.*, 2018).

En résumé, l'optimisation des paramètres de l'élaboration du charbon actif permet de produire à moindre coût ce matériau avec des propriétés texturales bien définies. De plus, l'effet combiné de plusieurs facteurs conduit au charbon actif avec des caractéristiques bien déterminées. Tous les paramètres listés et sûrement d'autres méritent ainsi d'être étudiés au cours d'une élaboration. Néanmoins, le choix de la méthode, le type de l'activateur et son ratio restent les plus déterminants pour l'obtention d'un charbon actif aux caractéristiques précises. La matière première d'origine végétale utilisée dans l'élaboration desdits matériaux étant l'objet principal traité dans ce mémoire boucle ce chapitre.

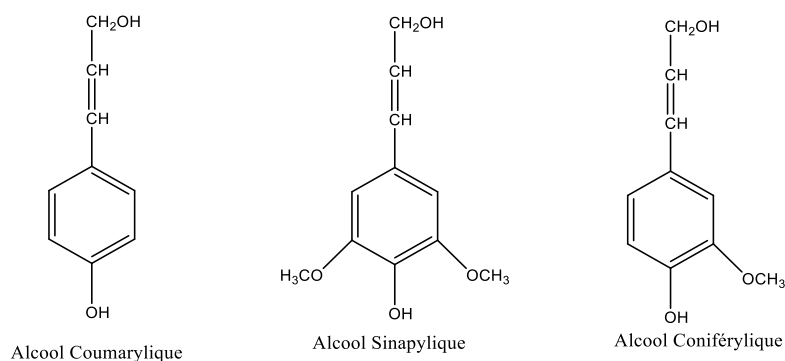
## 1.5. Biomasse végétale et valorisation

### 1.5.1. Composition chimique et orientation des usages

Le fait que l'objet principal de ce mémoire repose sur l'utilisation de la biomasse, il nous paraît utile de donner quelques informations se rapportant à ses principaux constituants. Elle est essentiellement constituée de polymères glucidiques et oligomères de masses molaires très élevées. Ceux-ci constituent trois types de biopolymères : la lignine, la cellulose et l'hémicellulose (González *et al.*, 2009 ; Amran *et al.*, 2011).

#### La lignine

La lignine représente 20 à 30% du carbone de la biomasse végétale. Elle désigne l'ensemble des polymères phénoliques tridimensionnels amorphes aromatiques, de masses moléculaires élevées, ramifiés, de compositions et de structures variables et complexes (A. Kumar *et al.*, 2021). Ce composant joue un rôle significatif dans la résistance mécanique, chimique et biologique de la grande majorité des végétaux. La lignine est un polymère constitué de trois types d'unités p-hydroxyphényles H, guaiacyles (4-hydroxyl-3-methoxyphenyl) G et syringyles (4-hydroxyl-3,5-dimethoxyphenyl) S (Figure 1.15). La Figure 1.15 représente les trois types de monomères constituant la lignine.

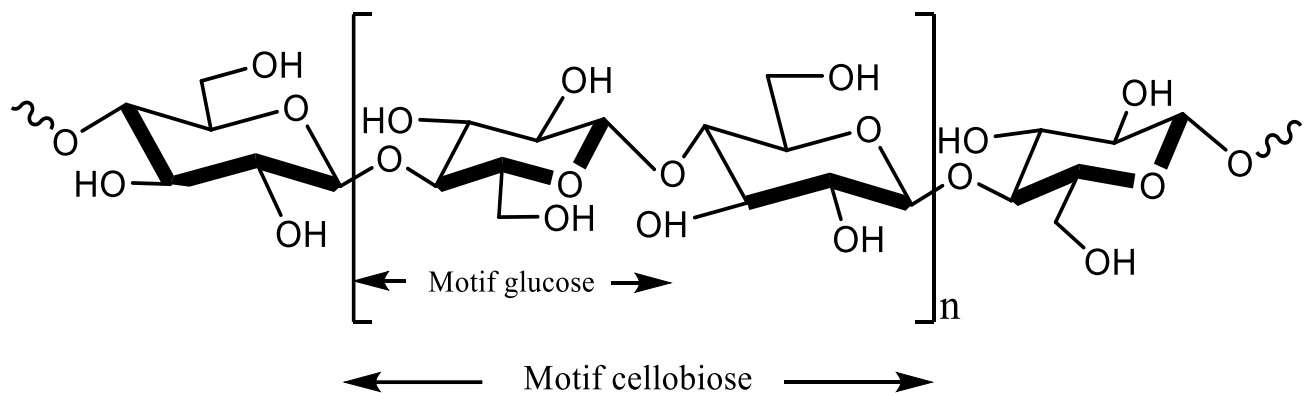


**Figure 1.15** : Monomères constitutifs de la lignine (Hemmati *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2022).

#### La cellulose

La cellulose est un biopolymère fibreux de formule  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (Li *et al.*, 2020; Ray *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020). Elle est constituée d'unités de glucose reliées par des liaisons  $\beta$ -1,4-glycosidiques (Figure 16). Grâce aux nombreuses liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, la cellulose possède une structure tridimensionnelle très résistante. La présence de groupements hydroxyles sur le cycle permet de réaliser des réactions chimiques

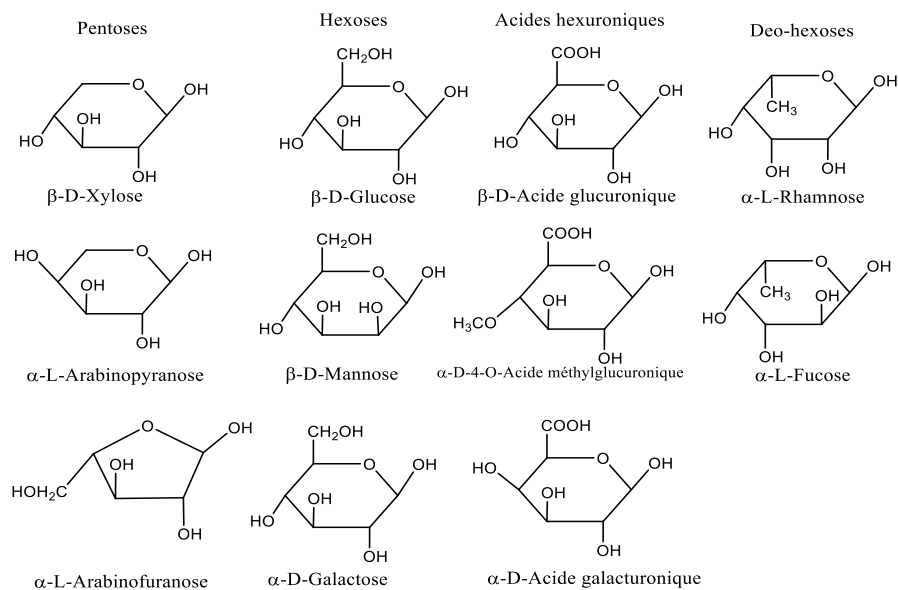
mettant en jeu des alcools primaires et secondaires. La Figure 1.3 représente le motif unitaire de la molécule de cellulose.



**Figure 1.16 :** Représentation schématique de la molécule de cellulose (Haldar et Purkait, 2020)

### **L'hémicellulose**

L'hémicellulose, la deuxième composante glucidique majeure de la biomasse lignocellulosique est un groupe hétérogène de polysaccharides, qui représente entre 15 et 30 % en poids de la biomasse lignocellulosique (Zhou *et al.*, 2018; Geng *et al.*, 2019). Elle est composée de polymères branchés avec du d-xylose (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>) et du d-mannose (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>). Chez les graminées et les feuillus, les hémicelluloses sont des xylanes, des polymères qui présentent une chaîne principale composée de xylose (un glucide à cinq carbones) et des ramifications (ou branchements), variables en nature et en quantité selon les espèces. Chez les arbres de type conifères, les hémicelluloses sont majoritairement des galactoglucomannanes, dont les chaînes principales sont formées d'unités de glucose et mannose et décorées par des unités de galactose (Figure 1.17). Cette figure représente les formules semi-développées de ses sucres.



**Figure 1.17 :** Formules des sucres constituant les hémicelluloses (Wang *et al.*, 2017).

### 1.5.2. Composition pariétale de quelques précurseurs du charbon actif

Les précurseurs d'origine végétale des charbons actifs sont composés de lignine, de cellulose et d'hémicellulose en proportions variables. Le Tableau 1.6 présente la composition de quelques précurseurs du charbon actif. La liste non exhaustive des précurseurs évoqués dans ce tableau correspond à deux types de variétés de végétaux : d'une part, ceux couramment proposés par les fabricants de charbons actifs et d'autre part toute une série de végétaux potentiellement intéressante pour assurer une production de charbons actifs en Afrique de l'Ouest et en particulier en République du Bénin.



**Tableau 1. 6** : Compositions lignocellulosiques de résidus agricoles utilisés pour le charbon actif.

Biomasse	Lignine (%)	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Références
Ecorce de manioc	1,90	23,30	47,70	(Antonio-Cisneros et Elizalde-González, 2010)
Coque de coton	22,30	48,70	18,50	(Antonio-Cisneros et Elizalde-González, 2010)
Tige de coton	30	31	11	(Menon et Rao, 2012 ; Rubio <i>et al.</i> , 1998)
Coque de noix de coco	30,10	19,80	68,70	(Daud et Ali, 2004)
Bois de cocotier	30,99	31,95	35,09	(Suprianto <i>et al.</i> , 2021)
Epi de maïs	9,10	38,40	40,70	(Wartelle et Marshall, 2000)
Enveloppe de riz	43,00	13,00	7,20	(Wartelle et Marshall, 2000)
Coque de soja	4,90	67,60	13,70	(Wartelle et Marshall, 2000)
Hêtre	27,50	39,2	33,0	(Eibner, 2015)
Pin	25,90	41,7 00	20,50	(Eibner, 2015)
Bagasse de canne à sucre	15-32	25-45	20 -36	(Kumar <i>et al.</i> , 2021 ; Alves <i>et al.</i> , 2010; Menon et Rao, 2012 ; Singh <i>et al.</i> , 2009, Chen <i>et al.</i> , 2012)
Son de riz	26,91	34,56	22,18	(Liou et Wu, 2009)
Bambou	23	49 – 50	18 – 20	(Alves <i>et al.</i> , 2010 ; Menon et Rao, 2012)
Coquille de palme	53,40	29,00	47,70	(Adinata <i>et al.</i> , 2007)
Bois tendre	30,50	36,00	18,50	(Cagnon <i>et al.</i> , 2009)
Coque d'arachides	27,43	16,91	10,11	(Zhong <i>et al.</i> , 2012)

### 1.5.3. Etat général de la production de coproduits agroforestiers

Les déchets agricoles sont estimés en moyenne à 80 % par plante cultivée (PaperWise, 2023). Ce qui constitue une perte énorme en termes de rendements pendant la récolte. L'Union Européenne produit environ 700 millions de tonnes de déchets agricoles par année pour plusieurs dizaines de milliards de tonnes dans le monde (Fritsch *et al.*, 2017). Selon le rapport 2020 de l'Organisation des Nations unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO), la couverture forestière dans le monde représente environ 31 % aujourd'hui contre 66 %, il y a 4 siècles, de la superficie totale des terres soit 4,06 milliards d'hectares. D'après la même

organisation, la déforestation annuelle est de 7,8 millions d'hectares par an au cours de la décennie 2010-2020.

Au Bénin, la superficie totale de terre disponible pour l'agriculture est 6 863 378 hectares dont 3 010 011 hectares soit 43,90 % sont exploitées et une couverture forestière estimée à 4 561 000 hectares soit 47 % du territoire (DSA-Bénin, 2021). Toutes les superficies emblavées pour les activités agricoles et le taux de régression annuel d'environ 1 % de 2010 qui s'est accru jusqu'à 2,5 % par an aujourd'hui de sa couverture forestière génèrent une énorme quantité de sous-produits ligneux. Les efforts fournis pour une bonne gestion de ces coproduits sont très limités ce qui conduit à l'utilisation des techniques ou des voies d'élimination peu respectueuses vis-à-vis de l'environnement et pas rentables.

En général, la plupart des déchets agricoles sont brûlés, soit comme biomasse dans les centrales électriques dans les pays développés, soit simplement éliminée par l'écobuage. Ils sont ainsi transformés en dioxyde de carbone, en smog, en particules et en cendres au lieu d'être valoriser pour donner une plus-value. La biomasse végétale, composée de la lignine, de la cellulose et de l'hémicellulose, pourrait-être utilisée dans plusieurs domaines, par exemple, la chimie, l'énergie et pour le compostage.

En chimie, la lignine est utilisée comme liant, stabilisateur ou émulsifiant et comme ciments pour ses propriétés tensioactives. Elle est utile pour la synthèse du phénol, du cathécol, du benzène et de leurs dérivés. La cellulose sert à la fabrication du papier, des matériaux en coton, d'additifs ou de liants lors de la préparation de comprimés, gélules ou granulés en pharmacie (Hasan et Walia, 2021). Les hémicelluloses permettent la synthèse de sucres et des acides organiques (butyrique, acétique, lactique, etc.). Les protéines, les substances bioactives telles que les huiles essentielles et les caroténoïdes y sont aussi extraites.

Dans le domaine de l'énergie, la biomasse végétale pourrait-être utilisée comme matière première pour la production de bioénergies. On peut citer : les biocarburants, la chaleur, l'électricité et le biogaz. Les coproduits agroforestiers sont aussi utilisés pour la production du charbon actif, des nanoparticules et des nanomatériaux. Pour la préservation des ressources agroforestières, l'utilisation des coproduits générés par les espèces oléagineuses évite l'abattage systématique qui conduirait à leur régression.

#### 1.5.4. Effet des biopolymères sur les caractéristiques texturales des charbons actifs

En plus des méthodes d'activation, plusieurs auteurs ont montré que les propriétés adsorbantes d'un charbon actif sont fonctions des matières premières utilisées (Nabais *et al.*, 2013). Cagnon *et al.* (2009) ont montré par l'évolution de la taille moyenne des pores en fonction du volume poreux que chaque biopolymère contribue à la porosité des charbons actifs quelle que soit leur proportion. Boundzanga *et al.* (2020) ont montré que la contribution (en % de masse de carbone) de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine dans les charbons actifs élaborés par activation à l'acide phosphorique est très proche de la composition biochimique du précurseur lignocellulosique. Il est donc probable que non seulement la surface et/ou le volume poreux du matériau carboné dépendent de l'espèce lignocellulosique choisie mais également la taille des pores et sa distribution (Guo et Rockstraw, 2006). Par rapport à la cellulose et à l'hémicellulose, la lignine présente la plus forte teneur en carbone, une faible teneur en oxygène, mais les teneurs en eau et en hydrogène sont similaires et proches (Cagnon *et al.*, 2009). Il est généralement admis que la lignine est responsable de la microporosité, alors que l'hémicellulose et la cellulose conduisent à des charbons actifs mésoporeux. Au-dessus de 300 °C, la lignine et la cellulose se décomposent pour donner trois produits : du gaz, des goudrons et une phase solide carbonée (Boundzanga *et al.*, 2020). Par ailleurs, la cellulose et l'hémicellulose s'éliminent plutôt sous forme de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone, ce qui induit la formation de micropores. Ioannidou et Zabaniotou (2007), dans une étude de préparation des charbons actifs à partir de différents précurseurs, ont montré que les matériaux de forte teneur en lignine comme les pépins de raisin, le noyau de cerise ont abouti aux charbons actifs macroporeux, et ceux de teneur plus élevée en cellulose (noyaux d'abricot, coques d'amande) des charbons actifs microporeux. Ma *et al.* (2014), Prauchner et Rodríguez-Reinoso (2008), Nakagawa *et al.* (2007) et Reed et Williams (2004), ont conclu que la teneur élevée en lignine par rapport à la cellulose est favorable à la formation des mésopores. Selon plusieurs auteurs, la lignine s'avère être le principal contributeur au poids final du charbon (Shafizadeh et Chin, 1977; Mackay et Roberts, 1982).

Deng *et al.* (2016) ont montré que la pyrolyse de la lignine en présence d'hydrogénocarbonate de potassium ( $\text{KHCO}_3$ ) induit la décondensation des groupements hydroxyles de la cellulose et de l'hémicellulose pour donner une texture majoritairement

macroporeuse (Deng *et al.*, 2016). Cagnon *et al.* (2009) ont montré que l'hémicellulose et la lignine présentent plus de cendres par rapport à la cellulose.

Il faut donc conclure qu'un taux élevé de la lignine conduit aux charbons actifs macroporeux et mésoporeux alors que les autres constituants de la biomasse à un fort taux pourraient donner facilement des pores de tailles plus petites. Mais, la controverse notée dans la littérature pourrait être liée à la force et à la quantité de l'agent activant utilisé.

### **1.5.5. *Lophira lanceolata* et coproduits**

#### **1.5.5.1. Botanique, distribution et biodisponibilité**

Le *Lophira lanceolata* appartient au phylum tracheophyta, classe des magnoliopsida, ordre des malpighiales, famille des Ochinaceae, genre *Lophira* espèce *lanceolata* et communément appelés bois de fer ou chêne rouge (Ibrahime *et al.*, 2020; Abuh *et al.*, 2018). C'est un arbre à feuilles caduques de taille petite à moyenne qui peut atteindre 16 mètres de haut ; l'arbre a une couronne étroite avec des branches ascendantes et un fût qui peut être sans branche (Figure 1.5a).

Le *Lophira lanceolata* se développe mieux dans les zones ensoleillées, ce qui fait qu'on le retrouve largement distribué dans les savanes arborées d'Afrique tropicale (savanes guinéenne, sénégalaise, soudanaise, béninoise, *etc.*)(Ibrahime *et al.*, 2020).

Les rapports sur les taux de croissance sont contradictoires. Par exemple au Bénin, il est rapporté qu'il grandit plus vite alors qu'au Cameroun sa croissance est plus lente. En république du Bénin, même si l'espèce *alata* existe et est reconnue sous l'appellation locale d'*ekki*, l'espèce prédominante reste sans doute le *lanceolata* ; compte tenu de la couverture forestière béninoise essentiellement savanicole (Gutierrez et Juhé-Beaulaton, 2002 ; Ballouche *et al.*, 2000). On note une forte concentration dans la zone septentrionale et au centre du Bénin (Figure 1.6). Toutefois, elle est aussi rencontrée par endroit au Sud-Bénin, par exemple, à Ahozon situé à une dizaine de kilomètre de Cotonou. La quantité moyenne de fruits produite par arbre est d'environ 3 kg de masse sèche, soit entre 3 310 et 5 500 fruits par arbre (Lankoandé *et al.*, 2020).

La Figure 1.18 montre différentes images de l'espèce *lanceolata*.



(a) un champ de l'espèce



(b) une branche et ses feuilles



(c) les fruits



(d) les graines



(e) les coques

**Figure 1.18** : Quelques images de *Lophira lanceolata* prises lors de la collecte des échantillons.

Cette variété d'arbre existe en Afrique subsaharienne en quantité plus ou moins abondante. Au Bénin cet arbre est reparti sur une grande partie du territoire en témoigne la Figure 1.19.



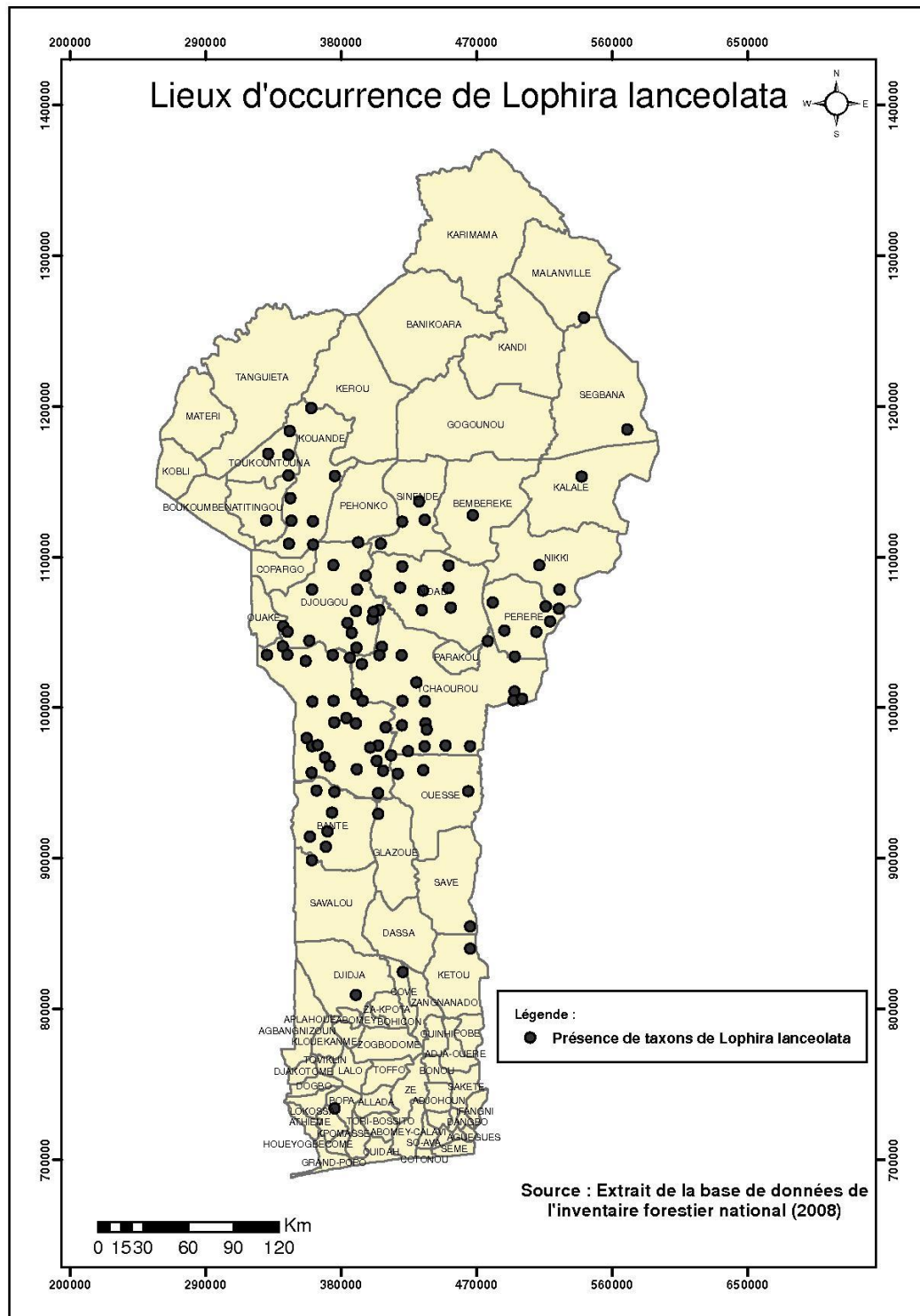


Figure 1.19 : Carte d'occurrence de *Lophira lanceolata* au Bénin (Nonviho, 2015).

### 1.5.7.2. Usages de *Lophira lanceolata*

Le *Lophira lanceolata* est polyvalent et apprécié surtout pour son huile, son bois et les nombreuses applications médicinales de ses feuilles et de ses racines. Les graines de ces fruits sont utilisées pour produire de l'huile destinée à la consommation des ménages et à la vente

sur les marchés locaux (Lankoandé *et al.*, 2020 ; Dicko *et al.*, 2017). Les populations se servent aussi de la cendre des coques de ses fruits pour préparer le savon local appelé « Koto ». De plus, des enquêtes ont révélé que presque tous les organes (feuilles, racines, écorce, sève, tronc, graines, ...) de *Lophira lanceolata* ont une utilité (Dicko *et al.*, 2017).

Des travaux de recherche se sont penchés sur l'étude de l'espèce *lanceolata* et des substances chimiques ont été extraites des écorces, des graines et des feuilles par de nombreux auteurs. Les plus récents sont ceux de Nonviho *et al.* (2015) et Lopatriello *et al.* (2019, 2020), qui ont étudié les profils chimiques de l'huile de ses graines et l'activité gamétocytocide de la lophirone E respectivement. Nonviho *et al.* (2015) ont montré que l'huile de *Lophira lanceolata* contient environ 31 % d'acides gras saturés, principalement de l'acide palmitique et de 52,46 % de teneur en acides gras polyinsaturés et puis riche en tocophérols (3,61 mg/100g). L'activité gamétocytocide de la lophirone E, a été obtenue à partir de la plante africaine *Lophira lanceolata* (Ochnaceae), l'étude phytochimique guidée par des essais biologiques a conduit à l'isolement de deux lancéolines et d'une nouvelle bichalcone glycosylée, appelée glucolophirone C (Lopatriello *et al.*, 2019, 2020).

#### **1.5.7.3. Coproduits et perspectives de valorisation**

Le *Lophira lanceolata* génère une gamme de sous-produits qui méritent d'être valorisés. L'écorce, les feuilles, les coques et les tourteaux, ainsi que le bois donnent de la matière à réflexion pour une valeur ajoutée à cette agroressource largement répandue au Bénin comme partout dans la sous-région. Les études faites par Worou *et al.* (2020) sur la biomasse et le carbone des arbres de *Lophira lanceolata* dans la forêt classée de l'Ouémé supérieur au Bénin ont montré que le taux de la biomasse et le diamètre de l'arbre sont liés et qu'une quantité de stock de carbone pourrait avoisiner à 2 305 000 tonnes par hectare. Une quantité importante qui mérite d'être valorisée comme l'élaboration de charbons actifs à partir de ses coques qui est la piste privilégiée de la présente étude.

### **Conclusion**

Ce chapitre présente la pollution de l'eau, les différents polluants qui sont responsables et les diverses techniques de son traitement. Il relate que la biomasse ligneuse est un matériau composite constitué des polymères naturels, tels que, la lignine, la cellulose et l'hémicellulose. Elle est la matière première la plus convoitée pour la production des charbons actifs, car, elle est moins cher et renouvelable. Le *Lophira lanceolata* utilisé dans cette étude est répandu au

Bénin comme dans d'autres pays de l'Afrique. Ses vertus thérapeutiques sont connues et son huile est très prisée dans l'alimentation. De plus, plusieurs travaux de recherche se sont penchés sur l'étude de cette espèce végétale.

Il ressort aussi que l'importance et les avantages du charbon actif sont connus depuis l'antiquité et il répond presque aux besoins de tous les secteurs qui font usage des adsorbants pour le traitement des effluents liquides comme gazeux. On note aussi son utilité où les défis technologiques et environnementaux sont à relever. Par conséquent, une gamme de techniques d'élaboration est détaillée et celle à choisir dépend de l'utilisation qui sera faite du produit final.



## **Chapitre 2 : Matériel et Méthodes expérimentales**

Pour une caractérisation fine des propriétés physicochimiques, structurales et de surfaces des matériaux préparés, un faisceau de techniques complémentaires a été utilisé. Ce chapitre présente ces différentes techniques.

### 2.1. Choix du précurseur lignocellulosique

Le Tableau 2.1 présente la matière première utilisée dans cette étude, le lieu et la période de sa récolte. La récolte est faite dans la commune de *Toucountouna*. Une commune qui considère le *Lophira lanceolata* comme une espèce identitaire appelée localement « *Toucountoubi* » et « *Nagabi* » dont est dérivé le nom *Toucountouna* de la commune. La récolte a été effectuée au cours du mois de septembre qui fait partie de la période de récolte des fruits consommés par la population à des fins alimentaires.

**Tableau 2.1** : Période et lieu de récolte des coques de *Lophira Lanceolata*

Périodes de récolte	Lieu de la récolte	Coordonnées géographiques
Septembre 2019	Toucountouna Nord – Ouest du Bénin	10° 29' 55" Nord, 1° 22' 32" Est

### 2.2. Détermination de la composition pariétale de la biomasse

#### 2.2.1. Composés extractibles

Les extractibles sont des composés non-structuraux de la matière végétale qui peuvent interférer lors de l'analyse de cette dernière. Compte tenu de leur solubilité dans le cyclohexane, l'éthanol et l'eau, ces solvants sont utilisés pour les extraire au Soxhlet.

Une dizaine de grammes de coques est broyée et tamisée à 500 µm. L'échantillon est ensuite séché à 103 °C pendant plusieurs heures puis placé dans une cartouche en cellulose. 15 cycles de lavage sont nécessaires avec chaque solvant. Les cartouches contenant les coques sont ensuite séchées à 103 °C pendant 24 heures.

#### 2.2.2. Quantification de la lignine

Le dosage de la lignine est réalisé selon la méthode de Klason, qui évalue le taux de lignine à partir de la proportion de composés solides qui ne peuvent pas réagir avec l'acide sulfurique concentré (72 %). La méthode consiste à quantifier le résidu solide restant après hydrolyse complète des glucides (cellulose et hémicellulose). Le détail expérimental est le suivant : 1 g de biomasse préalablement extraite est contenue dans un bécher de 125 mL en

présence de 15 mL d'une solution d'acide sulfurique à 72 %. Ce mélange est homogénéisé pendant 2 heures à 20 °C, il est ensuite placé dans un ballon contenant 560 mL d'eau distillée afin d'obtenir une concentration finale en acide sulfurique de l'ordre de 3 %. Le réacteur contenant le mélange est fermé hermétiquement avant d'être placé dans un bain-marie à 105 °C pendant 4 heures. Au final, le mélange obtenu est filtré sous vide modéré à l'aide d'une pompe. L'ensemble verre fritté et le résidu solide est placé dans une étuve à 103 °C pendant 24 heures puis pesé après refroidissement à température ambiante. Le taux de lignine est calculé par l'équation suivante (Ibrahim et Kruse, 2020):

$$\text{Lignine (\%)} = \frac{\text{masse de lignine}}{\text{Masse anhydre de la biomasse}} \times 100 \quad (2.1)$$

### 2.2.3. Détermination de la teneur en holocellulose

A ce stade signalons que l'holocellulose correspond aux deux espèces pariétales que sont la cellulose et l'hémicellulose.

Le protocole expérimental est le suivant : à 2,5 g de matière sèche de la biomasse préalablement extraite sont ajoutés 1 g de chlorite de sodium ( $\text{NaClO}_2$ ), 0,5 mL d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) et 125 mL d'eau distillée dans un ballon de 250 mL (Torres-Mayanga et al., 2019). Ce mélange est porté à reflux sous agitation continue pendant 1 h à 70 °C. L'ajout de  $\text{NaClO}_2$  et de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est répété au moins six fois jusqu'à la délignification totale (obtention d'un résidu solide blanchâtre). Le précipité solide obtenu est appelé *holocellulose*, il est filtré sous vide puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée avant d'être séché à l'étuve à 103 °C pendant 24 heures et pesé.

### 2.2.4. Quantification de la cellulose

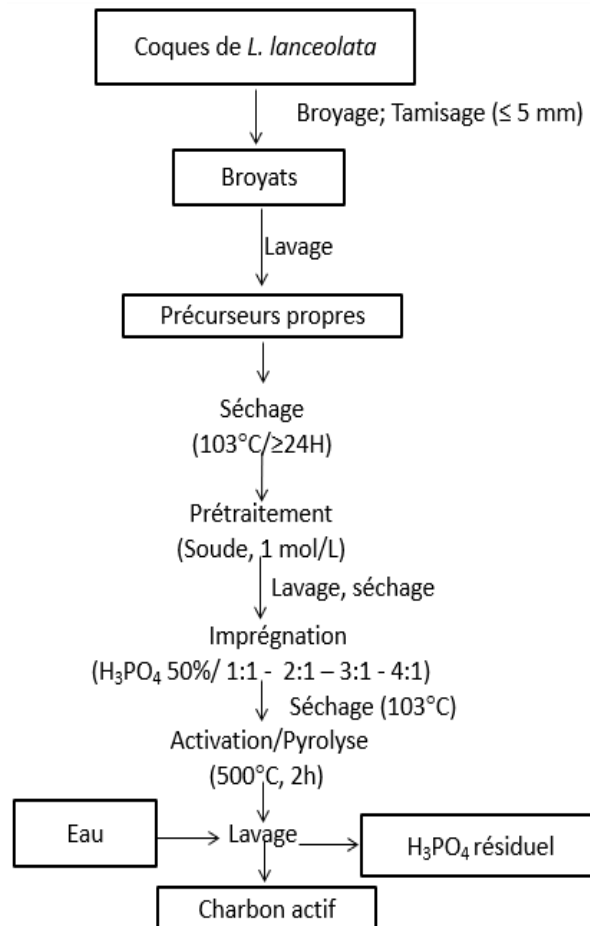
Pour la détermination de la cellulose, 1 g d'holocellulose préalablement préparée est placé dans un bécher de 250 mL contenant 5 mL d'une solution de soude à 17,5 %. Toutes les cinq minutes, sous agitation, 2,5 mL de la solution de soude sont rajoutés. Cette opération est répétée pendant 45 minutes. Ce mélange est laissé au repos à température ambiante pendant 30 minutes. Après avoir ajouté 17,5 mL d'eau distillée la suspension est homogénéisée, laissée au repos pendant 1 heure avant d'être filtrée. Un protocole de lavage et de filtrations successives en présence de soude à 8,3 %, d'eau distillée, d'acide acétique à 10 % est réalisé.

Au final, un lavage en présence de 250 mL d'eau distillée est effectué avant séchage du verre fritté et de la cellulose dans une étuve pendant 24 heures à 103°C afin de déterminer la

masse de celle-ci. Rappelons que le taux d'hémicellulose est déterminé à partir de la différence entre le taux d'holocellulose et celui de la cellulose.

### 2.3. Elaboration des charbons actifs par voie chimique à l'acide orthophosphorique

La Figure 2.1 décrit le processus d'élaboration des charbons actifs.



**Figure 2.1** : Processus d'élaboration du charbon actif de coques de *Lophira lanceolata*

#### 2.3.1. Conditionnement et prétraitement du matériel végétal

Les fruits sont préalablement triés pour écarter les matières allogènes avant d'être décortiqués. Les coques obtenues sont écrasées dans un broyeur muni d'une grille de 3 mm de diamètre. Le broyat résultant est tamisé à l'aide d'un dispositif équipé d'un tamis de 2 mm de diamètre. Le broyat est lavé à l'eau de robinet puis rincé à l'eau distillée avant d'être séché à l'étuve à 103 °C pendant 24 heures. Ce broyat intermédiaire est prétraité avec une solution molaire de soude puis séché à l'étuve à 103 °C pendant 24 heures. Après séchage, le broyat prétraité est lavé à l'eau de robinet jusqu'à ce que son pH redevienne celui de l'eau utilisée, puis il est rincé à l'eau distillée avant d'être séché à l'étuve. Ce prétraitement permet

d'éliminer les traces de graisse résiduelle et de diminuer la teneur des minéraux éventuellement présents.

### 2.3.2. Imprégnation de la matière première à l'acide orthophosphorique

Ce broyat de biomasse est imprégné à l'acide orthophosphorique commercial dilué à 50 % ( $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$  : V/V) aux différents ratios d'imprégnation ( $X_p$ ) : 1, 2, 3 et 4.

$$X_p = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{m_{\text{précurseur}}} \quad (2.2)$$

avec  $m_{\text{Précurseur}}$  : masse de la biomasse et  $m_{\text{H}_3\text{PO}_4}$  : masse de l'acide phosphorique contenu dans la solution utilisée. A l'issue de cette opération d'imprégnation le mélange (broyat + solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) est séché à 103 °C à l'étuve pendant au moins 24 heures.

### 2.3.3. Activation/pyrolyse des précurseurs.

L'activation/pyrolyse est réalisée dans un four sous flux d'azote, la loi de chauffe proposée correspond à deux étapes :

- ✓ une montée en température avec une vitesse de chauffe constante ( $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) entre la température ambiante et la température finale (500 °C) ;
- ✓ suivie d'un palier de 2 heures à 500°C.

Le carbonisat est récupéré après refroidissement du réacteur.

### 2.3.4. Lavage du charbon actif

Le carbonisat ainsi obtenu est lavé avec une solution décimolaire d'acide chlorhydrique puis lavé soigneusement au Soxhlet en présence de l'eau distillée pendant deux semaines. Ce lavage permet d'une part d'éliminer en partie les cendres minérales et d'autre part de libérer la porosité obstruée par les polyphosphates difficilement solubles provenant de l'agent activant (Cossarutto *et al.*, 2001; Adebayo *et al.*, 2020).

La nomenclature des charbons actifs est proposée afin de faciliter leur identification dans la suite du document. Le nom d'un charbon actif est formé de CA pour « Charbon Actif », d'un tiret (-) et de la majuscule des initiaux de la coque et du nom scientifique de l'espèce végétale utilisée puis d'un indice (i) qui représente le ratio d'imprégnation.

D'où les écritures suivantes :

- CA – CLL<sub>1</sub> : charbon actif produit à partir de coques de *Lophira lanceolata* au ratio 1 ;  
CA - CLL<sub>2</sub> : charbon actif produit à partir de coques de *Lophira lanceolata* au ratio 2 ;  
CA - CLL<sub>3</sub> : charbon actif produit à partir de coques de *Lophira lanceolata* au ratio 3 ;  
CA - CLL<sub>4</sub> : charbon actif produit à partir de coques de *Lophira lanceolata* au ratio 4.

### 2.3.5. Etude de la cinétique d'activation/pyrolyse à la macro-ATG

#### **Mode opératoire**

L'activation/pyrolyse est également réalisée avec un dispositif de macro-ATG **RETSCH SM 100** développé par le LERMaB dans le but d'en étudier la cinétique (Annexe 1). Le protocole expérimental peut se résumer de la façon suivante : 2,5 g de coques imprégnées sont disposés dans un creuset, le tout étant placé dans un réacteur balayé par un débit d'azote de 1 NL.min<sup>-1</sup> afin de l'inert et d'évacuer les gaz générés lors de la dégradation thermique. L'ensemble est porté à 500 °C pendant 2 h, avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

#### **Approche cinétique : quelques éléments de compréhension**

La pyrolyse de la biomasse est un processus de conversion thermo-chimique fondamental qui revêt une importance à la fois industrielle et écologique (White *et al.*, 2011). Il est donc primordial de comprendre sa cinétique pour la conception et l'exploitation des systèmes industriels de conversion à la modélisation de la propagation de la chaleur. L'analyse fine des modèles cinétiques et des approximations mathématiques utilisés dans l'analyse thermique sont décrites dans la littérature. Elle met en exergue les méthodes isoconversives et d'ajustement de modèle pour l'estimation des paramètres cinétiques. La décomposition thermique de la biomasse s'effectue par le biais d'un ensemble très complexe de réactions concurrentes et simultanées.

De nombreux facteurs peuvent influencer les paramètres cinétiques recherchés lors de ces études, on peut citer les conditions du procédé, les limitations du transfert de chaleur et de masse, l'hétérogénéité physique et chimique de l'échantillon et les erreurs systématiques (White *et al.*, 2011). La réaction d'activation/pyrolyse est donc une réaction très complexe résultant de plusieurs mécanismes réactionnels simultanés.

Lors de la pyrolyse/activation, le modèle utilisé par Grioui *et al.* (2006) est retenu et limité aux phases où la biomasse imprégnée est répartie en trois fractions S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> et S<sub>3</sub>. La fraction S<sub>1</sub> ne conduit qu'à un constituant gazeux G<sub>1</sub>, la fraction S<sub>2</sub> conduit à un constituant

gazeux  $G_2$  et à un constituant solide C (charbon actif phosphaté) que pourrait être non dégradé dans nos conditions de température et la fraction  $S_3$  conduit à un constituant gazeux  $G_3$  et à un constituant solide B.  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  représentent les fractions massiques des cinq pseudo-composants  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ , B et C de la biomasse. En admettant que ces lois cinétiques de dégradation sont du premier ordre par rapport aux constituants  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ , les bilans de matière des composés solides sont respectivement (Girods *et al.*, 2008; Grioui *et al.*, 2006; Zoulalian *et al.*, 2005):



$$\frac{dm_{S_1}}{dt} = -k_1 m_{S_1} \quad (2.4)$$



$$\frac{dm_{S_2}}{dt} = -k_2 m_{S_2} \quad (2.6)$$

$$\frac{dm_C}{dt} = \gamma_2 k_2 m_{S_2} = \gamma_2 k_2 \alpha_2 m_0 \exp(-k_2 \cdot t) \quad (2.7)$$



$$\frac{dm_{S_3}}{dt} = -k_3 m_{S_3} \quad (2.9)$$

$$\frac{dm_B}{dt} = \beta k_3 m_{S_3} = \beta k_3 \alpha_3 m_0 \exp(-k_3 \cdot t) \quad (2.10)$$



$$\frac{dm_B}{dt} = k_3 \beta m_{S_3} - k_4 m_B \quad (2.12)$$

$$\frac{dm_{C_3}}{dt} = \gamma_3 k_4 m_B \quad (2.13)$$

Les coefficients  $k_i$  représentent les vitesses des différentes réactions. Celles-ci respectent la loi d'Arrhenius (Equation 2.14), qui montre que  $k_i$  dépend de la température.

$$k_i = k_{0i} e^{-\frac{E_{a_i}}{R \times T}} \quad (2.14)$$

avec :  $k_{0i}$ , coefficient de vitesse ou constante de vitesse ; T, température (K) ; R, constante des gaz parfaits ( $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $E_a$ , énergie d'activation d'Arrhenius ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ).

Les essais menés au travers de cette étude se déroulent dans des conditions non isothermes (phase de montée en température suivie d'une phase isotherme), ainsi, l'intégration analytique du système d'équations différentielles décrit précédemment est assez complexe. C'est pourquoi une méthode numérique de résolution (méthode itérative) a été privilégiée pour évaluer la perte de masse des échantillons au cours des essais en fonction de la température et de la valeur des différents paramètres du modèle.

Tenant compte des conditions initiales, les valeurs des vitesses initiales de dégradation ou de production des différents composés i ( $dm_i/dt$ ) peuvent être calculées. Considérant ces valeurs constantes sur le pas d'itération utilisé ( $\Delta t = 1$  seconde) et connaissant les valeurs initiales des masses de différents composés, il est possible de déterminer les valeurs des masses de chaque composé au pas d'itération suivant par l'expression :

$$m_i(t + \Delta t) = m_i(t) + dm_i(t)/dt \times \Delta t \quad (2.15)$$

L'optimisation des différents paramètres du modèle ( $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \beta, \gamma_2$  et  $\gamma_3$ ) et des paramètres cinétiques ( $k_{01}, k_{02}, k_{03}, k_{04}, E_{a1}, E_{a2}, E_{a3}$  et  $E_{a4}$ ) est obtenue par minimisation de la fonction d'erreur calculée entre les valeurs expérimentales et les celles calculées pour l'ensemble des points de mesure. Deux fonctions d'erreurs sont calculées, une relative à la masse dégradée (Erf (m)) et l'autre à la vitesse de dégradation (Erf(dm)).

Ces erreurs (Erf) représentent les sommes des carrées des différences des valeurs instantanées modélisées et expérimentales de la masse réduite d'une part et de sa dérivée d'autre part, et sont calculées respectivement à partir des équations (2.16) et (2.17) :

$$\mathbf{Erf}(\mathbf{m}) = (\sum_{i=0}^N (\mathbf{m}_{\text{cal}} - \mathbf{m}_{\text{exp}})^2) \quad (2.16)$$

$$\mathbf{Erf}(\mathbf{dm}) = (\sum_{i=0}^N (\mathbf{dm}_{\text{cal}} - \mathbf{dm}_{\text{exp}})^2) \quad (2.17)$$



## 2.4. Caractérisation des charbons actifs

### 2.4.1. Détermination du rendement massique

Le rendement massique représente le rapport de la masse du charbon actif obtenu par la masse du précurseur. Les masses sont mesurées à l'aide d'une balance de précision. Le rendement  $\eta$  du charbon actif préparé est alors estimé à partir de l'équation :

$$\eta = \frac{\text{masse du charbon actif (g)}}{\text{masse de biomasse broyée (g)}} \times 100 \quad (2.18)$$

### 2.4.2. Caractérisation des charbons actifs par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans les matériaux solides. La caractérisation des échantillons est réalisée à l'aide d'un diffractomètre **MALVERN PANALYTICAL** utilisant le rayonnement Cu-K $\alpha$  et en enregistrant le diffractogramme entre 10 à 80° (2  $\theta$ ) (Nakhjiri *et al.*, 2021). La loi de Bragg utilisée s'écrit :

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.19)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda = 1.5405980 \text{ \AA}$ ) et  $d$  la distance interréticulaire entre les plans diffractants.

### 2.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

Cette technique d'analyse consiste à suivre la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température afin de déterminer la teneur en cendre et en matière volatile.

#### **Détermination des cendres minérales par l'ATG sous air**

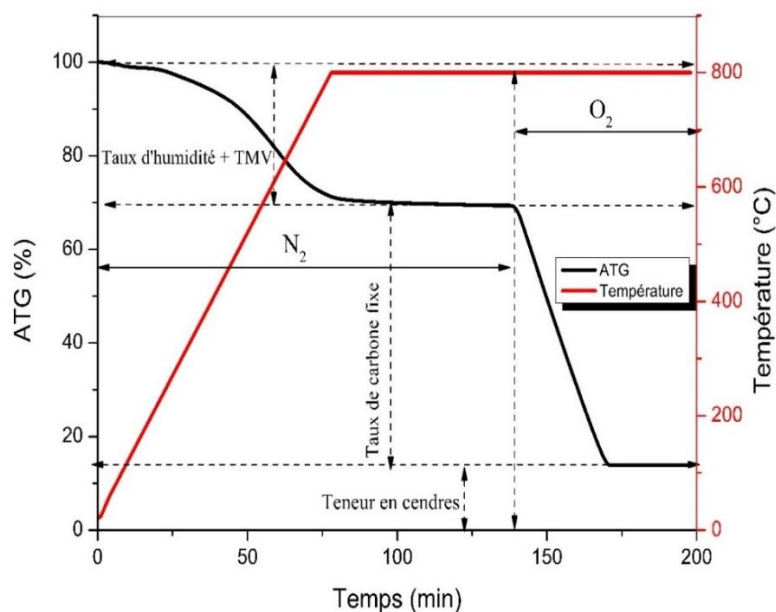
Les analyses sont réalisées en utilisant la thermobalance **Setsys Ev 1750 TGA – SETARAM** (Figure 2.2) entre la température ambiante et 900 °C en appliquant une rampe de montée en température de 3 °C.min<sup>-1</sup> sous un flux d'air synthétique. La masse résiduelle correspond aux cendres minérales.



**Figure 2.2** : Photo de la thermobalance *Setsys Ev 1750 TGA – SETARAM* utilisée pour l'ATG sous air .

### ***Détermination du taux de matières volatiles par l'ATG sous l'azote***

La thermobalance utilisée de marque **STA 449 F3 NETZSCH Jupiter** est décrite en *Annexe 2*. Ces mesures effectuées sur les charbons actifs sont menées entre l'ambient et 800 °C en appliquant une rampe de montée en température de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Le réacteur est d'abord balayé pendant un peu plus de 2 heures sous un flux d'azote, puis sous le dioxygène pur pendant environ 1 heure (ASTM D2866-94, 2004; ASTM D5832-98, 2014). La Figure 2.3 précise cette évolution thermique. Elle permet de repérer deux intervalles de température : le premier correspond au départ de l'humidité et des matières volatiles liées à la dégradation partielle du charbons actifs (principalement les fonctions de surface) et le deuxième correspond à la combustion du réseau carboné.



**Figure 2.3 :** Profils expérimentaux de l'analyse thermique sous Azote/Oxygène des charbons actifs.

### ***Couplage analyse thermogravimétrique sous l'hélium et spectrométrie de masse***

Le couplage ATG/SM permet d'accéder à la détection fine des gaz produits lors de la montée en température. Elle permet de déterminer la nature des espèces volatiles liées aux fonctions chimiques de surface. La séparation et l'identification de ces espèces gazeuses sont effectuées avec une corrélation temporelle précise avec les signaux d'analyse thermique. Les analyses SM ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre de masse **Omnistar GSD 301C - Pfeiffer Vacuum** connecté à la thermobalance **Setsys Ev 1750 TGA – SETARAM**.

#### **✓ Mode opératoire**

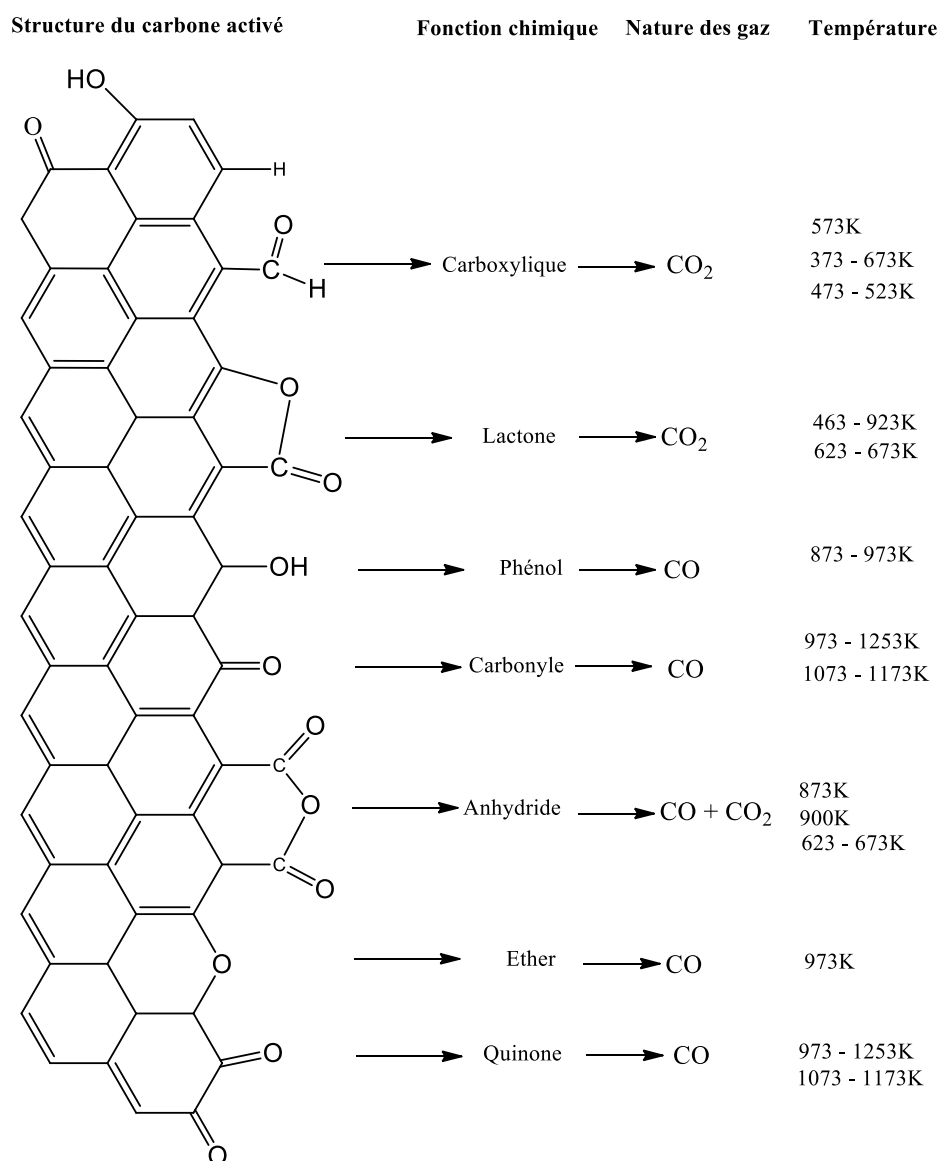
Environ 10 mg d'échantillon sont placés dans un creuset en platine, le tout est introduit dans la thermobalance. Le réacteur subit deux purges successives à l'hélium afin d'éliminer l'air et les autres impuretés gazeuses. Ce traitement préalable s'étale sur une durée d'environ 1 heure. Le flux d'hélium est maintenu à  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant toute la durée du chauffage entre la température ambiante et  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  en maintenant une vitesse de chauffe constante de  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Le spectromètre de masse utilisé en mode *Mass Ion Detection (MID)* a permis de sélectionner à l'avance les canaux de  $m/z$  après l'analyse à l'infrarouge.

### ✓ Outils d'interprétation des résultats du couplage ATG/SM

Pendant le chauffage du charbon actif sous hélium, il est supposé que le squelette carboné ne subisse pas de dégradation et que seules les fonctions de surface sont éliminées.

Les fonctions oxygénées se dégradent en émettant soit du dioxyde de carbone, soit du monoxyde de carbone, soit les deux en même temps sur une certaine plage de températures dépendant exclusivement de la fonction en cours de dégradation (Burg et Vix-Guterl, 2006). La Figure 2.4 présente d'une part la stabilité thermique relative des principales fonctions oxygénées susceptibles d'exister et d'autre part la nature des gaz émis au cours de leur dégradation à la température indiquée.



**Figure 2. 4 :** Température de dégagement des différents types de groupements fonctionnels de surface (Burg et Vix-Guterl, 2006 ; Figueiredo *et al.*, 1999).

### 2.4.5. Détermination des propriétés texturales

Les caractéristiques de la structure des pores et de l'aire spécifique des matériaux carbonés obtenus sont déterminées par adsorption de l'azote à 77 K et du dioxyde de carbone à 273 K au moyen de porosimètre multi gaz **ASAP 2020 de la société Micromeritics**.

#### **Principe et mode opératoire**

Le principe de cette méthode repose sur l'adsorption physique de l'azote (N<sub>2</sub>) ou du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) sur le charbon actif et sur les caractéristiques thermodynamiques de ce phénomène (exothermicité et réversibilité).

Avant les mesures d'adsorption de gaz, environ 250 mg des échantillons de charbon actif ont été dégazés deux fois de suite sous vide. Le 1<sup>er</sup> dégazage s'est effectué à 300 °C sous vide pendant 1 000 minutes. A la fin du 1<sup>er</sup> dégazage, l'échantillon a été repesé et soumis au 2<sup>ème</sup> dégazage à 300 °C pendant 240 minutes. Ensuite, ils sont exposés à l'azote à température constante (77 K). Les données obtenues de cette série permettent de générer l'isotherme d'adsorption de l'azote.

Quant à l'adsorption du dioxyde de carbone, elle a été réalisée à 273 K et arrêtée à la pression relative de 0,02. Cette limite de pression relative considérée a permis de caractériser les ultramicropores non pris en compte lors de l'adsorption physique de l'azote.

L'application de modèles mathématiques aux données de l'isotherme a permis de calculer les grandeurs physiques liées à la texture de chaque charbon actif.

#### **Outils pour l'interprétation des résultats expérimentaux**

Les logiciels MicroActive et SAIEUS (Solving Adsorption Integral Equation Using Splines) ont permis de déterminer les surfaces spécifiques en utilisant le modèle de B.E.T (1938) associé à la théorie de Rouquerol et le modèle 2D – NLDFT (Rouquerol *et al.*, 1994; Jagiello et Jaroniec, 2018; Jardim *et al.*, 2020). Ces modèles sont utilisés pour déterminer les surfaces spécifiques, les volumes poreux (microporeux, mésoporeux et totaux) et la distribution de la taille des pores (Yang *et al.*, 2020). On considèrera que les volumes poreux déterminés par le modèle 2D-NLDFT sont liés par la relation (2.20) :

$$V_{\text{total}} = V_{\text{més0}} + V_{\mu} \quad (2.20)$$

avec  $V_{\text{total}}$  : volume total des pores,  $V_{\text{més0}}$  : volume des mésopores et  $V_{\mu}$  : volume des micropores.

Le modèle 2D-NLDFT décrit la texture poreuse des charbons actifs produits au cours de cette étude afin de tenir compte de ces hétérogénéités géométrique et énergétique. Le logiciel SAIEUS, permet d'utiliser ce modèle couplé à un procédé de déconvolution performant et génère des isothermes théoriques très proches de celles expérimentales (Jagiello et Olivier, 2013a). Les données isothermes utilisées dans l'analyse des charbons actifs prennent en compte les pressions relatives de  $4.10^{-5}$  à 0,02 pour le dioxyde de carbone et de  $10^{-8}$  à 1,0 pour l'azote. L'analyse simultanée des résultats des isothermes de l'azote et du dioxyde de carbone permet d'avoir une meilleure analyse de la distribution de taille des pores (Jagiello et al., 2015b).

#### 2.4.6. Détermination de l'indice d'iode

L'indice d'iode des charbons actifs préparés est déterminé en utilisant la norme "American Society for Testing and Materials" D4607-94 (ASTM, 2006). Cette grandeur représente la quantité d'iode adsorbée en milligramme par gramme de charbon actif pour une concentration résiduelle d'iode de  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  (Bestani *et al.*, 2008). Dans la pratique, la détermination de l'indice d'iode s'est déroulée comme suit :

- ✓ moule l'échantillon de charbon actif et le tamiser avec un tamis de diamètre égal à  $106 \mu\text{m}$  ;
- ✓ sécher le charbon actif obtenu après tamisage à l'étuve pendant au moins 24 h ;
- ✓ introduire une quantité donnée du charbon actif dans un volume  $V_{\text{HCl}} = 5 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 %, dans un erlenmeyer de 250 mL ;
- ✓ porter le mélange charbon actif – acide à ébullition pendant 30 secondes ;
- ✓ mettre le mélange en contact avec un volume  $V_1 = 50 \text{ mL}$  d'une solution d'iode de molarité  $C_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ;
- ✓ agiter vigoureusement le contenu de l'erlenmeyer pendant 30 secondes puis filtrer rapidement ;
- ✓ titrer 25 mL du filtrat par une solution de thiosulfate de sodium  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle ;
- ✓ ajouter 2 mL d'empois d'amidon et poursuivre le dosage avec du thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la solution devienne incolore. Noter  $V_2$ , le volume de thiosulfate consommé ;

- ✓ déterminer la quantité d'iode adsorbée exprimée en mg par gramme de charbon actif, soit  $X/m_{CA}$ .

Le titrage au thiosulfate de sodium d'un volume  $V_f = 25$  mL du filtrat permet de mettre en évidence la capacité d'adsorption d'iode par le charbon actif.

L'équation de la réaction est la suivante :



A partir de la relation stœchiométrique de cette réaction, on déduit la quantité  $X'$  d'iode adsorbée par le charbon actif :

$$X' = \text{quantité d'iode initiale} - \text{quantité d'iode restant après les 30 secondes de contact} \quad (2.22)$$

La quantité d'iode en mole, est déterminée par la relation :

$$X' = 2V_1C_1 - \frac{(V_1+V_{HCl})C_2V_{th}}{V_f} \quad (2.23)$$

avec  $C_1 = 0,05$  mol.L<sup>-1</sup> molarité de la solution d'iode ;  $C_2 = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup> molarité de la solution de thiosulfate de sodium ;  $V_1 = 50$  mL le volume de l'iode traité ;  $V_{HCl} = 5$  mL ; Volume d'acide chlorhydrique ;  $V_f = 25$  mL le volume d'iode titré.

L'indice d'iode du charbon actif est alors calculé en utilisant l'équation de la courbe

$\frac{X}{m} = f(C)$  avec :  $m$ , la masse (g) de charbon actif ;  $C$ , la concentration d'iode résiduel et  $X$ , la quantité en mg d'iode adsorbée donnée par la relation :

$$X = 126,90.X' \quad (2.24)$$

#### 2.4.7. Chimie de surface des charbons actifs

La chimie de surface des charbons actifs est d'une grande importance dans bon nombre d'applications. L'analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et le couplage de l'analyse thermogravimétrique à la spectrométrie de masse (ATG/SM) sous hélium décrit précédemment au sous-chapitre §2.4.3 sont utilisés pour déterminer les fonctions chimiques de surface des charbons actifs (Özsin et Pütün, 2019).

### Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Le spectre obtenu indique les longueurs d'onde auxquelles des vibrations ont lieu. Chaque vibration caractérise une liaison chimique présente à la surface du matériau (essentiellement les liaisons C – O, C = O et O – H).

#### ✓ Mode opératoire

Cette caractérisation a été réalisée en utilisant un spectromètre de type **Perkin Elmer FT – IR/ NIR** présenté sur la Figure 2.5. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  (Wen-yue *et al.*, 2019; Somsesta *et al.*, 2020). Le spectromètre est utilisé en mode réflectance totale atténuée (ATR).



**Figure 2.5 :** Photo du spectromètre de type *Perkin Elmer FT – IR/ NIR* utilisé.

#### 2.4.8. Détermination du pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Cette caractéristique est importante pour les charbons actifs utilisés dans le traitement de l'eau. Le pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre.

#### **Principe**

La méthode de dérivée de pH, développée par Lopez-ramon *et al.* (1999) a été utilisée.



### **Mode opératoire**

Le protocole expérimental est le suivant :

50 mL de solution de chlorure de sodium à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  sont introduits dans une série d'erlenmeyers. La valeur de pH de ces solutions est ensuite ajustée dans la gamme comprise entre 2 et 12 à l'aide des solutions de soude et d'acide chlorhydrique à  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le pH des solutions initiales est mesuré avec un pH-mètre et noté  $\text{pH}_{\text{initial}}$ . Puis, 0,15 g de l'échantillon de charbon actif est introduit dans chaque erlenmeyer et soumis à l'agitation pendant 48 heures. Le pH des solutions est alors à nouveau mesuré, il correspond au  $\text{pH}_{\text{final}}$ . La courbe représentant le  $\text{pH}_{\text{final}}$  en fonction du  $\text{pH}_{\text{initial}}$  est tracée. Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  du charbon actif correspond alors au pH d'une solution pour laquelle la courbe traverse la première bissectrice ( $\text{pH}_{\text{initial}} = \text{pH}_{\text{final}}$ ).

### **2.5. Adsorption de micropolluants en milieu aqueux**

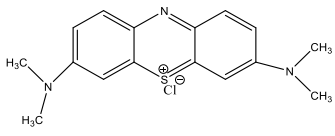
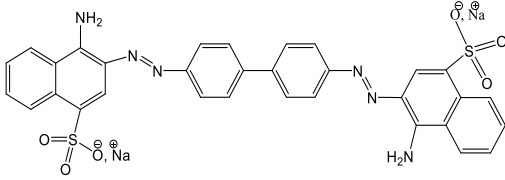
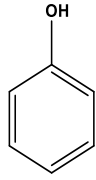
Le bleu de méthylène, le phénol et le rouge Congo sont les polluants utilisés dans cette étude. Le Tableau 2.2 présente les caractéristiques de ces trois polluants. Ils sont émis par diverses installations industrielles comme l'industrie textile ou pétrochimique. Leur présence dans l'environnement ou dans les eaux est particulièrement préoccupante en raison de leurs effets toxiques sur la santé humaine et sur l'environnement (Ahmed et Dhedan, 2012; Ebadollahzadeh et Zabihi, 2020).

Le bleu de méthylène est un colorant cationique de référence utilisé pour évaluer la capacité des matériaux à adsorber dans les mésopores (Mbarki *et al.*, 2022).

Le phénol et ses dérivés sont des polluants organiques classés 11<sup>ème</sup> sur 126 polluants prioritaires identifiés par l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (US EPA) et l'Union européenne (Girish et Ramachandra, 2014). Il est souvent utilisé comme soluté de référence dans les études d'adsorption en phase liquide pour décrire des matériaux microporeux (Dąbrowski *et al.*, 2005).

Le rouge Congo, dans le système de classification constitué de l'index des couleurs est considéré comme un colorant anionique (Li *et al.*, 2020). Il est nommé *l'acide benzidinediazobis-1-naphtylamine-4-sulfonique* par l'UICPA, c'est une molécule complexe et difficile à éliminer. Il est toxique pour de nombreux organismes, cancérigène et mutagène (Afkhami et Moosavi, 2010). En raison de sa structure aromatique et de ses propriétés physicochimiques relativement stables, il est difficile de le biodégrader (Rao *et al.*, 2023).

**Tableau 2. 2** : Informations sur les molécules qui ont fait l'objet de cette étude

	Bleu méthylène	Rouge Congo	Phénol
Formule brute	$C_{16} H_{18} N_3 S Cl$	$C_{32} H_{22} N_6 O_6 S_2 Na_2$	$C_6 H_6 O$
Formule sémi-développée			
Nom systématique	Chlorure de 3,7 bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique	Hydroxybenzène
$\lambda_{max}$ (nm)	663	500	270
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	319,852 ± 0,022	696,663 ± 0,04	94,1112 ± 0,0055
Nature du colorant	Cationique	Anionique	Phénolique

### 2.5.1. Processus de mesure des capacités d'adsorption

#### Principe

Le principe du test d'adsorption repose sur la mise en suspension d'une masse  $m$  du charbon actif dans une solution de volume  $V$  et de concentration initiale  $C_0$ . Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéfinis ou à l'équilibre de la réaction et analysés. Les concentrations résiduelles de la solution polluante sont déterminées et utilisées pour calculer la quantité des molécules de l'adsorbat fixées par le substrat afin d'obtenir sa capacité d'adsorption.

Ainsi, deux (02) objectifs à ces mesures sont fixés : la réalisation des isothermes d'adsorption, d'une part, et l'étude cinétique de la réaction, d'autre part. L'ensemble des conditions pour la réalisation des isothermes et la mesure de la cinétique d'adsorption des différents polluants sont détaillés dans le Tableau 2.3.

**Tableau 2. 3** : Conditions des essais d'adsorption des polluants

Polluants	Type de mesures	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Masse du charbon (mg)	Volume de solution (mL)	Durée de contact
Bleu de méthylène	Cinétique	200	50,0	100,0	5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180 (en min)
	Isotherme	50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000, 4000, 8000, 10 000	50,0	50,0	20 heures
Phénol	Cinétique	50,0	100	100,0	5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180 (en min)
	Isotherme	50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1500	100	50,0	20 heures
Rouge Congo	Cinétique	50,0	100	100,0	5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180 (en min)
	Isotherme	50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1500	100	50,0	20 heures

### ***Etude de la cinétique d'adsorption***

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer les vitesses de la réaction, la quantité de molécules adsorbées à différents intervalles de temps et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de la réaction. Une masse  $m$  du matériau carboné est introduit dans un erlenmeyer (250 mL) contenant 100 mL de la solution polluante. L'ensemble est soumis à une agitation ( $100 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$  via un barreau aimanté) et est régulé à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , la température étant mesurée par un thermocouple relié au régulateur de la plaque chauffante (Figure 2.6). Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps prédéterminés et sont filtrés au moyen d'une seringue munie de filtres ( $0,45\mu\text{m}$ ).



**Figure 2.6 :** Photo du dispositif utilisé lors de l'étude de la cinétique d'adsorption

### ***Etude des isothermes d'adsorption***

Les isothermes d'adsorption indiquent la capacité d'adsorption de l'adsorbant en fonction de la quantité d'adsorbat à l'équilibre. Pour tracer les isothermes, il s'agit de suivre les effets de la concentration sur les différents paramètres de l'adsorption. A cet effet, une masse de charbon actif est introduite dans plusieurs erlenmeyers (125 mL) contenant 50 mL de la solution polluante de concentrations initiales  $C_0$  variables et au pH libre de la solution. L'ensemble est placé dans une étuve disposant d'un plateau d'agitation (Figure 2.7) et est

maintenu à 20°C sous une agitation à 100 tours.min<sup>-1</sup> pendant 20 heures, durée supérieure au temps d'équilibre.

Les conditions de la réalisation des isothermes d'adsorption des polluants sur les charbons actifs sont présentées dans le Tableau 2.3.



**Figure 2.7** : Photo de l'étuve munie d'un plateau d'agitation utilisée pour l'évaluation des isothermes d'adsorption.

Pour le tracé des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène, les concentrations initiales  $C_0$  varient entre 50 et 10 000 mg.L<sup>-1</sup>. Dans la littérature, on note que le choix des concentrations délimitant la zone d'étude varie d'un groupe de chercheurs à un autre, cela laisse à pressentir que ce choix est dû à des essais préliminaires, donc, cela dépend de l'efficacité des matériaux adsorbants utilisés. Dans cette étude, même à 2 000 mg.L<sup>-1</sup>, l'efficacité des matériaux conduit à poursuivre les essais et à vérifier s'il y a une asymptote au palier ou pseudo-palier rencontré dans la littérature. Ainsi, vu l'efficacité de leur fixation observée lors des travaux préliminaires, les concentrations initiales de 10 000 mg.L<sup>-1</sup> lors des essais sont atteintes.

De même avec le phénol et le rouge Congo, ces isothermes sont représentées à partir des essais effectués dans les mêmes conditions, mais à des concentrations initiales  $C_0$  qui varient entre 50 et 1 500 mg.L<sup>-1</sup>. Ce domaine d'essais choisi est notamment dû à des essais préliminaires qui montrent la plus faible efficacité des matériaux carbonés vis-à-vis de ces polluants.

Il faut noter que les essais réalisés sont purement empiriques dans l'objectif de trouver la capacité optimale de chaque matériau élaboré. Puisque dans les eaux résiduaires, il est

quasiment impossible de trouver ces concentrations. Par exemple, pour le phénol il est difficile de retrouver des concentrations au-delà de 10 mg.L<sup>-1</sup> dans les eaux usées.

### **Analyse des solutions polluantes**

L'analyse des solutions polluantes consiste à déterminer la concentration résiduelle des molécules des polluants dans ces dernières. Elle est faite à l'aide d'un lecteur de plaque associé à un PC (Figure 2.8) ou au spectrophotomètre UV/Visible à la longueur d'onde ( $\lambda$ ) pour laquelle la solution absorbe plus la lumière. Au cours des essais, l'analyse des solutions traitées conduit parfois à des dilutions des effluents de concentrations résiduelles trop élevées afin de rester dans les domaines de validités des appareils de mesures de l'absorbance et de la courbe d'étalonnage tracée entre 0 et 100 mg.L<sup>-1</sup>. Les résultats obtenus permettent de tracer les courbes  $q_t = f(t)$  et  $R(\%) = g(t)$ .

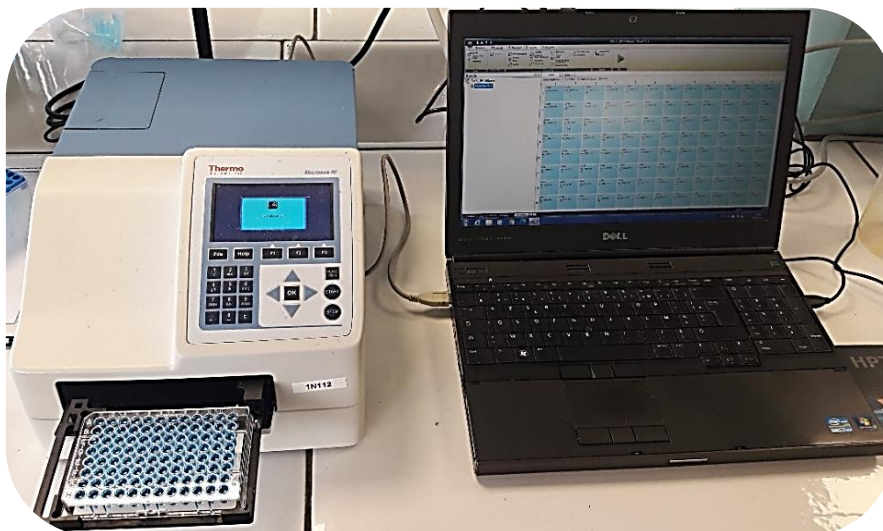
La quantité de colorant adsorbée à un instant  $t$  ( $q_t$ ) et le taux d'élimination  $R$  (%) sont calculés comme suit (Olorundare *et al.*, 2014 Kilic *et al.*, 2011) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (2.25)$$

et

$$R(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100. \quad (2.26)$$

avec  $C_0$  : concentration initiale de la solution (mg.L<sup>-1</sup>);  $C$  : concentration résiduelle à l'instant  $t$  (mg.L<sup>-1</sup>);  $V$  : volume de la solution traitée (L);  $m$  : masse du charbon actif (g).



**Figure 2.8** : Photo du lecteur de plaque muni d'un PC pour l'analyse des solutions traitées.

### 2.5.2. *Approches mathématiques de modélisation de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption des composés en milieu liquide*

Plusieurs approches ont été développées dans le chapitre 1 pour modéliser la cinétique et les isothermes d'adsorption en phase aqueuse. Dans la présente thèse, le choix est porté sur les modèles mathématiques les plus utilisés dans les études similaires, afin de favoriser les analyses comparatives.

Dans cet ordre d'idées, la cinétique pseudo – premier ordre, la cinétique pseudo – second ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de Weber et Morris sont utilisés pour modéliser la cinétique d'adsorption des trois solutés que sont : le bleu de méthylène, le phénol et le rouge Congo.

Les approches de Langmuir, de Freundlich et de Tempkin sont les plus utilisés pour la modélisation les données expérimentales des essais d'adsorption.

### 2.5.3. *Etude thermodynamique du phénomène d'adsorption des matériaux adsorbants*

Le but de l'analyse thermodynamique du phénomène d'adsorption consiste à connaître sa nature. L'effet de la température sur l'adsorption est associé à plusieurs paramètres thermodynamiques, tels que, l'enthalpie libre, l'énergie libre de Gibbs et l'entropie. Les valeurs de leur variation sont utilisées pour décrire les caractéristiques du processus.

A cet effet, 50 mg du charbon actif sont introduits dans 50 mL de la solution polluante de concentration initiale  $C_0$ . Le tout est placé dans un réacteur adiabatique lors des essais d'adsorption (Figure 2.7) et agité à 100 tours.min<sup>-1</sup>. L'influence de la température a été mesurée à 20, 35 et 50°C. Les concentrations initiales des adsorbats sont 1000, 100 et 50 mg.L<sup>-1</sup> pour le bleu de méthylène, le rouge Congo et le phénol respectivement.

Les équations suivantes ont été utilisées pour calculer les paramètres thermodynamiques :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.27)$$

$$\ln(k_e) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.28)$$

avec  $k_e = \frac{q_e}{C_e}$  : la constante d'équilibre ;  $q_e$  : la quantité adsorbée (mg.g<sup>-1</sup>) et  $C_e$  : la concentration à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>) ;  $\Delta H^\circ$  : la variation d'enthalpie (kJ.mol<sup>-1</sup>) et  $\Delta S^\circ$  : la variation

d'entropie en ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) du processus d'adsorption ; T: la température en K ; R: la constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

A partir du graphe  $\ln(k_e) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , on trouve une droite de pente  $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ .

De la variation de l'enthalpie libre ( $\Delta H$ ), le processus d'adsorption peut être :

- exothermique, lorsque  $\Delta H < 0$ , ce qui indique que l'élévation de la température diminue l'élimination par adsorption des molécules du polluant à la surface de l'adsorbant ;
- endothermique, lorsque  $\Delta H > 0$ , ce qui montre que l'augmentation de la température accroît l'élimination par adsorption des molécules de l'adsorbat.

La nature athermique, c'est-à-dire  $\Delta H = 0$ , indique que la capacité d'adsorption de l'adsorbat sur le substrat est constante quelle que soit la température. Il faut noter que des études n'ont pas encore relaté ce cas de figures. Cette même grandeur ( $\Delta H$ ) permet de dire si l'adsorption est chimique ou physique.

En effet, les valeurs de la variation d'enthalpie supérieures à  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  indiquent que le processus d'adsorption est chimique, *la chimisorption* (Pohndorf *et al.*, 2016; Fito *et al.*, 2017). Lorsque la variation d'enthalpie est inférieure à  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , le processus d'adsorption est physique, *la physisorption*. Alors, une adsorption exothermique est systématiquement physique.

Il est important de préciser que la valeur de la variation d'enthalpie attribuée pour que l'adsorption soit physique ou chimique est très controversée dans la littérature. Même si les valeurs de  $\Delta H$  se situant sur les intervalles de 2,1 à 20,9 et de 80 à 200  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  indiquent respectivement une adsorption physique et chimique, on trouve parfois 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  considérée comme la valeur supérieure que peut prendre  $\Delta H$  pour que le phénomène d'adsorption soit régi par la physisorption (Liu *et al.*, 2010; Ji *et al.*, 2011; Han *et al.*, 2020).

Quant à la variation de l'entropie, elle montre que le mécanisme d'adsorption a un caractère aléatoire ou non à l'interface. Il permet aussi d'affirmer si le processus d'adsorption est associatif ou dissociatif. Lorsque la valeur est positive l'adsorption a un caractère aléatoire ou dissociatif (Duan *et al.*, 2017; Fito *et al.*, 2017). La valeur négative indique un certain ordre ou un caractère associatif.

L'énergie libre de Gibbs indique que l'adsorption est spontanée et



thermodynamiquement favorisée ou non. Lorsqu'elle est négative, on confirme que l'adsorption est spontanée et thermodynamiquement favorisée. Par contre, les valeurs positives de la variation de l'énergie libre de Gibbs indiquent qu'il faut un apport de l'énergie pour réaliser l'adsorption (Taha *et al.*, 2016).

En général, l'étude thermodynamique révèle que l'adsorption est un processus physicochimique, endothermique, spontané et réalisable (Fito *et al.*, 2017).

## 2.6. Fonctions d'erreur utilisées dans la sélection des modèles appropriés

Le coefficient de détermination ( $R^2$ ), la somme des carrés des erreurs (SSE, %) et l'erreur relative moyenne (ARE, %) sont utilisés en comparant les données expérimentales et les résultats prédits par chaque modèle. La somme des carrés d'erreurs (SSE, %) est donnée par :

$$\mathbf{SSE} (\%) = \sum_{i=1}^N (\mathbf{q}_{e,exp} - \mathbf{q}_{e,cal})_i^2 \quad (2.29)$$

L'erreur relative moyenne (ARE, %) donnée par (Lütke *et al.*, 2019; Foo et Hameed, 2010) :

$$\mathbf{ARE} (\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\mathbf{q}_{e,exp} - \mathbf{q}_{e,cal}}{\mathbf{q}_{e,exp}} \right|_i \quad (2.30)$$

où N est le nombre de points de données.

Plus  $R^2$  est élevé, l'erreur relative moyenne et la somme des carrés d'erreurs sont faibles, plus l'ajustement est bon.

## Conclusion

L'étude du procédé global de l'élaboration des charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata* a été abordée. Des techniques ont été développées pour déterminer les caractéristiques physicochimiques et texturales, de même que les fonctions chimiques de surface des matériaux carbonés produits.

Les matériaux formulés ont été appliqués dans le traitement des eaux usées, où les molécules ciblées sont le bleu de méthylène, le phénol et le rouge Congo, qui représentent des modèles dans l'étude du phénomène d'adsorption en milieu aqueux.



# Résultats et Discussion



## **Chapitre 3 : Composition pariétale du précurseur des charbons actifs et étude du procédé de l'élaboration**

Le chapitre 3 présente dans un premier temps la composition en biopolymère du précurseur utilisé lors de cette étude. La détermination de cette composition est primordiale car elle représente l'un des paramètres sur lequel l'on se fonde pour savoir si une biomasse est prometteuse pour être un potentiel précurseur de charbon actif. Le bilan de matière et l'étude de la cinétique d'activation/pyrolyse représentent la deuxième partie de ce chapitre, permettant d'avoir une connaissance approfondie du processus d'élaboration.

### 3.1. Composition pariétale du précurseur des charbons actifs

Le Tableau 3.1 présente les proportions en biopolymère de la matière végétale utilisée au cours de ces travaux de thèse.

**Tableau 3.1 :** Composition en biopolymère de la coque de *Lophira lanceolata*

Composition pariétale		Lignine (%)	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)
<i>Lophira</i>	Coque prétraitée à la soude	33,8 ±1	41,3 ±1	24,8 ±1
<i>lanceolata</i>	Coque non prétraitée à la soude	33,8 ±1	40,4 ±1	25,7 ±1

La coque de *Lophira Lanceolata* est composée de 33,8 % de lignine, de 41,3 % de cellulose et de 24,8 % d'hémicellulose. La coque est donc plus riche en lignine que les autres précurseurs traditionnellement employés pour l'élaboration de charbon actif, tels que le bois de pin et la coque de noix de coco, comme l'indique le Tableau 1.6 (Cf page 99). Par ailleurs, le prétraitement à la soude semble ne pas avoir d'effet significatif sur la composition pariétale de la biomasse.

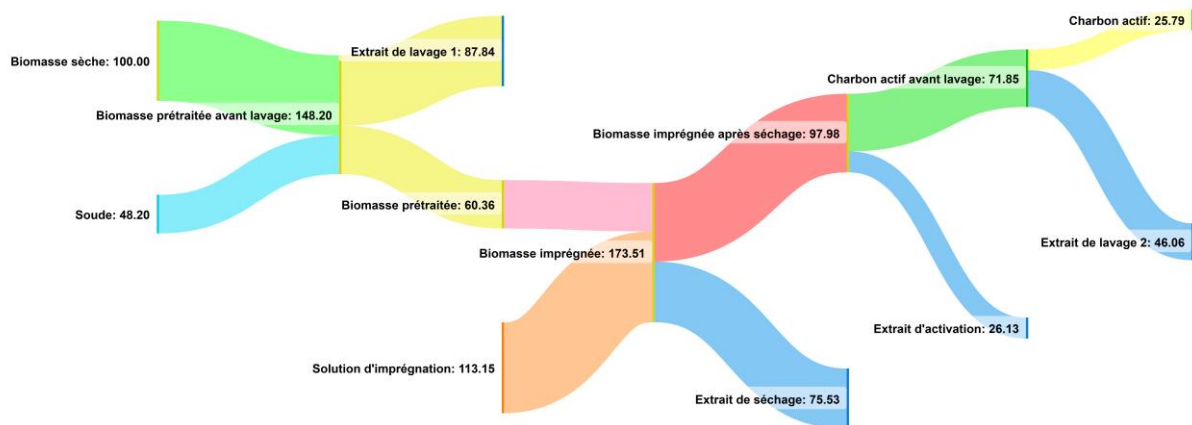
Ainsi, cette forte teneur en lignine conduirait essentiellement à des charbons actifs microporeux. Cette aptitude donnerait le champ libre à l'opérateur d'élaborer des matériaux microporeux ou non. En effet, il pourrait faire le choix en agissant sur la nature et le taux d'imprégnation de l'activateur pour obtenir des produits finaux micro, méso ou macroporeux.

### 3.2. Etude du procédé d'élaboration des charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata*

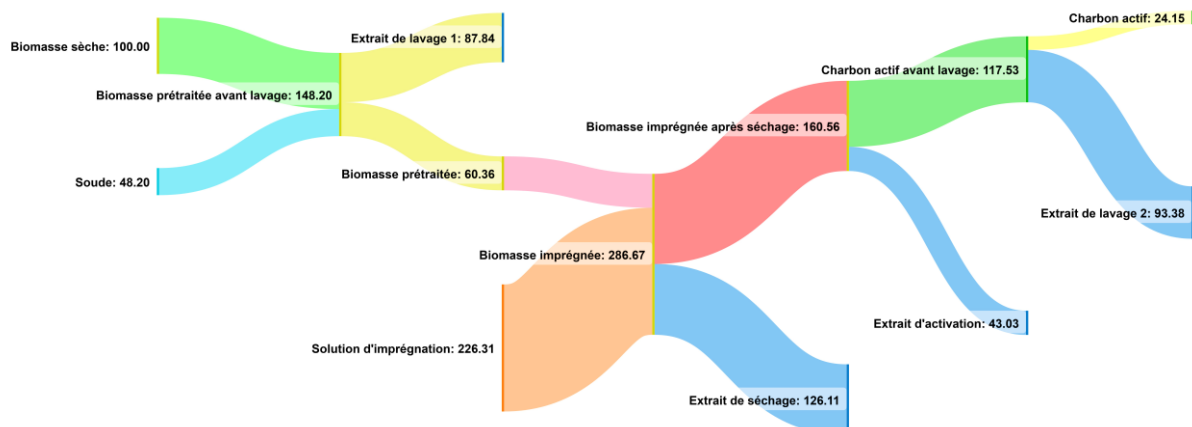
#### 3.2.1. Bilan matière de la production des charbons actifs à partir de coques de *Lophira lanceolata*

La Figure 3.1 montre les diagrammes de Sankey du bilan matière de l'élaboration des charbons actifs en fonction du taux d'imprégnation. Le bilan matière, à chaque étape de la

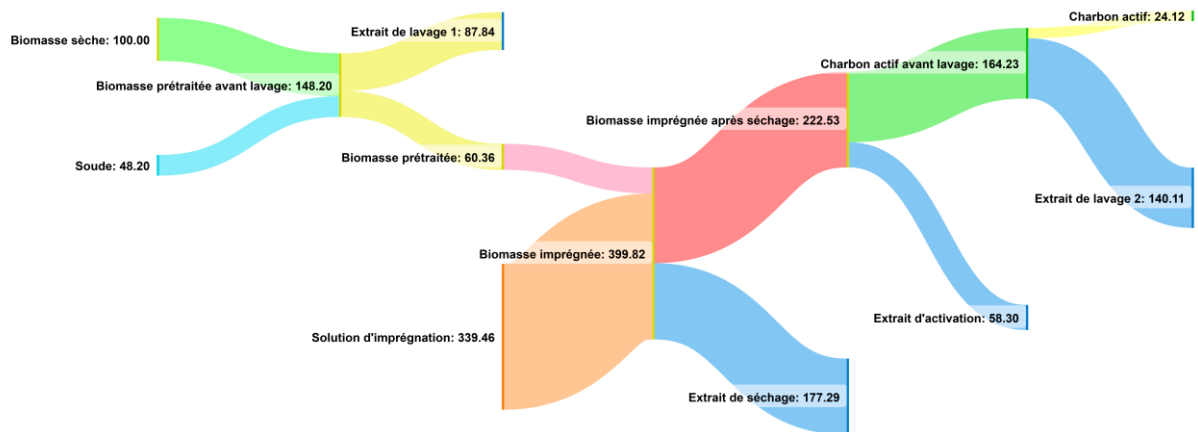
production des matériaux carbonés, a permis d'établir un bilan global de tout le processus d'élaboration. Il a été établi à partir de 100 g de biomasse. Les diagrammes présentent les bilans qualitatif et quantitatif après chaque étape du procédé d'élaboration. D'après ces résultats, et quel que soit le ratio d'imprégnation, 100 g de coques de *Lophira lanceolata* donnent environ 25 g de charbon actif.



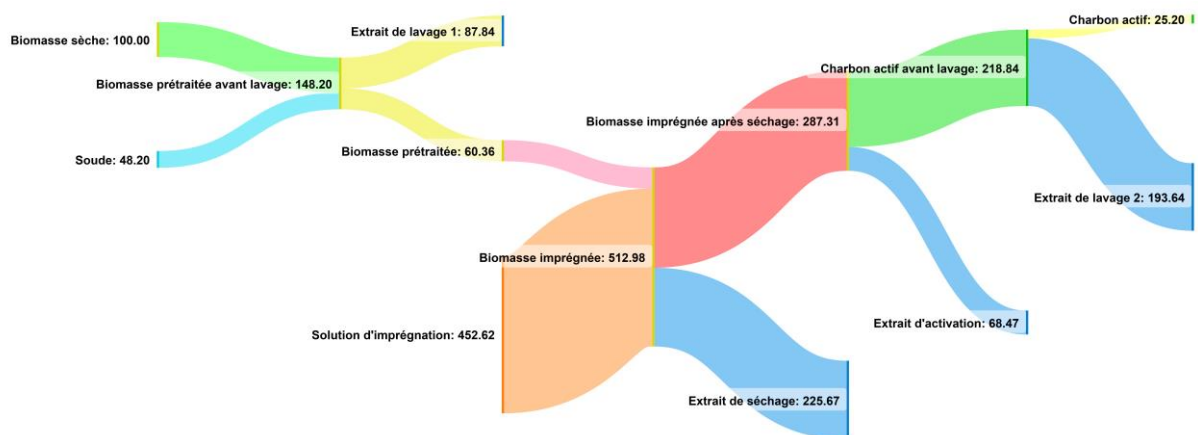
(a) Diagramme de Sankey de l'élaboration de charbon actif à partir de coques de *Lophira lanceolata* imprégné à l'acide orthophosphorique au ratio 1



(b) Diagramme de Sankey de l'élaboration de charbon actif à partir de coques de *Lophira lanceolata* imprégné à l'acide orthophosphorique au ratio 2.



(c) Diagramme de Sankey de l'élaboration de charbon actif à partir de coques de *Lophira lanceolata* imprégné à l'acide orthophosphorique au ratio 3.



(d) Diagramme de Sankey de l'élaboration de charbon actif à partir de coques de *Lophira lanceolata* imprégné à l'acide orthophosphorique au ratio 4.

**Figures 3.1** : Diagrammes de Sankey du bilan de matière global de production des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

Une masse de 100 g de matière sèche de coques de *Lophira lanceolata* est traitée avec une solution molaire de soude (48,2 g), soit une masse totale de 148.2 g. Le mélange est séché et subi plusieurs cycles de lavage à l'eau jusqu'à ce que le pH de l'eau recueillie après le lavage soit celui de l'eau utilisée. Après séchage, la masse de la matière sèche récupérée est en moyenne égale à 60,3 g soit une perte 87,7 g. La comparaison entre la masse initiale de matière sèche (100 g) et celle de matière prétraitée (60,3 g) révèle une perte de masse importante d'environ 40 % au cours de l'étape de prétraitement à la soude. L'élimination des minéraux et des huiles présents dans la biomasse initiale explique en partie ce résultat. mais ne peut en aucun cas expliquer une perte de masse aussi importante. Cette perte supplémentaire pourrait être attribuée également à une dégradation de la biomasse par la



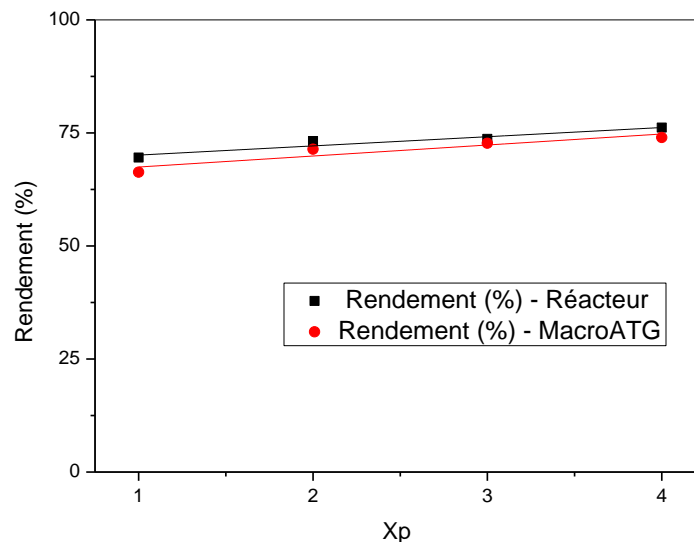
soude, cette dernière hypothèse étant néanmoins en désaccord avec les analyses pariétales présentées dans le Tableau 3.1 qui montrent que le prétraitement a très peu modifié la structure chimique de la matière. Cette importante perte de masse est alors certainement attribuée à la perte de matière obtenue au cours de chaque cycle de lavage.

Cette quantité imprégnée d'une, deux, trois ou quatre fois sa masse d'acide orthophosphorique, puis séchée, voit sa masse passer respectivement à 98 ; 160,6 ; 222,5 et 287,3 g. Il faut noter que la masse éliminée au cours de l'étape de séchage est supérieure à la masse d'eau additionnée au moment de l'imprégnation, ce qui indique qu'une partie de la matière s'est également dégradée en matière volatile (cf Tableau 3.2)

**Tableau 3.2** : Bilan quantitatif de l'étape du traitement à l'acide orthophosphorique lors de l'élaboration des charbons actifs

Xp	Masse biomasse prétraitée après lavage	Masse solution d'imprégnation	Masse eau dans échantillon imprégné	Masse H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> dans échantillon imprégné	Masse biomasse imprégnée	Masse imprégnée après séchage	M <sub>extrait séchage</sub> (M <sub>après imprégnation</sub> - M <sub>après séchage</sub> )	M <sub>dégradée</sub> (M <sub>eau dans échantillon</sub> - M <sub>extrait séchage</sub> )
1 : 1	60,4	113,1	52,8	60,4	173,5	98,0	75,5	-22,7
2 : 1	60,4	226,3	105,6	120,7	286,7	160,6	126,1	-20,5
3 : 1	60,4	339,5	158,4	181,1	399,8	222,5	177,3	-18,9
4 : 1	60,4	452,6	211,2	241,4	513,0	287,3	225,7	-14,5

Cette perte à l'étape de séchage après imprégnation est attribuée à deux phénomènes simultanés que sont l'élimination d'une part de l'acide, qui se déshydrate en pentoxyde de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) avant de se vaporiser, et la dégradation partielle de la biomasse d'autre part. Il est en revanche impossible de distinguer l'un de l'autre et de connaître précisément la teneur en biomasse résiduelle dans les échantillons après séchage. La quantité récupérée après imprégnation/séchage est soumise à l'activation/pyrolyse. La perte de cette étape appelée *Extrait d'Activation* sur les diagrammes est de 71,9 ; 117,5 ; 164,2 et 218,8 g respectivement pour les ratios 1:1, 2:1, 3:1 et 4:1. Elle représente alors d'environ 32 à 27 % de perte, soit un rendement en solide de la seule étape d'activation variant de 68 à 73 % lorsque le ratio passe de 1:1 à 4:1. Cette valeur a été aussi mesurée au cours de l'étude de la cinétique d'activation en macro-ATG. Comme il apparaît clairement sur la Figure 3.2, les valeurs obtenues sont très proches et légèrement dépendantes du taux d'imprégnation (variation du rendement de 68 à 73 % pour un taux allant de 1:1 à 4:1).



**Figure 3.2 :** Rendements de l'étape d'activation/pyrolyse sur la production des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation

Les lavages successifs du produit issu de l'activation/pyrolyse, qui éliminent les produits de réaction solubles conduisent à une perte significative d'une partie du produit final pour donner environ 25 g de charbon actif, est appelée *Extrait de Lavage 2*. Cet extrait est égal respectivement 46,1 ; 93,4 ; 140 et 193,6 g pour les ratios 1:1, 2:1, 3:1 et 4:1.

Le diagramme de Sankey proposé pour une activation chimique permet de faire les bilans qualitatif et quantitatif du processus d'élaboration afin d'identifier les étapes à améliorer pour éviter des pertes énormes comme au lavage. En outre, l'énergie et le coût sont des facteurs identifiés qui mériteraient également d'être analysés. Les diagrammes de Sankey aident à comprendre la performance de l'ensemble du système de production des charbons actifs.

Les valeurs du rendement du produit final sont relativement indépendantes du taux d'imprégnation et avoisinent 25 %. Ce rendement est sous-estimé. Il est calculé en supposant une masse de matière après prétraitement à la soude de 60,4 g alors qu'il a été préalablement démontré que celle-ci était largement sous-estimée du fait de pertes de masses importantes au cours des différents cycles de lavage. Ainsi, en supposant que la perte de masse relative à l'élimination des minéraux et des huiles au cours de l'étape de prétraitement à la soude ne peut dépasser 5 %, la valeur de rendement recalculée atteint environ 40 %, et reste indépendante du taux d'imprégnation.

Cette valeur de 40 % est en accord avec les différents travaux décrits dans la littérature dont une brève synthèse est donnée dans le Tableau 3.3. En effet, les valeurs de rendement

oscillent entre 25 et 42 % pour des températures d'activation comprises entre 450 et 500°C. Il est reconnu que la méthode d'activation à l'acide phosphorique induit un rendement de 40 % à une température d'activation de 500 °C, avec un temps d'activation de 2 heures (Lim *et al.*, 2010).

**Tableau 3.3** : Rendement de charbons actifs élaborés à partir de déchets agricoles par activation à l'acide phosphorique.

Précurseurs	t (h)	T (°C)	X <sub>p</sub>	Rendement (%)	Références
Gâteau de coton	1,5	450	2	29,80	Heidarinejad <i>et al.</i> , 2020
Goyave	1	600	1	42	Heidarinejad <i>et al.</i> , 2020
Mélasses	-	500	1,75	27	Legrouri <i>et al.</i> , 2018
Humins	-	400	-	51,40	Kang <i>et al.</i> , 2018
Noyaux de palmiers dattiers	1,2	450	3	41	Reddy <i>et al.</i> , 2012
Pierres de pêche	2	500	0,48	41,80	Attia <i>et al.</i> , 2008
Écorce d'eucalyptus	-	500	3	25,2	Patnukao et Pavasant, 2008
Racines de vétiver	1	600	1	48	Altenor <i>et al.</i> , 2009

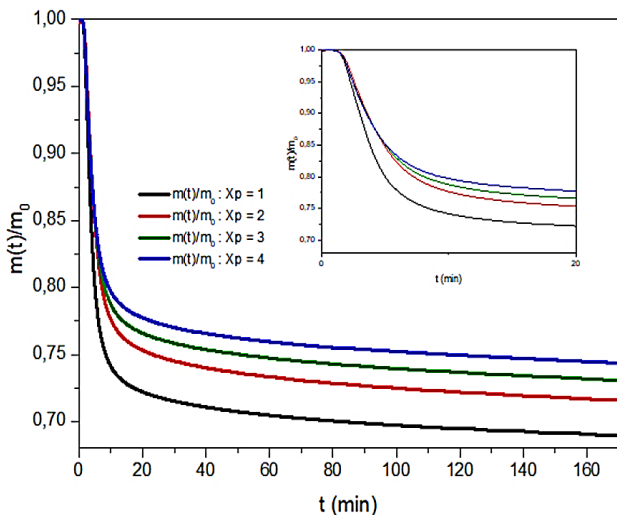
Concernant l'indépendance du rendement en fonction du taux d'imprégnation, la comparaison avec la littérature est plus compliquée. En effet, certains travaux de recherche ont montré que le rendement massique des charbons actifs est peu sensible à la variation du ratio d'imprégnation (Lim *et al.*, 2010; Balogoun *et al.*, 2015, 2016). D'autres travaux, en revanche montrent qu'une augmentation du ratio peut augmenter ou diminuer le rendement.

Par exemple Haimour et Emeish (2006) ou encore Patnukao et Pavasant (2008) ont montré que l'augmentation du taux d'imprégnation conduit à une diminution du rendement en charbons actifs. Cela est justifié par l'élimination continue du goudron piégé dans les pores. D'autres études sur d'autres agents activants sont en accord avec nos résultats. C'est le cas des résultats obtenus par Qasem *et al.* (2004) pour l'activation des graines d'olive avec le KCl et le ZnCl<sub>2</sub>. Kirubakaran *et al.* (1991) et Wu *et al.* (1997) ont obtenu des résultats similaires pour l'activation à l'acide orthophosphorique de coques de noix de coco et de maïs extrudé respectivement.

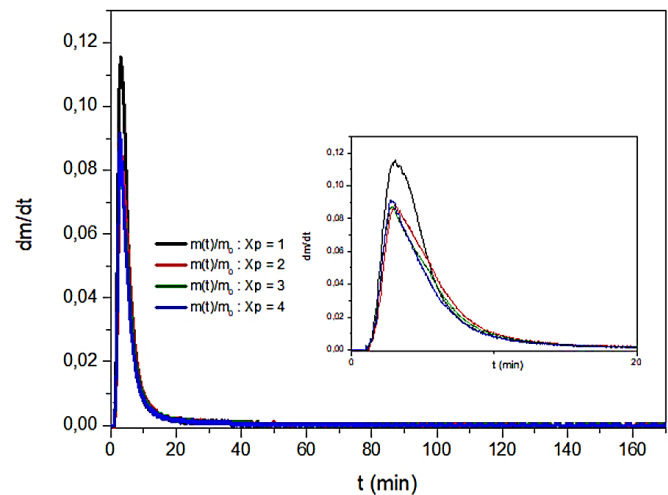
### 3.2.2. Etude de la cinétique d'activation/pyrolyse de la production des charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata*

#### 3.2.2.1. Etude thermogravimétrique de la matière première imprégnée lors de l'élaboration des charbons actifs

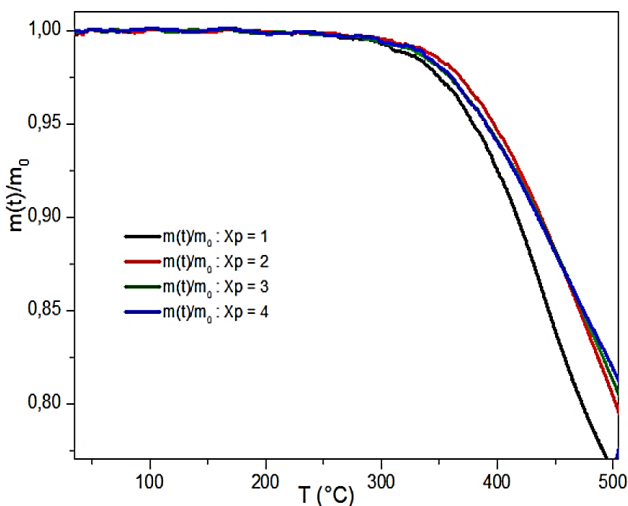
La Figure 3.3 montre les courbes de perte de masse et celles des dérivées associées en fonction du temps lors du procédé d'activation/pyrolyse à l'aide de la MacroATG.



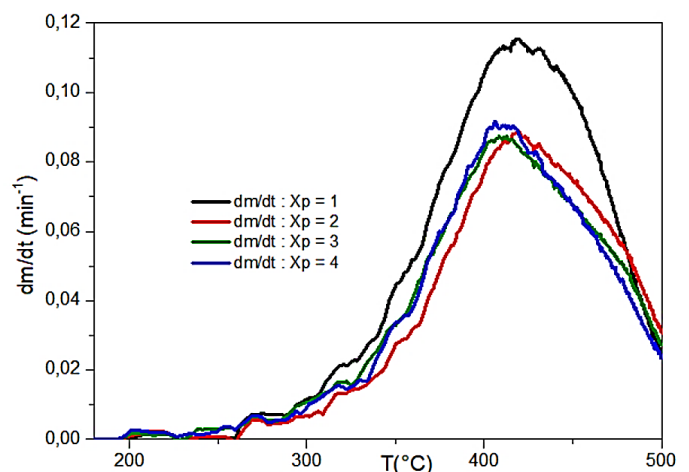
(a) Courbes de la masse réduite expérimentale en fonction du temps



(b) Courbes de la dTG expérimentale en fonction du temps.



(c) Courbes de la masse réduite expérimentale en fonction de la température



(d) Courbes de la dTG expérimentale en fonction de la température

**Figures 3.3 :** Courbes cinétiques du traitement thermique des coques de *Lophira lanceolata* imprégnés à l'acide orthophosphorique aux différents taux d'imprégnation.

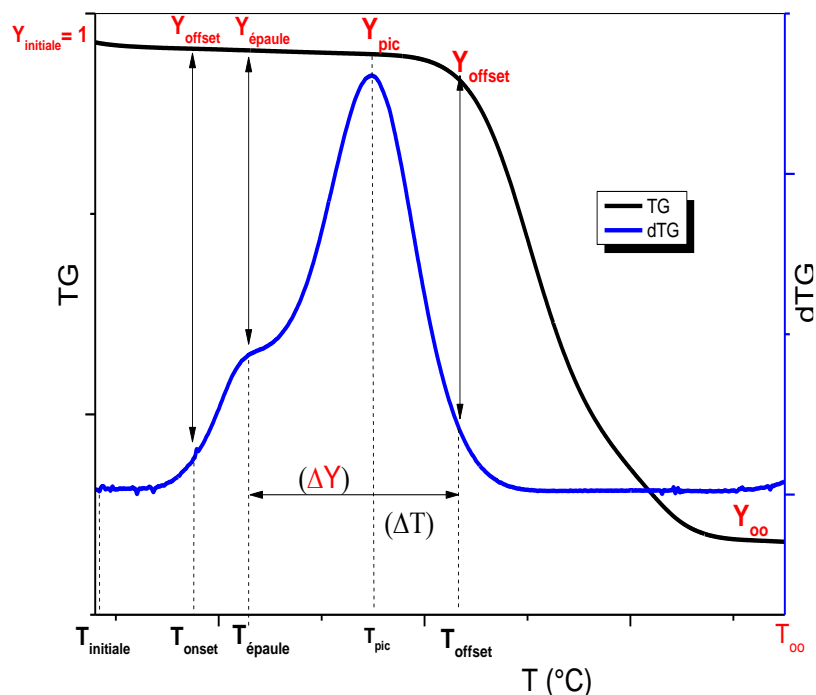
Les courbes de dTG indiquent que la perte de masse des échantillons s'est produite à des températures inférieures à 500 °C. Les pertes de masse observées à 500 °C, température

choisie comme limite supérieure de la température de pyrolyse, sont négligeables. L'augmentation du taux d'imprégnation déplace seulement les pics des courbes dTG vers la région des basses températures (422 °C pour le taux d'imprégnation 1:1 et 364 °C pour le taux d'imprégnation 4:1). Cette baisse de température est certainement liée au transfert de chaleur facilité par la quantité élevée d'acide. Comme déjà énoncé précédemment, la fraction massique du produit final augmente avec le taux d'imprégnation de 0,68 à 0,73.

La forme des courbes ATG et dTG est similaire pour toutes les conditions. Une comparaison plus fine des différents échantillons peut être faite à l'aide des paramètres suivants observables sur la courbe ATG : la température ( $T_{\text{Offset}}$ ) qui délimite le début de la région finale et la partie de la courbe qui permet de déterminer le taux de dégradation final ainsi que le rendement en produit final (charbon +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  résiduel) et la fraction de masse solide ( $Y$ ) détectée à 500 °C (Branca *et al.*, 2005). Aux paramètres précédents, s'ajoutent ceux observables sur la courbe dTG (Branca et Di Blasi, 2021), à savoir :

- ✓ la température initiale ( $T_{\text{initiale}}$ ) correspondant à une fraction de masse égale à 1 ;
- ✓ la température ( $T_{\text{Onset}}$ ) qui représente la température du début de la décomposition de l'échantillon ;
- ✓ la température de l'épaule ( $T_{\text{épaule}}$ ) souvent attribuée à l'élimination de l'hémicellulose;
- ✓ la température du pic ( $T_{\text{pic}}$ ) correspondant au taux de dégradation maximale ;
- ✓ les fractions massiques associées aux différentes températures citées ;
- ✓ la plage de température relative à la dégradation ( $\Delta T$ ) et la variation de masse correspondante  $\Delta Y$ .

La Figure 3.4 présente sur les courbes ATG et dTG les fractions massiques normalisées et les températures caractéristiques de la pyrolyse de coques de *Lophira* imprégnées à l'acide orthophosphorique.



**Figure 3.4** : Courbes ATG et dTG avec les fractions massiques normalisées et les températures caractéristiques recherchées pendant la pyrolyse de coques de *Lophira lanceolata* imprégnées à l'acide orthophosphorique.

Les résultats de ces évaluations sont répertoriés dans le Tableau 3.4.

**Tableau 3.4** : Paramètres caractéristiques des courbes de l'analyse thermique des différents échantillons

	$T_{initiale}$ (°C)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{pic}$ (°C)	$T_{offset}$ (°C)	$\Delta T$ (°C)	$Y_{initiale}$	$Y_{onset}$	$Y_{pic}$	$Y_{offset}$	$Y_{\infty}$	$\Delta Y$
CA – CLL <sub>1</sub>	36	130	425	≈ 500	400	1	0,99	0,77	0,74	0,69	0,74
CA – CLL <sub>2</sub>	38	135	420	≈ 500	400	1	0,99	0,82	0,78	0,72	0,78
CA – CLL <sub>3</sub>	38	135	418	≈ 500	400	1	0,99	0,83	0,79	0,73	0,79
CA – CLL <sub>4</sub>	40	135	410	≈ 500	400	1	0,99	0,85	0,80	0,74	0,80

- : Pas d'épaulement

Les courbes dTG des échantillons ont leur pic de dégradation maximum aux températures qui varient de 410 à 425 °C avec des fractions massiques de 0,77 à 0,85. En comparaison avec le comportement thermique de la biomasse non imprégnée, on peut noter l'absence de l'épaulement attribué classiquement à la dégradation de l'hémicellulose. Ce résultat est attribué au fait que l'hémicellulose est dégradée lors de l'imprégnation et du séchage qui s'en suit. La dégradation n'étant pas terminée au moment de l'arrivée au palier de température finale, la température ( $T_{offset}$ ) du début de la stabilisation de la fraction

massique est toujours égale à 500 °C avec des valeurs de  $Y_{\text{offset}}$  de 0,74 ; 0,78 ; 0,79 et 0,80 respectivement pour les ratios 1:1, 2:1, 3:1 et 4:1.

La plage de température relative à la dégradation des échantillons s'étend de 100 à 500 °C (Figure 3.3(d)) et est relativement indépendante du taux d'imprégnation. Il est important d'émettre quelques réserves sur la température initiale de la plage de dégradation. Elle est en effet inférieure à celle décrite dans la littérature pour les biomasses classiques plutôt de l'ordre de 180 à 220°C. Ce phénomène s'explique facilement par le gradient de température existant au sein de l'échantillon (entre la surface et le cœur) pendant la phase de montée de température, la vitesse de chauffe étant particulièrement grande

Les différences constatées au niveau du rendement en solide final (solide carboné +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  résiduel) qui augmente avec l'augmentation du taux d'imprégnation sont attribuables aux teneurs en biomasse et en matières inorganiques. En effet, plus le taux d'imprégnation est élevé, plus la quantité de biomasse est faible (i.e. Tableau 3.5). Ainsi, en considérant que seule la part de biomasse contenue dans les échantillons se dégrade et que son comportement thermique est indépendant du taux d'imprégnation, on observerait nécessairement une augmentation du rendement en solide. Néanmoins, en considérant que la teneur en biomasse dans les échantillons après séchage (celui qui suit l'imprégnation) reste le même qu'au moment de l'imprégnation, ce qui est peu probable aux vues des résultats décrits à la suite du Tableau 3.4, il apparaît clairement que l'hypothèse précédemment formulée (seule la part de biomasse contenue dans les échantillons se dégrade au cours de l'activation) ne peut être vérifiée notamment pour les échantillons les plus imprégnés dont le taux de dégradation au cours de l'activation dépasse la teneur en biomasse (i.e. Tableau 3.5).

**Tableau 3.5 :** Quantification des différents composants du produit de l'activation/Pyrolyse.

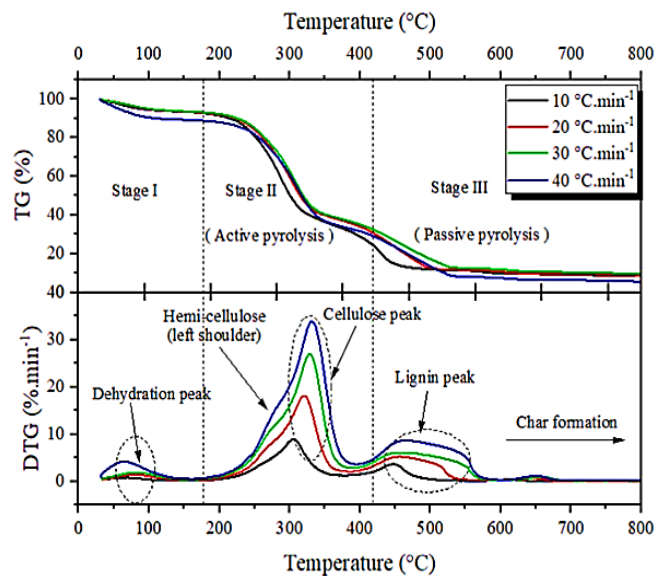
Xp	% Biomasse	% $\text{H}_3\text{PO}_4$	Rendement de l'activation/Pyrolyse	% Dégradation	Différence (% Biomasse - % Dégradation)
1 : 1	50	50	72,2	27,8	22,2
2 : 1	33,3	66,7	75,3	24,7	8,6
3 : 1	25	75	76,6	23,4	1,6
4 : 1	20	80	77,7	22,3	-2,3

% Biomasse : Taux de biomasse dans le mélange

%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  : Taux de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dans le mélange

% Dégradation : Taux de dégradation à l'activation/Pyrolyse

La Figure 3.5 montre le comportement thermique de la tige de moutarde indiquant les différents domaines de la décomposition de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine.



**Figure 3.5 :** Comportement thermique de la tige de moutarde montrant les différents domaines de la décomposition de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine (Narnaware et Panwar, 2022).

L'hémicellulose, la cellulose et la lignine constituant la biomasse lignocellulosique réagissent différemment sous l'effet de la température. Elles se décomposent dans la tige de moutarde à des températures de 200 – 325, 310 – 400 et 400-600 °C, respectivement. Selon Ehite *et al.* (2021), la courbe de dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique est la somme des courbes convoluées de ses composants constitutifs (la cellulose, l'hémicellulose et la lignine) et pour la plupart la perte de masse se produit essentiellement entre 200 et 400 °C. En conséquence, le processus de dégradation thermique peut être subdivisé en élimination de l'humidité (<120 °C) ; la décomposition de l'hémicellulose (150 – 360 °C) ; le chevauchement de la dégradation de la cellulose et de la lignine entre 360 et 425 °C avec la décomposition de la lignine qui peut s'étendre jusqu'aux températures supérieures à 500 °C (Sanchez-Silva *et al.*, 2012). Selon Grønli *et al.* (2002), la décomposition de l'hémicellulose est souvent représentée par un épaulement sur la courbe dTG. La légère différence du domaine de décomposition observée peut-être due à la matière première et surtout à la vitesse de chauffe. Les traitements préalables de la matière première peuvent avoir un effet significatif sur la décomposition de celle-ci, tel est le cas de la présente étude où les coques sont lavées à l'eau, prétraitées à la soude et imprégnées à l'acide orthophosphorique. L'ensemble de ces opérations pourrait expliquer l'absence totale de l'épaulement de la courbe dTG constatée (Figure 3.4d).



Dans le but de bien comprendre le comportement thermique de la biomasse imprégnée au cours de l'activation/pyrolyse, les données thermogravimétriques obtenues sont ensuite modélisées et plusieurs paramètres massiques, cinétiques et énergétiques sont calculés et présentés dans les paragraphes suivants.

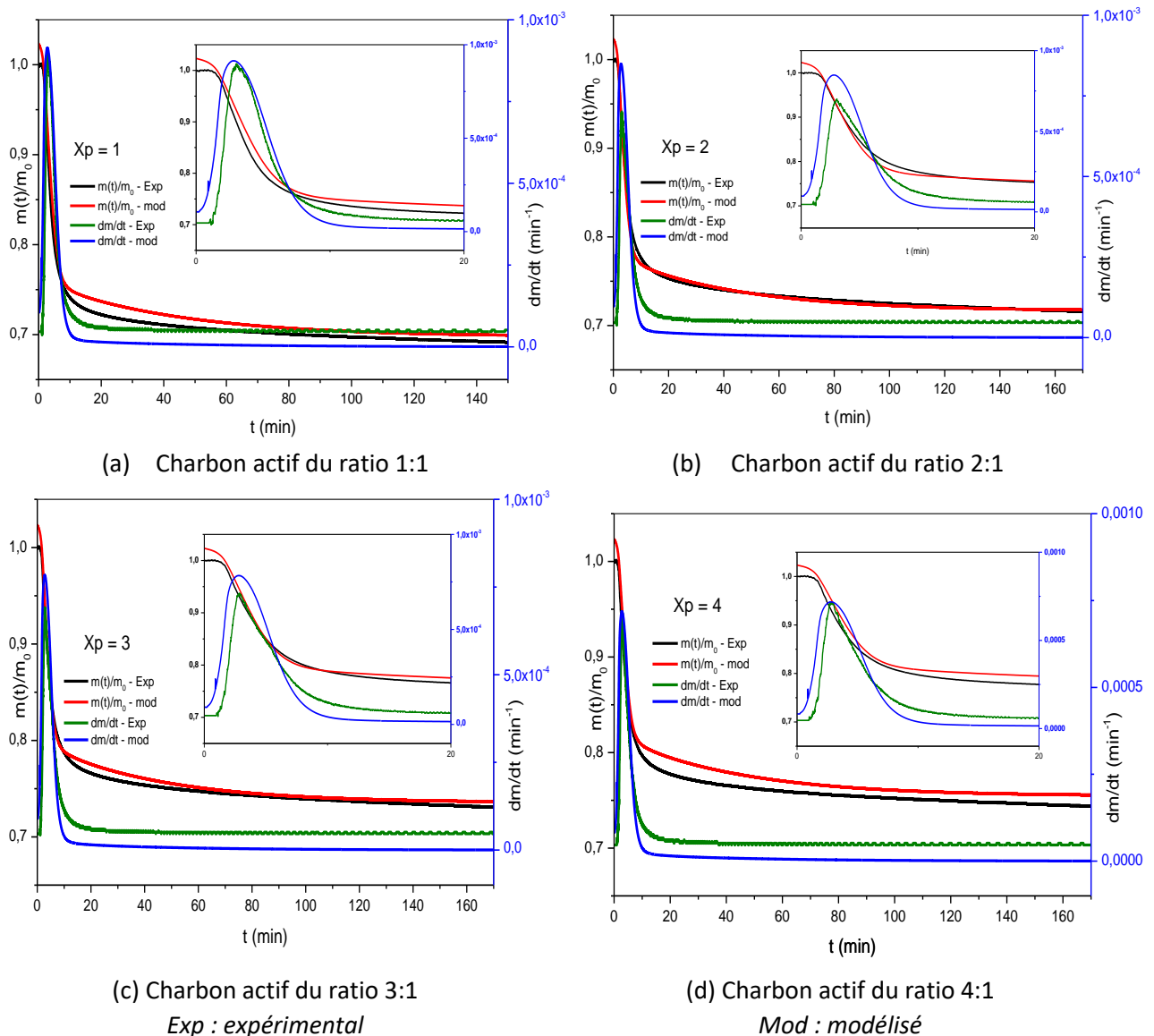
### **3.2.2.2. Modélisation de la cinétique d'activation relative à la dégradation de la biomasse**

A notre connaissance, aucun article scientifique ne relate de travaux relatifs à l'étude de la cinétique d'activation de charbons par voie thermochimique. Une analyse des données de décomposition thermique obtenues à partir des coquilles de noix et la bagasse de canne à sucre a révélé, qu'il est difficile de faire la modélisation des systèmes réactionnels hétérogènes (White *et al.*, 2011). Malgré ces obstacles, un modèle cinétique permettant de prédire l'évolution de la masse de l'échantillon au cours de l'étape d'activation en fonction du taux d'imprégnation est proposé.

Pour initier ces travaux, nous nous sommes inspirés de ceux relatifs à la pyrolyse du bois dans la mesure où c'est le procédé le plus proche en termes de conditions expérimentales (Grioui *et al.*, 2006; Girods *et al.*, 2008). Pendant ces études, plusieurs approches sont utilisées pour la modélisation de pyrolyse du bois ou des matériaux ligneux. Il s'agit des modèles basés sur une, deux, trois, quatre voire cinq réactions (une étape pour chacun des pseudocomposants). Ces modèles sont classés en trois catégories (Di Blasi, 1998) : les modèles à une étape, les modèles semi-globaux et d'autres qui sont basés sur la distribution des énergies d'activation. La présente étude aborde la modélisation cinétique du traitement thermochimique de la biomasse utilisée dans la production des charbons actifs. Un schéma à trois étapes (une étape pour chacun des pseudocomposants  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ ) largement utilisé pour la dégradation du bois est appliqué à la biomasse imprégnée à l'acide orthophosphorique. La modélisation des données expérimentales par l'approche mathématique utilisée permet de déterminer aussi bien les paramètres thermodynamiques et cinétiques tels que l'énergie d'activation, les constantes de vitesses et les fractions massiques de la biomasse et de ses composants.

La Figure 3.6 présente les évolutions de la perte de masse et de sa dérivée expérimentales et modélisées en fonction du temps. Les résultats de ces modélisations cinétiques représentés comparent les courbes thermogravimétriques et différentielles mesurées et modélisées des échantillons de ratios 1:1, 2:1, 3:1 et 4:1.

Les courbes ATG/dTG modélisées et expérimentales sont quasiment superposables, illustrées par la très faible valeur des erreurs (Tableau 3.6), ce qui permet d'affirmer que le modèle choisi rend correctement compte du comportement de l'échantillon au cours de l'essai. La Figure 3.6 confirme que la biomasse ne se comporte pas vraiment comme la somme de ses constituants (lignine, cellulose et hémicellulose) par l'absence de plusieurs pics ou d'épaulement. Cela pourrait être dû aux différents traitements de la biomasse qui influent sur le comportement thermique de la biomasse. Le seul pic intense observé pour chaque courbe dTG indique la prédominance de l'un des trois pseudocomposants ( $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ ) et le chevauchement des intervalles de températures de décompositions des différents constituants.



**Figures 3.6 :** Courbes de la masse normalisée et de la dTG expérimentales et modélisées en fonction du temps des coques de *Lophira lanceolata* imprégnées à différents taux d'imprégnation.

**Tableau 3.6** : Erreurs entre les valeurs de modélisation obtenues et les données expérimentales

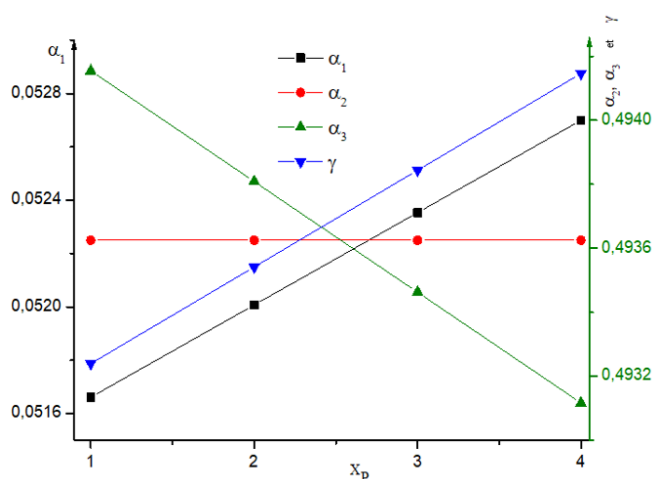
	Xp	Erf (m)	Erf (dm)
CA – CLL <sub>1</sub>	1	0,2867	1,55.10 <sup>-5</sup>
CA – CLL <sub>2</sub>	2	0,5185	1,56.10 <sup>-5</sup>
CA – CLL <sub>3</sub>	3	0,1290	9,37.10 <sup>-6</sup>
CA – CLL <sub>4</sub>	4	0,1789	8,52.10 <sup>-6</sup>

### 3.2.2.3. Etude de la dégradation thermique des coques de *Lophira* et ses composants lors de la production des matériaux carbonés

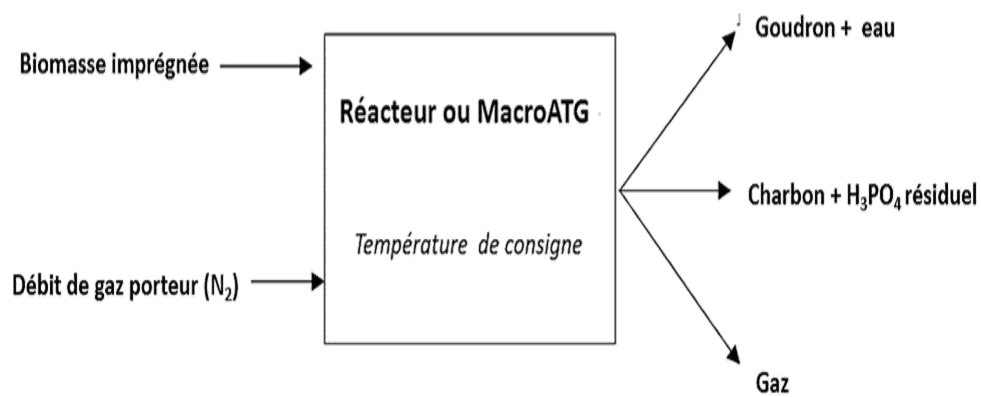
Afin de mieux comprendre l'influence de l'augmentation du taux d'imprégnation sur les caractéristiques de la pyrolyse, des paramètres cinétiques et énergétiques ont été déterminés à partir des données de modélisation. Ces données sont examinées entre elles et comparées avec les valeurs déjà disponibles et optimisées pour les mesures issues de la littérature.

#### (a) Fractions massiques des pseudocomposants du système de coques de *Lophira lanceolata*

La Figure 3.7 présente la variation des paramètres massiques en fonction du ratio d'imprégnation et le bilan qualitatif du processus global d'élaboration de charbons actifs de coque de *Lophira lanceolata*.



(a) Variation des paramètres massiques en fonction du ratio d'imprégnation de coque de *Lophira lanceolata*



(b) Bilan qualitatif du processus global d'élaboration des charbons actifs

**Figure 3.7 :** Variation des paramètres massiques en fonction du ratio d'imprégnation et bilan qualitatif du processus global d'élaboration de charbons actifs de coque de *Lophira lanceolata*.

Après plusieurs essais lors de la modélisation des données expérimentales, la meilleure description selon les modèles cinétiques choisis est obtenue lorsque la fraction de conversion ( $\alpha$ ) donne  $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$ . On en déduit alors que le pseudocomposant  $S_3$  est majoritaire tandis que le pseudocomposant  $S_1$  est très minoritaire. Ces paramètres varient avec le ratio d'imprégnation sauf les fractions  $\beta$  égales à 1 et  $\alpha_2$  qui sont restées constantes. Cela implique une augmentation de la réactivité du système dans la plage de conversion  $\alpha_1 = 0,07 < \alpha_2 < \alpha_3 = 0,48$  avec  $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$ . Cela explique également la décomposition thermique très facile des éléments constitutifs de la biomasse imprégnée. La faible valeur de  $\alpha_1$  justifie que le pseudocomposant  $S_1$  est une partie volatile du système. Ce qui est confirmé par l'équation de sa décomposition (Equation 2.3), qui est une volatilisation.

La valeur de  $\beta$  étant restée constante et égale à l'unité, justifie le fait que le composant intermédiaire B formé se transforme au fur et à mesure pour donner le produit final (Charbon +  $H_3PO_4$  résiduel). Le produit dérivé de la biomasse imprégnée pourrait avoir une fraction de conversion dans le complexe intermédiaire phosphaté de telle sorte que la somme des résidus de la coque de *Lophira*, de  $H_3PO_4$  et autres donne l'unité comme ce fut le cas de la fraction massique ( $\alpha$ ) des constituants de départ. Les fractions des éléments constitutifs du produit intermédiaire sont des paramètres inconnus qui pourraient être identifiées par les calculs s'il était stable et surtout si l'on s'assurait qu'il ne peut y avoir un réactif en excès. Or, cette dernière hypothèse est difficile à vérifier puisqu'il y a diverses quantités de l'agent d'activation ( $H_3PO_4$ ), qui ont été ajoutées.

La décroissance de  $\gamma$  en fonction du taux d'imprégnation est liée à la baisse de la quantité de la matière lignocellulosique dans le système, car plus le taux de  $H_3PO_4$  augmente pour passer à un ratio plus élevé, moins il y a du charbon phosphaté dans le système d'étude. De tout ce qui précède, il est à noter que la pyrolyse de la biomasse imprégnée par de l'acide orthophosphorique est donc très différente de celle de la biomasse saine et aussi d'après le bilan qualitatif (Figure 3.6b). La Figure 3.6(b) illustre que la biomasse imprégnée à l'acide orthophosphorique donne en plus du charbon, du goudron, du gaz ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , ...), mais de l'acide orthophosphorique résiduel.

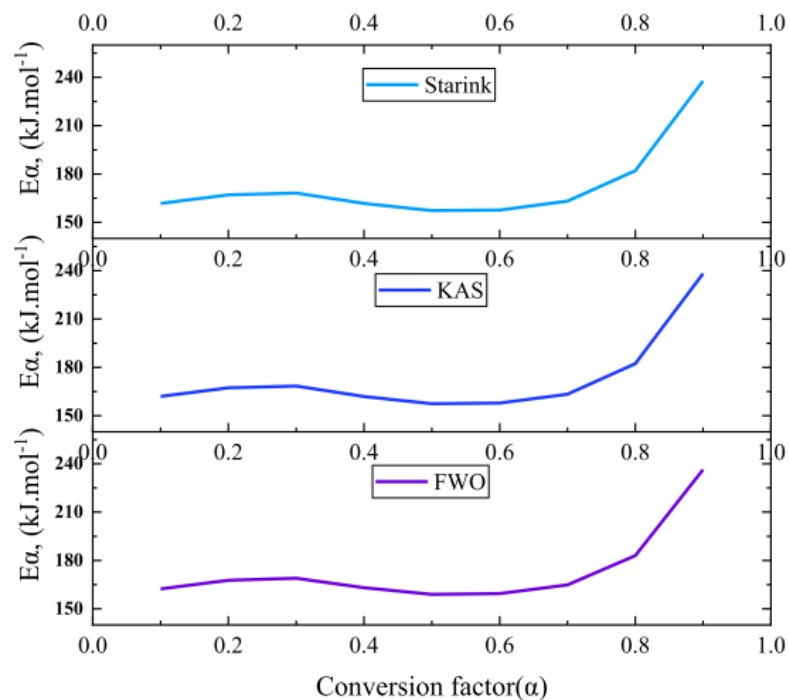
Les phénomènes observés dans cette étude ne peuvent être modélisés par une seule réaction, comme c'est le cas des travaux présentés ci-dessous. Dans les études similaires où des méthodes isoconversionnelles sont toujours appliquées à différentes fractions de conversion, il faut noter que celles-ci sont fonction de la température. Selon Karaeva *et al.* (2022), les fractions de conversion augmentent avec la température pour toute vitesse de chauffage. Elles sont liées à plusieurs grandeurs et permettent leurs estimations. Parmi celles-ci, se retrouvent l'énergie d'activation, la vitesse de dégradation, énergie libre de Gibbs, enthalpie et entropie (Parthasarathy *et al.*, 2021; Rammohan *et al.*, 2022; Ochu et Sani, 2023). Le Tableau 3.7 présente les différentes fractions de conversion utilisées dans les méthodes isoconversionnelles pendant les procédés thermiques (pyrolyse et gazéification).

**Tableau 3.7** : Différentes fractions de conversion utilisées dans les méthodes isoconversionnelles pendant les procédés thermiques

Echantillons	Procédé	Méthode	Fractions de conversion ( $\alpha$ )	Référence
Pulpe de noix de coco et de la coque de noix de coco	Pyrolyse	Coats-Redfern (CR), Méthode de l'énergie d'activation distribuée (DEAM), Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Starink et Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	0,05 – 0,8	(Ochu et Sani, 2023)
Fumier de chameau	Gazéification au dioxygène	DEAM, Friedman, FWO, Starink et KAS	0,1 – 0,9	(Parthasarathy <i>et al.</i> , 2021)
Digestat	Pyrolyse	Friedman, FWO, Starink et KAS	0,1 – 0,95	(Karaeva <i>et al.</i> , 2022)
Sciure de bambou torréfiée et de plastique sur la zéolithe H-ZSM-5	Pyrolyse	Friedman, FWO, Starink et KAS	0,1 – 0,8	(Alam <i>et al.</i> , 2021)
Delonix regia et de déchets tubulaires	Pyrolyse	DEAM, Friedman, FWO, Starink et KAS	0,1 – 0,8	(Rammohan <i>et al.</i> , 2022)
Tige de moutarde	Pyrolyse	FWO, Starink et KAS	0,1 – 0,9	(Narnaware <i>et Panwar</i> , 2022)

Dans ces travaux où les méthodes isoconversionnelles, telles que les modèles Coats-Redfern (CR), Méthode de l'énergie d'activation distribuée (DEAM), Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Starink et Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), les différentes valeurs de fractions de conversion utilisées pour le calcul des paramètres cinétiques sont comprises entre 0,05 et 0,95. Mais par ces calculs, certaines études observent des phases de variation des valeurs des paramètres (l'énergie d'activation), qui conditionnent les différentes plages pour les fractions de conversion avec un pas de 0,05. Par exemple, pour la pyrolyse de la coque de noix de coco sur l'intervalle  $0,05 < \alpha < 0,8$ , la fraction massique est choisie de 0,05 à 0,25 ; de 0,25 à 0,75 et de 0,75 à 0,8 par Ochu et Sani, (2023) pour déterminer les valeurs prises par l'énergie d'activation apparentes sur ces intervalles.

La Figure 3.8 montre la variation de l'énergie d'activation en fonction du facteur de conversion par les modèles FWO, KAS et Starink obtenue lors de l'étude cinétique de la pyrolyse de la tige de moutarde à l'aide de l'analyse thermogravimétrique.



**Figure 3.8 :** Variation de l'énergie d'activation en fonction du facteur de conversion de l'étude cinétique de la pyrolyse de la tige de moutarde à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (Narnaware et Panwar, 2022)

La Figure 3.8 justifie par les trois méthodes les différentes tendances que peut prendre l'énergie d'activation avec l'augmentation de la conversion. L'énergie d'activation obtenue par les trois méthodes varie en fonction de la fraction massique, ce qui pourrait justifier le calcul des paramètres cinétiques par intervalle de fractions massiques. Ces variations indiquent que la dégradation thermique est associée à la multiréaction complexe sous une atmosphère inerte, dont chaque réaction pourrait être associée à son énergie d'activation. Ce qui montre qu'il est difficile de considérer une réaction en une seule étape.

### **(b) Vitesses de dégradation par l'activation/pyrolyse lors de l'obtention des charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata***

Le Tableau 3.8 résume les paramètres cinétiques obtenus lors du calcul numérique à partir des données expérimentales obtenues pendant la production des charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata* aux différents taux d'imprégnation.

**Tableau 3.8** : Paramètres cinétiques de l'activation de la production des charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata* aux différents taux d'imprégnation.

	$X_P$	$k_1(s^{-1})$	$k_2(s^{-1})$	$k_3(s^{-1})$	$k_4(s^{-1})$
CA – CLL <sub>1</sub>	1	41,1	0,128	$2,4 \cdot 10^{12}$	696,0
CA – CLL <sub>2</sub>	2	41,1	0,128	$2,4 \cdot 10^{12}$	696,0
CA – CLL <sub>3</sub>	3	41,1	0,128	$2,4 \cdot 10^{12}$	696,0
CA – CLL <sub>4</sub>	4	41,1	0,128	$2,4 \cdot 10^{12}$	696,0

Il faut noter que les différentes constantes cinétiques ( $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  et  $k_4$ ) ne varient pas avec le ratio, mais varient d'un intervalle de température à un autre. Ce qui confirme, le fait, qu'elles dépendent de la température selon la loi d'Arrhenius. En considérant la constante de vitesse ( $k_i$ ), la décomposition du pseudocomposant  $S_1$  est lente avec  $k_1 = 41,1 \text{ s}^{-1}$  et celle de  $S_2$  est très lente avec  $k_2 = 0,128 \text{ s}^{-1}$ . La réaction de décomposition du pseudocomposant  $S_3$  est très rapide voire spontanée ( $k_3 = 2,4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) et la transformation du produit intermédiaire B en C est rapide avec  $k_4 = 696,0 \text{ s}^{-1}$ . Les constantes de vitesses obtenues sont très faibles (sauf le  $k_3 = 2,4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) par rapport à celles rencontrées dans la littérature (Broström *et al.*, 2012; Branca et Di Blasi, 2015, 2021).

Dans des travaux similaires, les valeurs des constantes de vitesse obtenues pour la réaction de décomposition thermique du bois de pin imprégné à l'acide orthophosphorique sont : 23,6 ; 61,4 ; 667,3 ; 5,53 et  $0,824 \text{ s}^{-1}$  respectivement pour la déshumidification ; la transformation de l'acide orthophosphorique en pentoxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ) ; l'évaporation du  $P_2O_5$  ; pour la carbonisation et pour le dégazage du charbon obtenu (Hared *et al.*, 2007). Les constantes de vitesse pour de la décomposition de la lignine imprégnée à l'acide orthophosphorique étaient de 4,20 ; 395,9 ; 326,4 ; 73,9 ;  $11,1 \text{ s}^{-1}$  respectivement pour la désorption de l'eau, la déshydratation de l'acide phosphorique en pentoxyde de phosphore, la volatilisation de  $P_2O_5$ , la carbonisation de la lignine activée et pour la libération pyrolytique des gaz de combustion du charbon (Montané *et al.*, 2005).

Les études de Rammohan *et al.*, (2022) ont montré par la copyrolyse non isotherme de *Delonix regia* et de déchets à l'aide de cinq modèles isoconversionnels (Friedman différentiel, Kissinger-Akahira-Sunose, Ozawa-Flynn-Wall, Starink et méthode de l'énergie d'activation distribuée) que les valeurs de la constantes de vitesse sont respectivement  $2,55 \cdot 10^{30}$  ;  $8,31 \cdot 10^{26}$  ;  $1,58 \cdot 10^{24}$  ;  $6,47 \cdot 10^{26}$  et  $5,15 \cdot 10^{26} \text{ min}^{-1}$ , donc dépendantes du modèle. Les travaux



de Parthasarathy *et al.* (2021) ont montré par gazéification du fumier de chameau à l'aide des modèles isoconversionnels, tels que les modèles d'Arrhenius, CR, DAEM, Friedman, FWO, KAS et Starink, que les valeurs de la constante de vitesse se situent dans une large gamme de  $10^0$  à  $10^{16}$ , ce qui signifie que des réactions complexes ont eu lieu au cours de la décomposition.

En général, la constante de vitesse faible ( $<10^9 \text{ s}^{-1}$ ) implique des réactions de surface, en revanche, si les réactions chimiques sont indépendantes de la surface, la faible valeur de la constante de vitesse peut être dû à un complexe fonctionnel fermé (Maia et de Morais, 2016). En revanche, une constante de vitesse élevés ( $\geq 10^9 \text{ s}^{-1}$ ) implique un complexe fonctionnel libéral.

### (c) Energies d'activation de dégradation par l'activation/pyrolyse de l'élaboration des charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata*

Cette dernière est liée aux fractions massiques et peut permettre de déterminer la réactivité et la sensibilité de chaque étape de la décomposition lors de l'activation/pyrolyse. Le Tableau 3.9 présente les énergies d'activation obtenues lors du calcul numérique par itération à partir des données expérimentales de l'élaboration des charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata* aux différents taux d'imprégnation.

**Tableau 3.9 :** Energies d'activation de l'élaboration des charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata* aux différents taux d'imprégnation.

	$X_p$	$E_{a1}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_{a2}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_{a3}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_{a4}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
CA – CLL <sub>1</sub>	1	74,5	14,8	84,8	200,0
CA – CLL <sub>2</sub>	2	74,5	14,8	84,8	200,0
CA – CLL <sub>3</sub>	3	74,5	14,8	84,8	200,0
CA – CLL <sub>4</sub>	4	74,5	14,8	84,8	200,0

Les valeurs de l'énergie d'activation déterminées sont 74,5 ; 14,8 ; 84,8 et 200 kJ.mol<sup>-1</sup> quels que soient les ratios (Tableau 3.9). Les énergies sont identiques, quel que soit le ratio, ce qui suggère son indépendance vis-à-vis de ce paramètre d'élaboration. En revanche, sa variation est fonction de la température et la vitesse de chauffe avec les valeurs identiques sur les mêmes intervalles de température tout au long du processus de pyrolyse/activation. Chen *et al.* (2015) ont montré que cette variation avec le degré de conversion pourrait révéler un changement de mécanisme au cours du processus de pyrolyse. Elle diminue de 74,5 à 14,8 kJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui indique que la déshydratation de la biomasse imprégnée est exothermique et

la décomposition de la biomasse commence à un niveau d'énergie beaucoup plus faible. On note un saut de 14,8 à 84,8 kJ.mol<sup>-1</sup> entre la deuxième et la troisième étape de la réaction (300 – 400 °C). Ce qui indique que la principale étape de perte de masse est un processus endothermique et que la réaction demande de plus en plus d'énergie pour se réaliser (Sun *et al.*, 2021). Dans la dernière étape (400 – 500°C), l'augmentation de l'énergie est également rapide (84,8 – 200,0 kJ.mol<sup>-1</sup>). Ce saut peut être expliqué par la limitation de la pyrolyse due à la croissance de la quantité du charbon, ce qui la rend plus énergivore (Chen *et al.*, 2015).

En effet, pour la décomposition du premier pseudocomposant S<sub>1</sub>, les énergies d'activation typiques sont comprises entre 84 et 140 kJ.mol<sup>-1</sup>, comparées à une valeur de 74,5 kJ.mol<sup>-1</sup> estimée dans cette étude (Branca *et al.*, 2005; Zoulalian *et al.*, 2005; Grioui *et al.*, 2006; Girods *et al.*, 2008). Pour la deuxième réaction, les énergies d'activation sont comprises entre 73 et 193 kJ.mol<sup>-1</sup>, comparées à une valeur de 14,8 kJ.mol<sup>-1</sup> obtenue (Girods *et al.*, 2008; Branca et Di Blasi, 2015). L'énergie d'activation de la troisième réaction est de l'ordre de 84,8 kJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui est inférieure à celles disponibles dans la littérature (112 kJ.mol<sup>-1</sup> < E<sub>a</sub> < 194,80 kJ.mol<sup>-1</sup>) (Branca et Di Blasi, 2004, 2021; Girods *et al.*, 2008). Enfin, pour la dernière réaction, correspondant à la décomposition du solide intermédiaire (B), une énergie d'activation de 200,0 kJ.mol<sup>-1</sup> est obtenue, comparée à 51 – 189,30 kJ.mol<sup>-1</sup> de la littérature (Zoulalian *et al.*, 2005; Grioui *et al.*, 2006; Broström *et al.*, 2012; Branca et Di Blasi, 2021). Ces valeurs sont obtenues pour le bois sain au lieu de la fibre (coque), comme ce fut le cas dans cette étude. Ainsi, plusieurs raisons expliquent la différence des résultats obtenus. Ces différences concernent la technique expérimentale (thermogravimétrique en régime dynamique vers un régime isothermique), la nature de la matière première (une coque fibreuse au lieu du bois), les températures de réaction, l'ajout de l'acide orthophosphorique (qui pourrait catalyser les réactions), le traitement mathématique des données et les mécanismes cinétiques, *etc.*

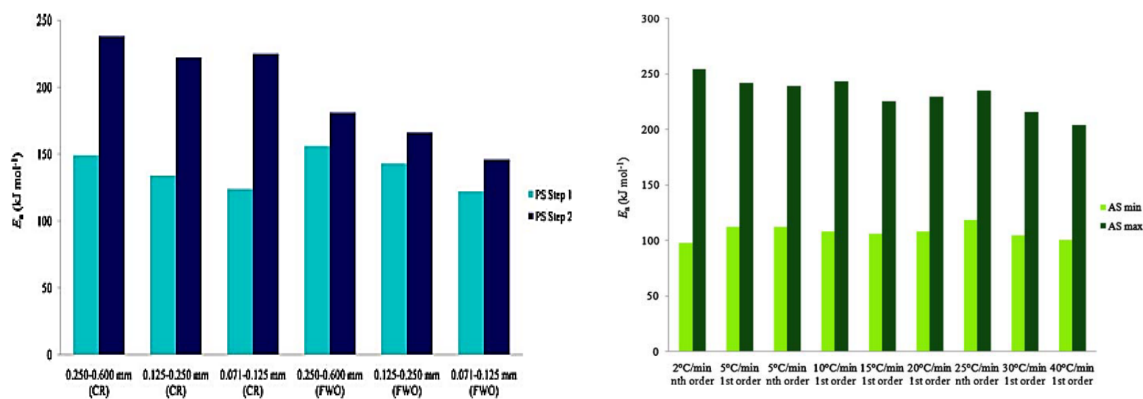
Dans des travaux similaires, les valeurs de l'énergie d'activation estimées pour la réaction de décomposition thermique du bois de pin imprégné à l'acide orthophosphorique sont : 30,80 ; 71,50 ; 102,2 ; 32,8 et 61,5 kJ.mol<sup>-1</sup> respectivement pour la déshumidification ; la transformation de l'acide orthophosphorique en pentoxyde de phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ; l'évaporation du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ; pour la carbonisation et pour le dégazage du charbon obtenu (Hared *et al.*, 2007). Les énergies d'activation pour la lignine imprégnée d'acide phosphorique étaient de 26,0 ; 72,0 ; 95,0 ; 47,7 ; 106,3 kJ.mol<sup>-1</sup> respectivement pour la désorption de l'eau, la

déshydratation de l'acide phosphorique en pentoxyde de phosphore, la volatilisation de  $P_2O_5$ , la carbonisation de la lignine activée et pour la libération pyrolytique des gaz de combustion du charbon (Montané *et al.*, 2005).

L'analyse des données cinétiques obtenues à partir de diverses biomasses a montré que leur validité est devenue sujet à controverse. Cela se remarque par la variation substantielle sur un intervalle très large des paramètres cinétiques (constantes de vitesse et énergies d'activation) calculés numériquement. Par exemple, l'énergie d'activation apparente des différentes coquilles de noix rencontrées dans la littérature varie de 11,2 à 262  $\text{kJ mol}^{-1}$  (White *et al.*, 2011). Même avec une biomasse spécifique l'écart entre les valeurs de l'énergie d'activation obtenues reste considérable. Les énergies d'activation apparentes des coquilles de noisettes est de 40,3 à 144,9  $\text{kJ.mol}^{-1}$  (Balci *et al.*, 1993; Denirbaş *et al.*, 1996), les coquilles d'amandes de 11,2 à 254,4  $\text{kJ.mol}^{-1}$  (Font *et al.*, 1993; Caballero *et al.*, 1997), les coquilles de noix de cajou de 130,2 à 293,5  $\text{kJ.mol}^{-1}$  (Tsamba *et al.*, 2006; Wilson *et al.*, 2011), les coquilles de riz de 26,7 à 190  $\text{kJ.mol}^{-1}$  (Kim *et al.*, 2022) et les coques de noix de coco de 7,3180 à 192,44  $\text{kJ.mol}^{-1}$  (Ochu et Sani, 2023). Par ailleurs, à partir des biomasses, telles que les déchets de bambou, coquilles de riz, tige de blé, tige de maïs et bagasse de canne à sucre, les énergies d'activation obtenues lors de la pyrolyse de leur lignine, cellulose et hémicellulose varie de 94,8 à 147  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , 158 à 210  $\text{kJ.mol}^{-1}$  et 26,0 à 39,8  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , respectivement (Kim *et al.*, 2022).

De nombreux facteurs sont à l'origine de ces déviations des paramètres cinétiques recherchés lors des études de la modélisation des données expérimentales de la pyrolyse. Selon White *et al.* (2011), il s'agit des conditions du procédé, les limitations du transfert de chaleur et de masse, l'hétérogénéité physique et chimique de l'échantillon et les erreurs systématiques. A ceux-ci s'ajoutent la différence des modèles cinétiques utilisés, l'ajustement de ces modèles (coefficient de détermination et autres fonctions d'erreurs), le taux de chauffage et la masse de l'échantillon. De plus les valeurs de l'énergie d'activation peuvent être influencées par le nombre d'étapes du modèle cinétique choisi.

La Figure 3.9 compare les valeurs de l'énergie d'activation apparente pour les coquilles de pistaches pour différentes tailles de particules à l'aide de la méthode intégrale basée sur l'équation de Coats et Redfern (CR) en une étape et la méthode de Flynn-Wall-Ozawa (FWO) séquentielle en deux étapes et pour des coquilles d'amandes à l'aide des modèles de réaction parallèles du 1<sup>er</sup> ou du n<sup>ième</sup> ordres.



(a) Différentes tailles de particules à l'aide des modèles CR et FWO.

(b) Différentes vitesses de chauffage en utilisant des modèles de réaction parallèles du 1<sup>er</sup> ordre ou du n<sup>ième</sup> ordre.

**Figure 3.9 :** Comparaison des valeurs d'énergie d'activation dans différentes conditions des Coquilles de pistaches (a) et des coquilles d'amandes (b) (White *et al.*, 2011).

Le graphique comparatif des valeurs de l'énergie d'activation pour les coquilles de pistaches montre que la réduction de la granulométrie des particules de pistaches de 0,250 – 0,600 à 0,071 – 0,125 mm diminue la valeur moyenne de l'énergie d'activation de 10 et 20 % pour CR et FWO, respectivement. Il permet d'affirmer que les particules de plus grosse taille nécessitent un niveau d'énergie plus élevé, car elles sont plus sujettes aux limitations de transport. Le même diagramme montre que le modèle CR donne systématiquement des valeurs d'énergie d'activation plus élevées que le modèle FWO. Ce qui permet de confirmer que de modèles différents donnent des résultats différents de l'énergie d'activation. Les études de Rammohan *et al.*, (2022) ont confirmé par la copyrolyse non isotherme de *Delonix regia* et de déchets de tubes à l'aide de cinq modèles isoconversionnels : Friedman différentiel, Kissinger-Akahira-Sunose, Ozawa-Flynn-Wall, Starink et méthode de l'énergie d'activation distribuée, que les valeurs moyennes de l'énergie d'activation sont respectivement 230,47 ; 208,13 ; 207,78 ; 208,38 et 208,13  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , donc dépendant du modèle, même si certains pourraient donner des résultats très proches. La même affirmation reste valable pour les modèles utilisés pour de différentes vitesses de chauffes et pour des différents ordres.

En effet, de la Figure 3.9 (b), l'effet de la vitesse de chauffage sur l'énergie d'activation pour la pyrolyse non isotherme de la coquille d'amande modélisée par des réactions simultanées illustre que la valeur maximale de l'énergie d'activation pour les réactions du premier ordre diminue de 16 % lorsque la vitesse de chauffage passe de 5  $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  à 40  $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ , tandis que la valeur minimale diminue de 10 %. Il est aussi intéressant de noter que la valeur

minimale de l'énergie d'activation pour les réactions de n<sup>ième</sup> ordre augmente de 21 % lorsque la vitesse de chauffage passe de 2 °C.min<sup>-1</sup> à 25 °C.min<sup>-1</sup>.

De même, les travaux de Karaeva *et al.* (2022) ont montré que les valeurs de l'énergie d'activation de la pyrolyse des digestats obtenues par les modèles Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Starink et Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) sont dans la gamme de 110,8 – 166,8 kJ.mol<sup>-1</sup> à une étape et de 73,1 – 158,3 kJ.mol<sup>-1</sup> en deux étapes.

## Conclusion

Cette étude a permis d'établir un bilan global du processus d'élaboration des charbons actifs à partir de coque de *Lophira lanceolata*. Le critère choisi repose sur le rendement obtenu après chaque étape. Elle facilite le bilan quantitatif et qualitatif du processus par une simple pesée à la balance. Ce bilan a été établi à partir de 100 g de biomasse, permettant ainsi la présentation des résultats selon le diagramme de Sankey. La cinétique du traitement thermique fait lors de la production a été étudiée et modélisée par l'approche de Grioui *et al.* (2006) et par la loi d'Arrhenius. Les valeurs de l'énergie d'activation nécessaire à la décomposition des différents pseudocomposants du ligneux ont été obtenues ainsi que leurs fractions massiques et leurs vitesses de dégradation. Cette méthode appliquée aux données expérimentales a permis d'obtenir les valeurs de ces paramètres sans ambiguïté.

Néanmoins, il est important de préciser que le modèle de dégradation choisi ici est basé sur celui de la pyrolyse de biomasse saine. Les mécanismes mis en jeu lors de l'activation étant différents, un mécanisme réactionnel différent aurait dû être imaginé. Ceci implique que le modèle utilisé n'est pas véritablement basé sur la physique de la réaction. Néanmoins, les données obtenues permettent de traduire de façon très satisfaisante le comportement thermique de la biomasse imprégnée et peut alors être utilisé pour le transfert à une échelle supérieure de ce procédé.



## **Chapitre 4 : Caractéristiques physicochimiques et texturales des matériaux carbonés élaborés**

Afin de parfaitement connaître les différentes propriétés physico-chimiques des charbons actifs élaborés au cours de ce projet, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées.

#### **4.1. Propriétés physicochimiques des charbons actifs**

##### **4.1.1. Analyse thermogravimétrique : détermination de la teneur en cendre, du taux de carbones fixes et de la quantité de matière volatile**

Les matériaux élaborés ont été étudiés par analyse thermogravimétrique pour estimer l'homogénéité et la pureté de la phase carbonée au travers du suivi de sa combustion sous air sec et sous azote. Les résultats de l'analyse thermique sont présentés sur la Figure 4.1 et dans le Tableau 4.1.

Tous les thermogrammes, obtenus sous air, présentent une petite perte de masse autour de 100 °C correspondant à une perte d'eau physisorbée. Une deuxième perte de masse très importante est observée entre 400 et 700 °C, avec une combustion en une seule étape, exceptée pour l'échantillon avec un taux d'imprégnation égal à 2 qui fait apparaître une contribution supplémentaire autour de 650 °C. L'augmentation du taux d'imprégnation n'a pas d'impact important sur les températures de combustion.

La perte de masse finale (Tableau 4.1), n'atteint pas les 100 %, comme attendu pour un matériau carboné pur, converti en CO<sub>2</sub>. Le résidu est principalement composé de cendres minérales et de polyphosphates. La structure poreuse des charbons actifs élaborés contient entre 1,02 et 4,04 % de cendres. De même que pour la température de combustion, la quantité de cendre minérale finale ne dépend pas du taux d'imprégnation. L'échantillon avec un taux d'imprégnation égal à 2 a un comportement singulier puisque la quantité de cendre n'est que de 1,02 %, bien inférieure aux trois autres matériaux.

À titre de comparaison, Budinova *et al.* (2006) ont déterminé une teneur en cendres pour les charbons actifs obtenus à partir de la biomasse boisée de bouleau traité à l'acide phosphorique dilué à 50 %, de 3,36 et 5,51 %. Puziy *et al.* (2007) ont obtenu une teneur en cendres comprise entre 5,51 et 15,91 % des charbons actifs préparés d'un mélange de noyaux d'abricots et de pêches à l'acide phosphorique dilué à 60 %. Les matériaux obtenus au cours de cette thèse semblent donc plus purs que les matériaux obtenus généralement.

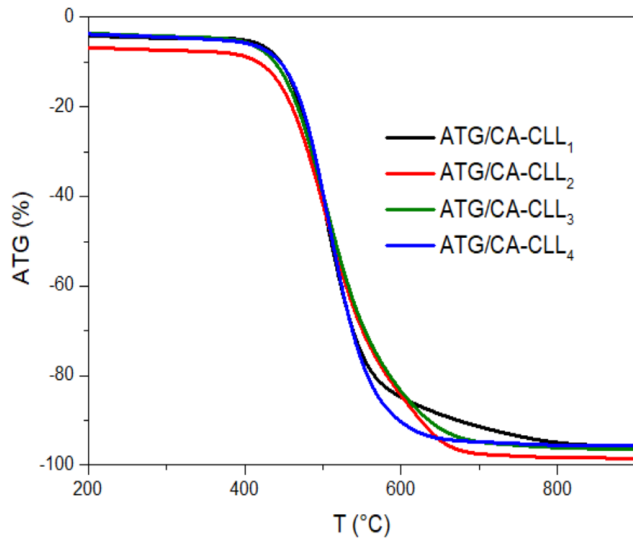
L'analyse thermique des échantillons sous azote a permis de déterminer le taux de matière volatile, provenant essentiellement de fonctions de surfaces (Tableau 4.1). Les



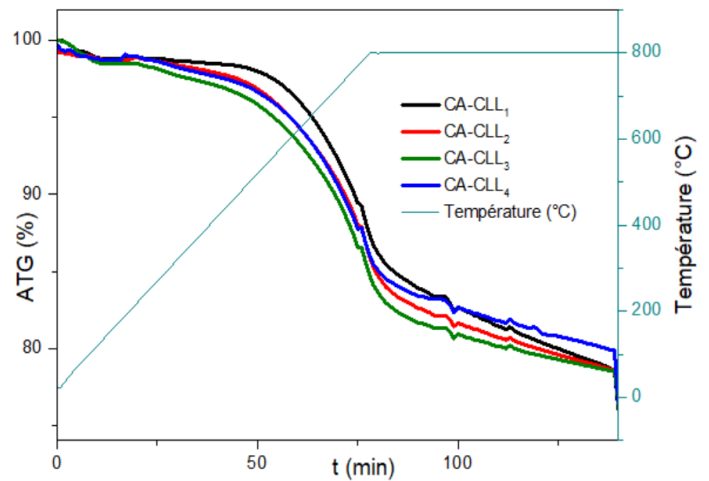
thermogrammes correspondants sont présentés sur les Figures 4.1 b et d). Il faut noter que l'élimination des fonctions de surface est progressive, elle commence autour de 400 °C et est maximale autour de 800 °C. D'après ces résultats, les charbons actifs présentent une teneur en matière volatile ou en fonctions de surface qui varie de 20,2 à 23,4 %. Une légère diminution du taux en matière volatile est constatée lorsque le ratio d'imprégnation est égal à 4.

De ce qui précède, on en déduit la teneur en carbone fixe qui varie de 72,6 à 75,9 %. Cette forte teneur obtenue représente un atout pour une meilleure capacité d'adsorption des charbons actifs, car il favorise un bon développement de la porosité.

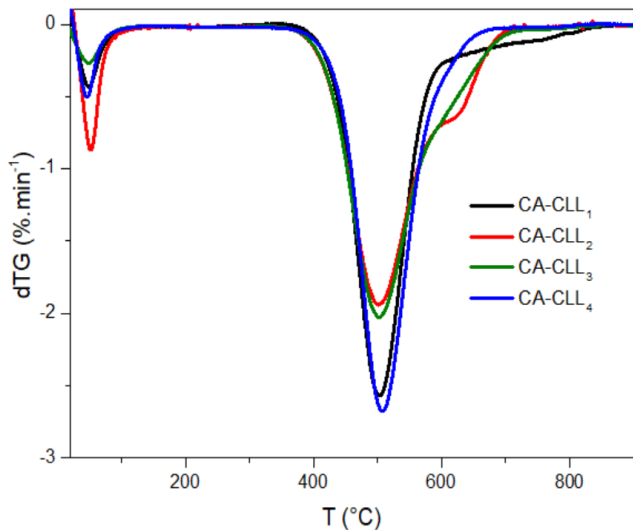
A titre de comparaison, les charbons actifs obtenus à partir de vinasse ou de marc ont des taux de carbones fixes, de matières volatiles et de cendres, respectivement de 66,2 ; 28,7 et 5,1 % (Seyrek *et al.*, 2020). Des charbons actifs préparés à partir de bambous imprégnés à l'acide orthophosphorique ont quant à eux des teneurs en carbones fixes, en matières volatiles et en cendres respectivement de 82,08 % ; 6,39 % et 3,94 % (Ngakan *et al.*, 2020a). Ainsi la nature de la biomasse de départ a un impact très important sur les caractéristiques chimiques du matériau final. Dans notre cas, les charbons actifs ont une fonctionnalisation de leur surface relativement importante.



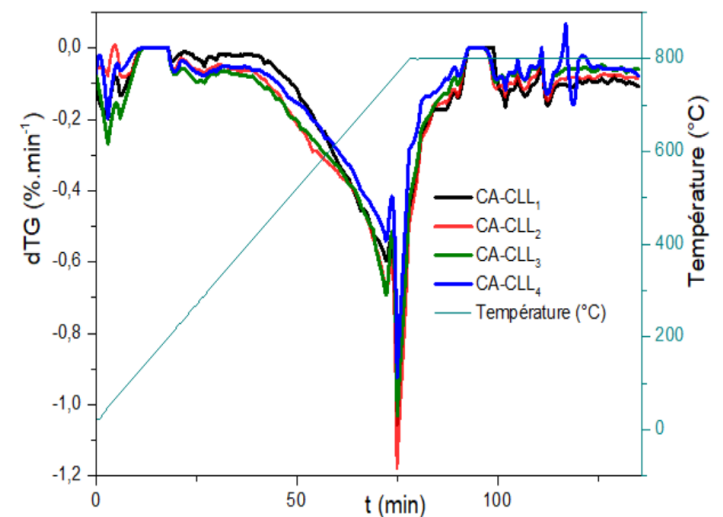
(a) Courbes ATG sous air des charbons actifs préparés à partir de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation



(b) Courbes ATG sous azote des charbons actifs préparés à partir de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation



(c) Courbes dTG sous air des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation



(d) Courbes dTG sous azote des charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

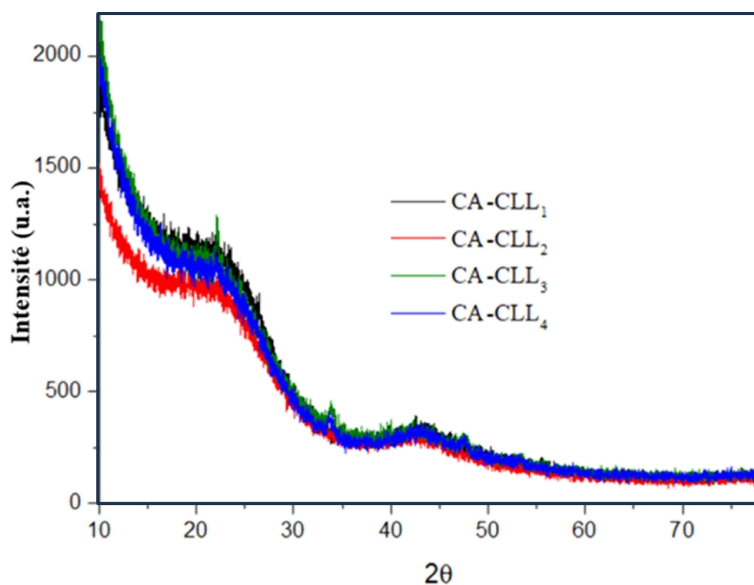
**Figure 4.1** : Courbes de l'analyse thermique des charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata* aux différents taux d'imprégnation à l'acide orthophosphorique.

**Tableau 4. 1** : Paramètres physicochimiques des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation à l'acide orthophosphorique

Echantillons	Taux de matières volatiles (%)	Taux de carbone fixe (%)	Teneur en cendre (%)
CA - CLL <sub>1</sub>	23,36	72,67	3,97
CA – CLL <sub>2</sub>	23,06	75,92	1,02
CA – CLL <sub>3</sub>	23,15	73,66	3,19
CA - CLL <sub>4</sub>	20,35	75,61	4,04

#### 4.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de rayons X des charbons actifs sont présentés sur la Figure 4.2. Ils montrent deux larges pics centrés à 22° et 43°, indiquant la présence de graphite hexagonal et d'un ensemble de carbones turbostratique. Au vu de la largeur des pics et de leur faible intensité, il est clair que ces charbons ne sont que très partiellement ordonnés, ce qui était attendu (Masoumi et Dalai, 2020). Les petits pics observés aux environs de 22 et 35 °C peuvent être attribués à la formation de polyphosphate lors du processus d'activation (Canales-Flores et Prieto-García, 2020).



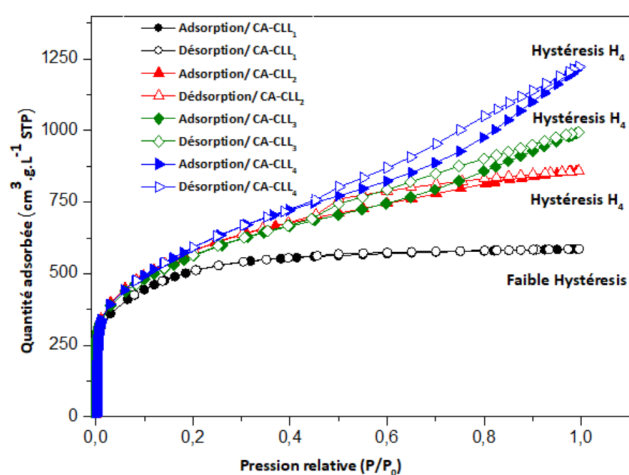
**Figure 4.2** : Diffractogrammes aux rayons X des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation

## 4.2. Caractéristiques texturales des matériaux carbonés élaborés

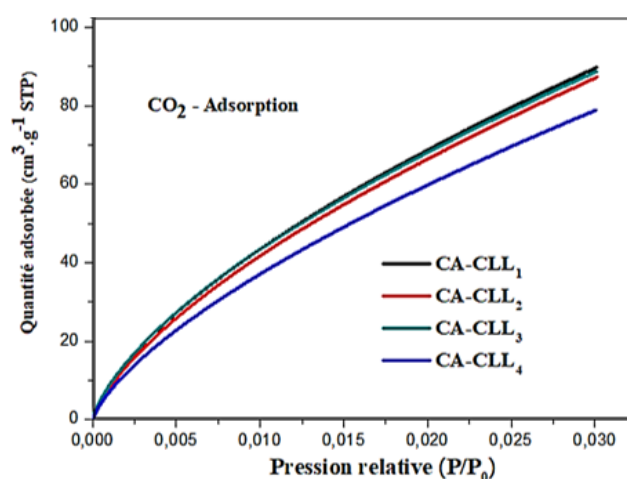
### 4.2.1. Isothermes d'adsorption et de désorption du diazote à 77 K et du dioxyde de carbone

Les Figures 4.3 et 4.4 présentent les isothermes d'adsorption des matériaux préparés. Selon la classification des isothermes d'adsorption de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC, 1985), les isothermes d'adsorption de l'azote présentent un mélange d'isothermes de type I, II et IV (Figure 4.3) (Thommes et al., 2015). L'isotherme de type I et l'absence d'hystérèse entre les isothermes d'adsorption et de désorption montrent que le charbon actif préparé avec un ratio de 1 est un matériau essentiellement microporeux. Tandis que les isothermes de type II et IV avec une hystérèse de type H<sub>4</sub> présentes dans les isothermes d'adsorption-désorption des charbons actifs préparés avec un ratio de 2, 3 et 4, montrent que ces matériaux sont microporeux mais également mésoporeux.

La Figure 4.4 illustre les isothermes d'adsorption au dioxyde de carbone à 273 K sur les charbons actifs et permet de sonder de manière plus fine la présence d'ultramicropositivité. L'adsorption du CO<sub>2</sub> montre que les charbons actifs élaborés pourraient être utilisés pour piéger des gaz. Il faut noter que le charbon actif de ratio 1 a la plus grande capacité de l'adsorption du CO<sub>2</sub> et celui de ratio 4 la plus faible. Cela se justifie du fait que l'augmentation du taux d'imprégnation de l'acide orthophosphorique favorise le développement des mésopores au détriment des micropores utilisés dans l'adsorption du dioxyde de carbone.



**Figure 4.3 :** Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote (N<sub>2</sub>; 77K) des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.



**Figure 4.4 :** Isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>; 273K) des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

#### 4.2.2. Propriétés texturales

Le Tableau 4.2 présente les propriétés texturales et l'indice d'iode des charbons actifs élaborés. Les calculs des surfaces spécifiques ont été effectués en utilisant le modèle BET associé au modèle de Rouquerol. Ce modèle n'étant pas bien adapté aux matériaux microporeux, le modèle 2D – NLDFT a également été utilisé. Le modèle NLDFT fournit une meilleure représentation de l'adsorption car il ne suppose pas une adsorption multicouche dans les micropores.

Les surfaces spécifiques obtenues du modèle BET varient entre 1850 et 2139 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et celles obtenues à partir du modèle 2D-NLDFT sont de 1 543 à 1 812 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. L'évolution du volume des mésopores et du volume total augmentent avec le ratio de 0,19 à 1,27 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et de 0,87 à 1,87 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> respectivement. Les surfaces spécifiques et volumes poreux sont très élevées et indiquent une surface de contact très importante développée par l'activation. Ces surfaces sont bien supérieures aux valeurs reportées dans la littérature consacrée aux charbons actifs préparés par activation à l'acide orthophosphorique (Tableau 4.2). Cette caractéristique pourrait provenir de la texture de la biomasse de départ avant le traitement thermochimique ou du prétraitement à base de la soude et de l'acide réalisé. Lorsque le taux d'imprégnation augmente, une nette augmentation de la surface spécifique et des volumes mésoporeux et total est observée, celui-ci étant faible pour un taux d'imprégnation  $X_p = 1$ . La variation du volume microporeux en revanche est négligeable. L'échantillon préparé avec un taux d'imprégnation 4:1, présente ainsi les meilleures capacités d'adsorption avec un développement conséquent de la mésoporosité.

Les charbons actifs ont également montré une bonne capacité de fixation dans les micropores avec un indice d'iode qui varie de 1231 à 1583 mg.g<sup>-1</sup>, supérieur à 1000 mg.g<sup>-1</sup>. Cette grandeur est souvent utilisée comme une approximation de la surface et de la microporosité. Il s'agit d'une mesure du niveau d'activité dont un nombre plus élevé indique un degré d'activation plus important, souvent rapportée entre 100 et 1 500 mg.g<sup>-1</sup> (Lim *et al.*, 2010; Saka, 2012; Tounsadi *et al.*, 2016; Tiegam *et al.*, 2021). Elle caractérise les pores d'une taille inférieure à 2 nm. La valeur élevée de l'indice d'iode (1 583 mg.g<sup>-1</sup>) obtenue pour l'échantillon du ratio 4 :1, pourrait être due à la diffusion des molécules du diiode facilitée par la forte présence des mésopores. Cela peut se justifier aussi par le fait que les molécules diiode tenteraient de se fixer dans les mésopores par les interactions molécule-molécule et molécule-adsorbant.

Le Tableau 4.3 présente des propriétés de texture des charbons actifs élaborés à partir des déchets agricoles par voie chimique à l'acide orthophosphorique et leur capacité d'élimination du bleu de méthylène en milieu aqueux. Malgré de grandes similitudes au niveau de la méthode d'élaboration, la matière première peut justifier un développement de la texture poreuse plus important pour des charbons actifs produits.

**Tableau 4. 2 :** Propriétés texturales des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation

	$I_2$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$S_{2D-NLDF1}$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$V_\mu$ ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	$V_\mu$ (%)	$V_{més0}$ ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	$V_{més0}$ (%)	$V_T$ ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )
CA – CLL <sub>1</sub>	1254	1850	1543	0,68	78	0,19	22	0,87
CA – CLL <sub>2</sub>	1287	2013	1689	0,65	53	0,59	47	1,245
CA – CLL <sub>3</sub>	1231	1996	1720	0,61	42	0,87	58	1,48
CA – CLL <sub>4</sub>	1583	2139	1812	0,60	32	1,27	68	1,87

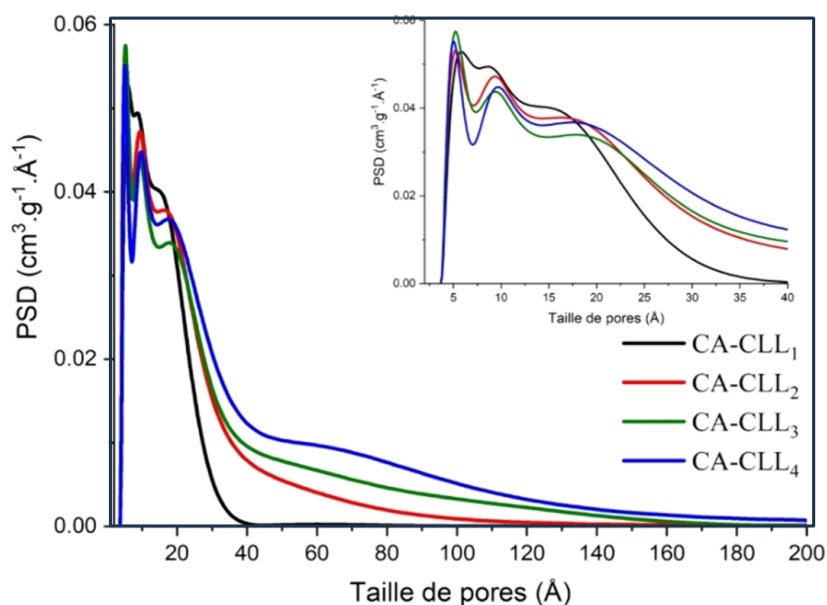
**Tableau 4. 3 :** Comparaison des propriétés de la texture des charbons actifs élaborés à partir de divers déchets agricoles par usage de l'acide phosphorique

Précurseurs	t (h)	T (°C)	X <sub>p</sub>	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	$V_t$ ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	$q_{max}$ ( $\text{mg}.\text{g}^{-1}$ )	Références
Peaux de mangoustan	1	450	3	1832		871,49	(Zhang <i>et al.</i> , 2021)
Bambou	2	800	1,5	346,8	0,680	-	(Ngakan <i>et al.</i> , 2020)
Gâteau de coton	1,5	450	2	584	0,298	250	(Heidarinejad <i>et al.</i> , 2020)
Goyave	1	600	1	471,3	0,31	11	
Mélasses	-	500	1,75	1251	-	385	Legrouri <i>et al.</i> , 2018
Mélasses	2	500	2	1477	-	625	
Son de riz	2	500	4	1771,6	1,244	-	Balogoun <i>et al.</i> , 2016
Grain de mesquite de Perse	2	600	1	1243	0,651	273	Lemraski <i>et al.</i> , 2017
Coque de noix de coco	2	500	2	1653,7	1,428	-	Balogoun <i>et al.</i> , 2015
Noyaux de palmiers dattiers	1,2	450	3	952	1,38	455	Reddy <i>et al.</i> , 2012
Pierres de pêche	2	500	0,48	1393	0,689	362	Attia <i>et al.</i> , 2008
Racines de vétiver	1	600	1	1272	1,19	394	Altenor <i>et al.</i> , 2009
Bagasse de Betterave sucrière		450		748	0,37	-	Ghorbani <i>et al.</i> , 2020
Brunch de fruits vides de palmier à huile		450		1031,52	0,36	-	Shaarani <i>et Hameed</i> , 2010
Coquilles d'amandes		450		733	0,58	-	Mohan <i>et al.</i> , 2011
Épi de maïs		500		1273,91	0,95	-	Njoku <i>et Hameed</i> , 2011
Rachis de Phoenix dactylifera		500		1283	1,725	-	
Pierres de Ziziphus jujube Date		500		1896	1,263	-	Daoud <i>et al.</i> , 2019a

$q_{max}$ : quantité maximale du bleu de méthylène adsorbée sur le charbon actif considéré.

### 4.2.3. Distribution de la taille des pores des charbons actifs

Les distributions de taille de pores correspondantes issues d'une modélisation 2D-NLDFT conjointes des résultats d'adsorption de l'azote ( $N_2$  ; 77 K) et du dioxyde de carbone ( $CO_2$ , 273 K) sont présentées sur la Figure 4.5. Les distributions de taille des pores sont en parfait accord avec l'allure des isothermes : elles présentent, dans la gamme des micropores, des distributions bien définies à 0,6 ; 1 et 1,9 nm ainsi qu'une distribution très élargie au-delà de 5 nm. Elles ont une allure similaire quel que soit le taux d'imprégnation. Comme attendu, l'échantillon préparé avec un taux d'imprégnation  $X_p = 1$  ne présente que très peu de mésopores. La quantité de mésopores augmente de manière assez nette lorsque le taux d'imprégnation augmente.



**Figure 4.5 :** Distribution de la taille des pores obtenus par l'adsorption de l'azote ( $N_2$  ; 77 K) et le dioxyde de carbone ( $CO_2$ , 273 K) selon le modèle 2D-NLDFT des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

## 4.3. Chimie de surface des charbons actifs

### 4.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La chimie de surface des matériaux élaborés a été examinée par IRTF (Figure 4.6). L'analyse de ces spectres a permis d'identifier que la surface des charbons actifs préparés est fonctionnalisée par différent type de fonction acide. Dans l'ensemble, les spectres montrent des résultats standards d'adsorbants similaires préparés à partir de sous-produits agricoles (Daoud et al., 2017, 2019). La large bande d'absorption entre  $3\ 100 - 3\ 600\ cm^{-1}$  est due à l'étirement des groupements hydroxyles OH des alcools, du phénol, de l'acide carboxylique et

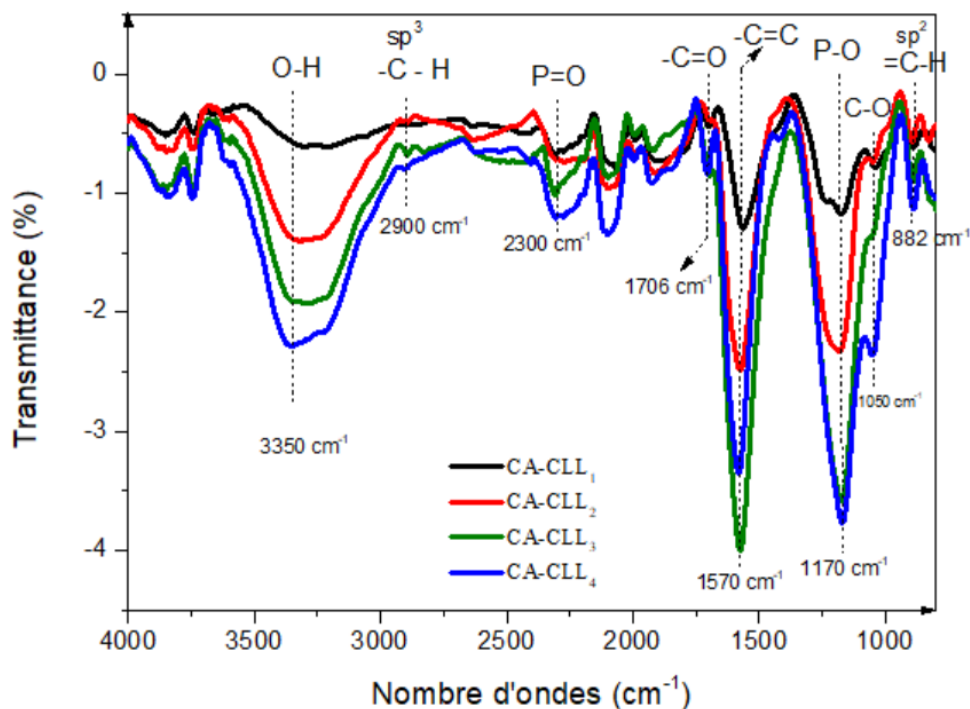
de l'eau physisorbée (Puziy *et al.*, 2005; Sahu *et al.*, 2010; Danmaliki *et al.*, 2017; Shrestha et Nyachhyon, 2021).

Une bande d'absorption faible mais nette à  $3\,730\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à des groupements O – H isolés. La présence des bandes autour de  $2\,850$  et  $2\,950\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à l'étirement symétrique et asymétrique des groupes méthyles C – H (Soltani et Zabihi, 2020; Huang *et al.*, 2021).

La bande à  $1\,706\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des groupes carbonyles C = O (Singh *et al.*, 2020). Les bandes observées dans la région de  $1\,600\text{ cm}^{-1}$  peuvent être liées aux vibrations d'étirement C = C (Daoud *et al.*, 2019; Li *et al.*, 2020). Le pic observé dans la région  $1\,000\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué aux vibrations d'étirement de C – O (Sharma et Naushad, 2020). Les bandes autour de  $880\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de flexion de C – H aromatiques hors du plan (Vottero *et al.*, 2020). Le taux d'imprégnation n'a pas d'impact significatif sur la répartition des fonctions de surface mais les bandes caractéristiques des fonctions oxygénées sont plus intenses pour des taux d'imprégnation importants. Néanmoins l'augmentation de l'intensité de la bande C = C avec l'augmentation du taux d'imprégnation est surprenante et d'autres analyses doivent être réalisées afin d'expliquer ce comportement. Les pics d'absorption à  $2\,310$  et  $1\,200\text{ cm}^{-1}$  pourraient indiquer la présence de groupements phosphoriques (P = O et P – O) à la surface des charbons activés. Lorsque le taux d'acide augmente, cette contribution augmente de manière assez nette (Huo *et al.*, 2020).

Le caractère aromatique des charbons actifs peut être observé en premier lieu par les vibrations de flexion C – H hors plan ( $824$ ,  $875$ ,  $887$  et  $892\text{ cm}^{-1}$ ) (Puziy *et al.*, 2005; Shen *et al.*, 2020). De même, la bande caractéristique du mode d'étirement des liaisons C = C des cycles aromatiques est observée à  $1\,560\text{ cm}^{-1}$ .





**Figure 4.6 :** Spectres infrarouges des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation

#### 4.3.2. Couplage de l'analyse thermogravimétrique à la spectrométrie de masse

La fonctionnalisation de surface des charbons actifs des coques de *Lophira lanceolata* a été étudiée par thermogravimétrie sous hélium couplée à la spectrométrie de masse. Les thermogrammes, les courbes dTG et l'évolution des canaux  $m/z$  sont représentés sur la Figure 4.8.

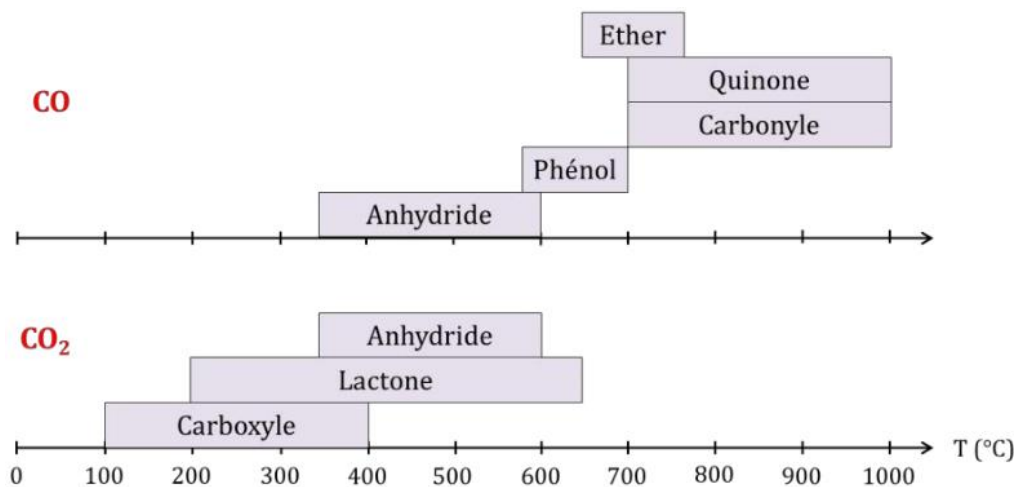
Les courbes dTG montrent des pertes sur tout l'intervalle de températures considérées au cours de cette analyse ([200 °C, 900 °C]) quel que soit le taux d'imprégnation.

La nature de ces espèces émises en fonction des fragments  $m/z$  observés a été déterminée à partir des spectres de la base de données du « National Institute of Standards and Technology » (NIST). Seuls les canaux d'intérêt,  $m/z = 18$  ( $H_2O$ ), 28 (CO) ; 44 ( $CO_2$ ) sont présentés sur la Figure 4.8.

Les thermogrammes montrent, pour chaque échantillon, une perte de masse progressive correspondant à l'élimination des groupements fonctionnels de surface. Les dégagements gazeux correspondants conduisent, en combinant avec les résultats d'infrarouge, à la détermination de la nature et de la quantité des fonctions de surface présentes sur les charbons actifs. Il est difficile de situer précisément la décomposition de chaque fonction de surface. Les différentes plages de décomposition (Figure 2.4 du Chapitre

§2) peuvent se superposer, et elles dépendent de plusieurs paramètres : configuration géométrique de la thermobalance, rampe de chauffage et texture de l'échantillon. Par ailleurs, les fonctions de surface peuvent changer dans le temps, ce phénomène s'appelle « *ageing* ». Enfin, les gaz émis lors de la décomposition sont susceptibles de réagir entre eux, en particulier dans le cas de matériaux carbonés microporeux (Figueiredo *et al.*, 1999).

Lors du traitement thermique, les fonctions de surfaces oxygénées des matériaux carbonés se décomposent soit en dioxyde de carbone, soit en monoxyde de carbone, ou bien les deux, sur les plages de températures bien définies comme le montre la Figure 4.7.



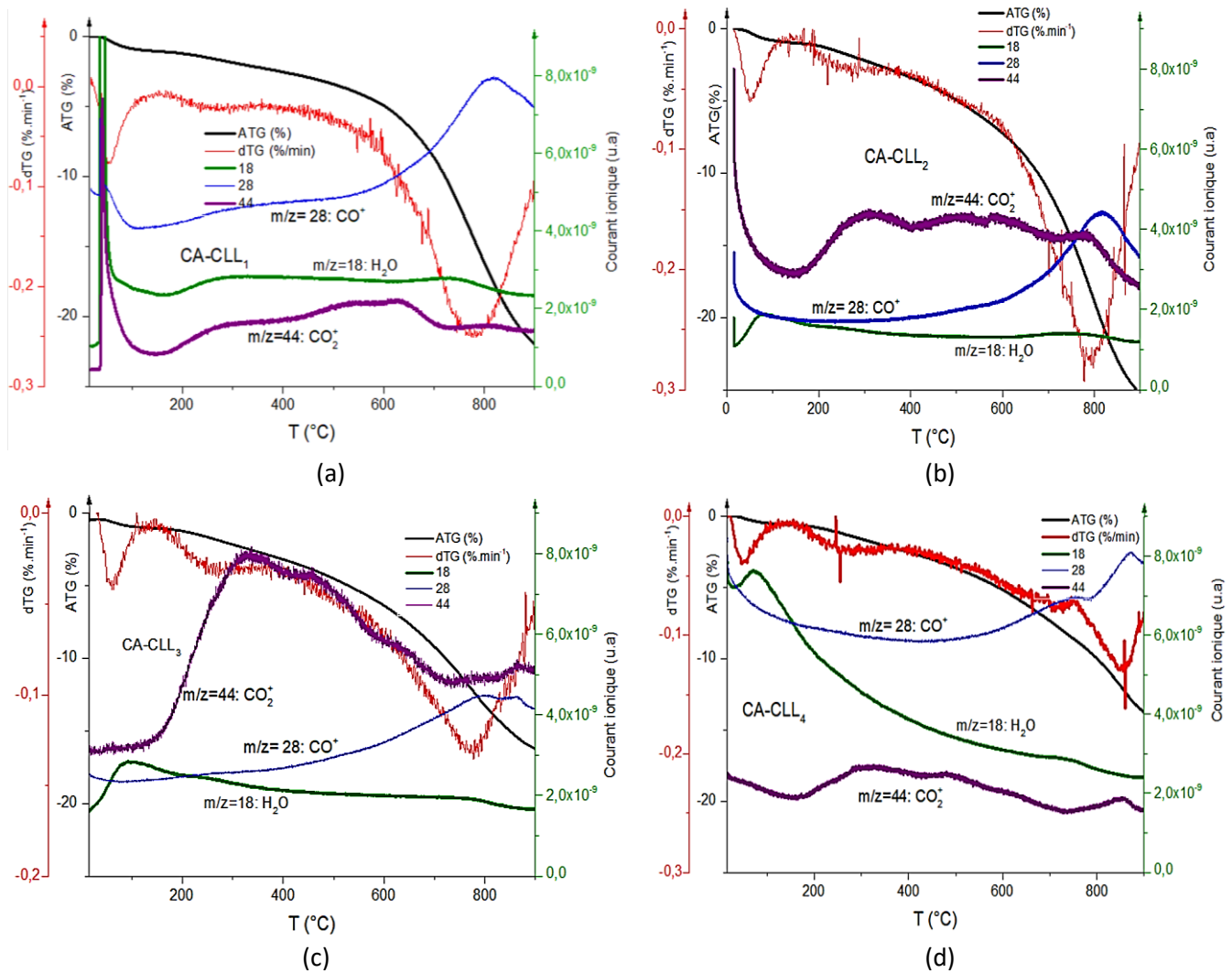
**Figure 4.7 :** Domaines de libération des principales fonctions oxygénées présentes sur les matériaux carbonés et gaz émis correspondants (Speyer, 2016).

Entre 100 et 400 °C, les fonctions carboxyle et lactone sont éliminées, et la dégradation des anhydrides commence aux environs de 300 °C avec la suite de l'élimination de la fonction lactone. L'élimination des fonctions chimiques les plus importantes commence vers 560 °C avec la décomposition des groupements lactone, phénol et éther ; et ensuite les fonctions carbonyles et quinones aux températures supérieures à 700 °C.

A la lecture des courbes ATG et des spectrogrammes, un pic d'émission important de CO associé à un pic dTG marqué est observé autour de 800 °C quel que soit le taux d'imprégnation. Au vu des commentaires énoncés dans le paragraphe précédent et des mesures de spectrométrie infrarouge, ce phénomène est associé à une présence importante de fonctions carbonyles et quinone. Ces deux types de fonction seraient donc les fonctions principales en surface des charbons actifs. Par ailleurs, pour les échantillons avec un taux d'imprégnation de 2 ou 3, un pic marqué d'émission de CO<sub>2</sub> est observé autour de 500 °C, lié très certainement

à la présence de fonction lactone. L'intensité du pic du CO étant relativement stable autour de cette température, cela pourrait exclure les fonctions anhydride et éthers.

A ce stade, il paraît difficile de conclure définitivement sur la nature exacte des fonctions chimiques de surfaces. La mesure XPS pourrait permettre de conclure sur la nature exacte des fonctions.



**Figure 4.8 :** Courbes ATG/dTG et spectrogrammes de masse des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation

De l'analyse des Figures 4.7 et 4.8, il est possible de tirer comme conclusion qu'il y a une présence plus importante de fonctions carbonyles et quinone. Vient ensuite, les fonctions carboxylique et lactone. Il y a aussi une perte de masse constatée entre 600 et 700 °C, correspondante à la dégradation de la fonction phénolique. Il s'agit de la fonction phénol, faible par rapport autres groupements fonctionnels. On remarque que l'échantillon de ratio 2 à une présence plus importante de fonctions chimiques de surface par rapport aux matériaux

carbonés des trois autres ratios, cela peut se justifier par sa pureté indiquée par la teneur faible en cendres.

Les mêmes tendances sont obtenues avec la méthode de neutralisation sélective de la base appelé *titrage de Boehm*. Cette méthode communique des informations sur la fonctionnalité de la surface en oxygène des charbons actifs, mais, elle ne peut prendre en compte qu'une partie de l'oxygène. D'autres atomes d'oxygène pourraient être liés à l'intérieur des couches et resteraient non réactifs. Certains groupements carbonyles et éthers pourraient ne pas pouvoir réagir avec les solutions alcalines, ainsi la technique de titrage donnerait de résultats partiels sur la chimie de surface. Des résultats d'autres travaux de recherche sur des charbons actifs issus de matériaux lignocellulosiques et élaborés à l'acide orthophosphorique sont en accord avec ceux obtenus dans la présente étude. Ils ont montré que la principale contribution à la chimie de surface correspond au groupement de type carbonyle, tandis que la faible teneur en groupement est phénolique (Daifullah et Girgis, 2003; Martínez De Yuso *et al.*, 2014).

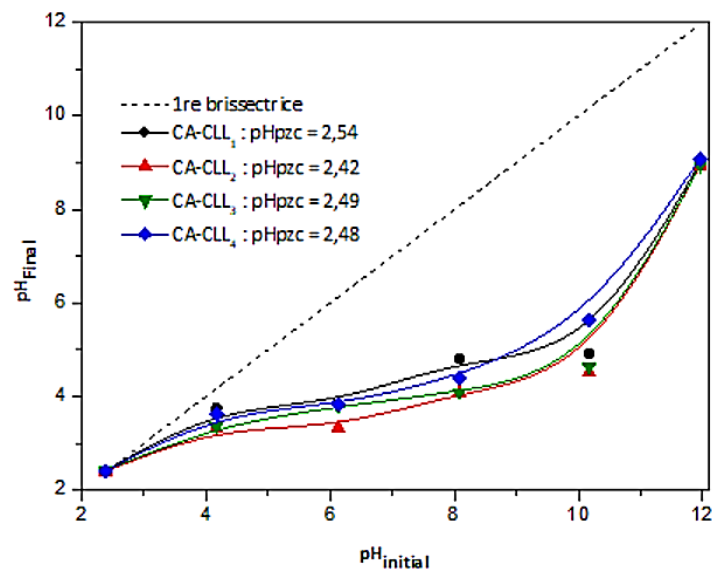
#### **4.3.3. pH du point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) des charbons actifs**

Le  $pH_{pzc}$  indique le caractère acido-basique des fonctions de surface des matériaux. C'est aussi le pH auquel la charge des sites de surface positifs est égale à celle des sites de surface négatifs. La Figure 4.10 montre la courbe de détermination du  $pH_{pzc}$  pour les charbons actifs élaborés. L'ensemble des valeurs de  $pH_{pzc}$  est voisin de 2,50, illustrant le caractère acide des charbons élaborés, ce qui est attribué aux fonctions acides de surface déterminés précédemment. Les charbons actifs élaborés attireraient les composés cationiques et repousseraient les anions pendant l'interaction adsorbat-adsorbant en solution aqueuse (Yunus *et al.*, 2020).

Mais, il faut noter que les charbons actifs se comportent généralement comme des espèces amphioniques. Lorsque le  $pH > pH_{pzc}$ , la surface des charbons actifs est chargée négativement et l'adsorption des espèces cationiques devrait être favorable (Mbarki *et al.*, 2022). Lorsque le  $pH < pH_{pzc}$ , la surface des charbons actifs est chargée positivement et l'adsorption des anions est plus favorable.

Les  $pH_{pzc}$  des matériaux élaborés au cours de cette thèse sont inférieurs comparés à ce qui est parfois reporté dans la littérature pour des procédés d'élaboration semblables. Par exemple, le  $pH_{pzc}$  du charbon actif dérivé de la feuille de cocotier (*Cocos nucifera*) est égal à 3,5 pour un ratio de 4 (Jawad *et al.*, 2017). Autre exemple, le  $pH_{pzc}$  du charbon actif dérivé de

la feuille de *Camellia sinensis* est de 4,6 lorsque le ratio varie de 0,60 à 2. Néanmoins, des valeurs plus faibles de  $pH_{pzc}$  (1,9 à 2,0), pour des charbons actifs préparés à partir d'écorce de jacquier aux ratios de 1 à 4, ont été rapportées par Prahas *et al.* (2008). Des valeurs similaires de  $pH_{pzc}$  (2,25 et 2,4), pour des charbons actifs préparés à partir de sons de riz sont obtenues (Balogoun *et al.*, 2016). La nature de la biomasse aurait donc un impact important sur les propriétés de surface des matériaux finaux.



**Figure 4.9 :** Courbes de détermination du  $pH_{pzc}$  des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation

## Conclusion

Les charbons actifs de coques de *Lophira lanceolata* synthétisés par l'activation à l'acide orthophosphorique ont montré d'excellentes propriétés par l'analyse thermique, de par leur texture et leur chimie de surface avec les différentes méthodes utilisées. L'analyse thermique a montré une thermostabilité des charbons actifs jusqu'à 400 °C sous air avec une teneur en cendres très faible qui montre leur pureté et de forts taux en carbones fixes et en matières volatiles. La DRX montre une structure amorphe et une très faible cristallinité des échantillons.

La caractérisation de la texture des matériaux carbonés a permis de déterminer l'effet de l'agent activant sur la structure poreuse de ces derniers. L'augmentation du taux d'imprégnation donne une nette augmentation de la surface spécifique et des volumes mésoporeux et total. Il a été déterminé à ce niveau que les surfaces des charbons actifs sont plus élevées que celles des charbons actifs rencontrés dans la littérature et commercialisés. Même si la distribution de taille des pores montre des pics bien définis dans le domaine des

micropores, il mérite de signaler que la texture des charbons actifs est essentiellement mésoporeuse à partir du ratio 2. Ceci est dû à l'activation à l'acide orthophosphorique qui a favorisé le développement des mésopores, rendant ainsi les matériaux efficaces pour l'adsorption des molécules de grande taille.

L'étude de la chimie de surface a montré par les différentes techniques utilisées la présence des fonctions carboxyle, lactone, phénol, et une présence importante de fonctions carbonyles et quinone. Les  $pH_{pzc} < 4$  confirment un caractère acide des fonctions de surfaces, ce qui prédit une bonne adsorption des composés cationiques ou basiques. Il faut signaler que l'échantillon de ratio 2 a souvent un comportement singulier tout au long de la caractérisation des matériaux carbonés, cela pourrait être dû au fait qu'il est plus pur que les trois (03) autres échantillons. Des caractéristiques déterminées, il est à remarquer que les matériaux adsorbants élaborés sont polyvalents et prometteurs pour réaliser des traitements en milieux liquides comme gazeux.

## **Chapitre 5 : Essais d'adsorption de micropolluants sur les charbons actifs élaborés.**

Le chapitre 5 présente les résultats d'adsorption (isotherme, cinétique et thermodynamique) de différents polluants par les charbons actifs élaborés à l'échelle du laboratoire. Le bilan sur le bleu de méthylène, une molécule modèle pour des colorants cationiques, y est décrit. Les données issues de l'adsorption du phénol, qui est l'unité de base des composées phénoliques qui sont des polluants très nocifs même à de très faibles concentrations, constituent la deuxième partie de ce chapitre. Enfin, les données des travaux sur l'adsorption du rouge Congo, représentant le comportement de colorants anioniques, terminent ce chapitre.

## **5.1. Elimination du bleu de méthylène**

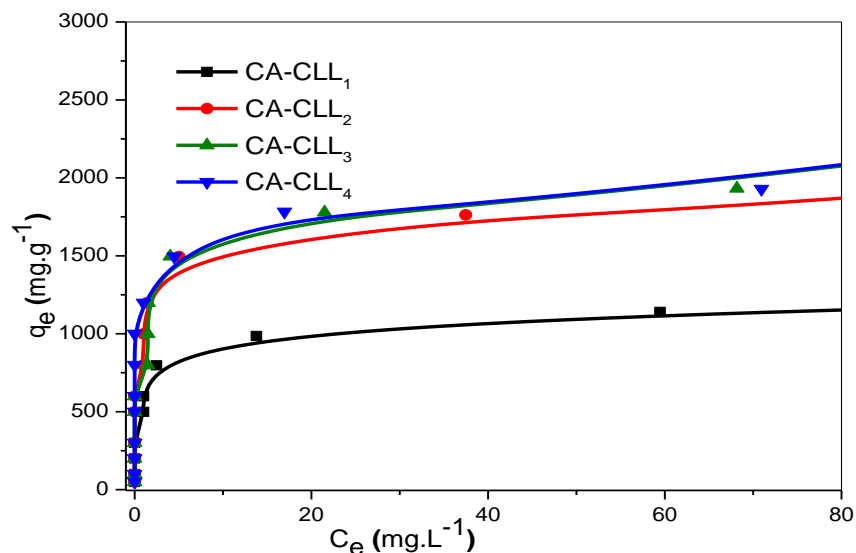
### **5.1.1. Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène**

La Figure 5.1 montre les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation à 20 °C, pendant 20 heures une durée bien supérieure au temps d'équilibre. Les isothermes sont tracées à partir des points expérimentaux obtenus pour une concentration initiale inférieure ou égale à 2 000 mg.L<sup>-1</sup>.

Rappelons qu'à une température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant  $q_e$  (exprimée en mg.g<sup>-1</sup> d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution  $C_e$  (exprimée en mg.L<sup>-1</sup>).

Les isothermes montrent que la quantité adsorbée par les charbons actifs issus des coques de *Lophira Lanceolata*, augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène ce qui donne une idée sur la capacité d'adsorption de ces matériaux. L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur l'ensemble des charbons actifs présente une allure de type L ; il existe donc une forte affinité entre le matériau adsorbant et les molécules du bleu de méthylène.





**Figure 5.1** : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation pour une concentration initiale inférieure ou égale à 2 000mg.L<sup>-1</sup> ( $m = 50$  mg,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $V = 50$  mL,  $t = 20$  heures et  $w = 100$  tours.min<sup>-1</sup>).

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente de manière assez nette lorsque le ratio d'imprégnation passe de 1:1 (CA-CLL<sub>1</sub>) à 2:1 (CA-CLL<sub>2</sub>), ce qui pourrait être lié à l'augmentation du volume mésoporeux. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente nettement lorsque le ratio d'imprégnation passe de 2:1 (CA-CLL<sub>2</sub>) à 3:1 (CA-CLL<sub>3</sub>). Au-delà, la quantité adsorbée reste constante. Cette augmentation pour des taux d'imprégnation plus importants pourrait être liée à un accroissement de la mésoporosité. D'ailleurs, la remarque faite est que le taux du volume mésoporeux passe de 22 % pour le ratio 1:1 à 47 % pour le ratio 2:1 et puis de ce taux à 58 et 68 % respectivement pour les ratios 3:1 et 4:1.

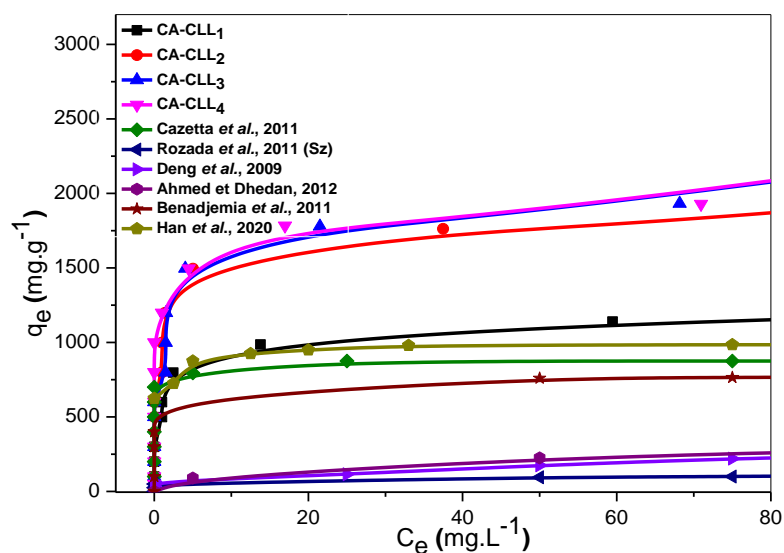
Le bleu de méthylène peut être circonscrit dans un pavé droit de dimensions  $1,7 \times 0,76 \times 0,325$  nm, sa surface projetée est sensiblement égale à  $1,30$  nm<sup>2</sup>. Il est donc possible que le bleu de méthylène puisse être piégé dans les micropores (< 2 nm) de grand diamètre tout comme dans les mésopores. De plus, selon He *et al.* (2013), ses deux groupements fonctionnels – N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pourraient favoriser des interactions hydrophobes et une liaison hydrogène avec les parois des micropores. Ce qui amène à déduire que tous les pores (micro, méso et macropores) formés pourraient intervenir pour la fixation du bleu de méthylène. Toutefois, les micropores n'interviennent pas autant que les mésopores dans son adsorption.

Comme dit précédemment, ces isothermes sont donc de classe L, ce qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure que le temps de réaction d'adsorption augmente (Moreno-Castilla, 2004). Il est souvent mentionné que les molécules sont adsorbées à plat ou

verticalement, ce qui minimiserait les interactions entre les molécules et la compétition entre solvant et soluté (Mameri, 2017; Badis, 2021).

Afin de simplifier la comparaison des performances des charbons actifs produits au cours de ce travail avec ceux décrits dans la littérature, les isothermes d'adsorption de certains charbons actifs ont été retracées. Les points utilisés dans la représentation de ces isothermes sont obtenus à partir des paramètres du modèle de Langmuir données dans les différents articles, si son coefficient de corrélation est très proche de l'unité, ou des données obtenues par projection des points au cas où les isothermes sont représentées et le coefficient de corrélation du modèle de Langmuir est faible. Les isothermes correspondant aux charbons produits dans cette étude sont quant à elles tracées à partir des données expérimentales et non à partir du modèle.

La Figure 5.2 illustre les isothermes obtenues.

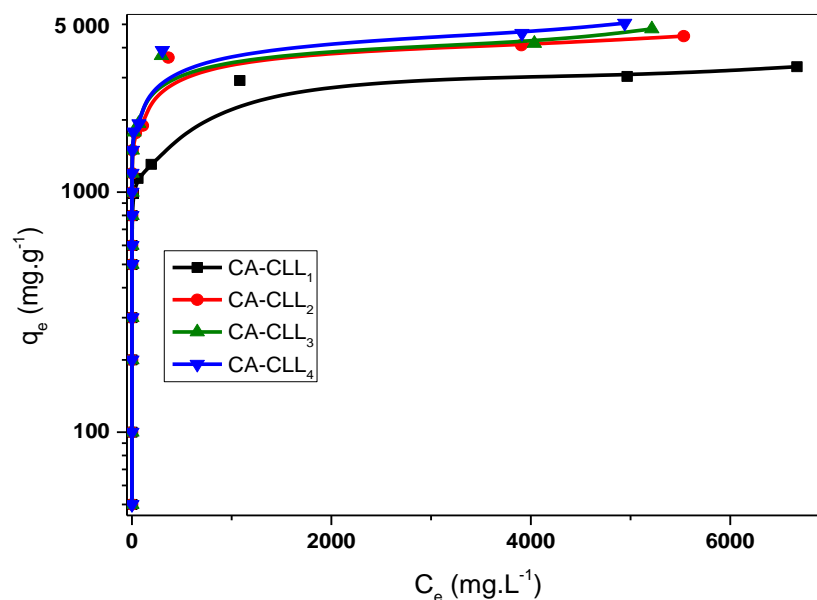


**Figure 5.2 :** Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* et de différentes études rapportées par la littérature.

Les résultats présentés à travers cette figure montre parfaitement que les matériaux élaborés au cours de cette étude sont très efficaces pour adsorber le bleu de méthylène avec des capacités d'adsorption allant jusqu'à 1935 mg.g<sup>-1</sup>. Les volumes des mésopores des matériaux adsorbants des différentes études rapportées et mentionnées sur la Figure 5.2 varient de 0,28 à 0,547 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont donc relativement faibles par rapport à ceux obtenus, qui varient entre 0,87 et 1,87 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Cela pourrait expliquer pourquoi les charbons actifs élaborés sont particulièrement intéressants pour éliminer le bleu de méthylène. Ce qui

confirme aussi l'évolution de la capacité d'adsorption observée lorsque le taux d'imprégnation augmente. La nature acide des charbons obtenus lors de cette thèse pourrait expliquer également cette capacité d'adsorption importante. En effet, les charbons actifs obtenus dans les études précédemment citées sont plutôt basiques avec  $\text{pH}_{\text{pzc}} \in [5,01 ; 6]$  ; ce qui pourrait représenter un facteur limitant la fixation des molécules du bleu de méthylène.

Afin de confirmer ces résultats particulièrement intéressant, il a été décidé de les tester à des concentrations plus élevées. Pour cela, des valeurs de concentrations initiales atteignant jusqu'à  $10\,000\text{ mg.L}^{-1}$  sont utilisées. La Figure 5. 3, présente les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs jusqu'aux concentrations initiales supérieures à  $2\,000\text{ mg.L}^{-1}$ .



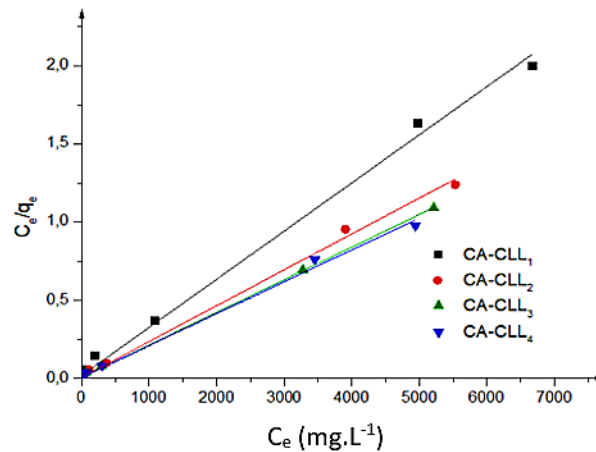
**Figure 5.3 :** Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation aux concentrations initiales supérieures à  $2\,000\text{ mg.L}^{-1}$  ( $m = 50\text{ mg}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $V = 50\text{ mL}$ ,  $t = 20\text{ heures}$  et  $w = 100\text{ tours.min}^{-1}$ ).

Ces résultats indiquent que les concentrations beaucoup plus élevées ont permis de montrer que la pseudo-asymptote atteinte aux alentours de  $2000\text{ mg.g}^{-1}$  n'en est pas une, car, des valeurs des quantités adsorbées à l'équilibre beaucoup plus importantes sont obtenues. Il est difficile de comparer ces résultats à ceux de la littérature, car, il n'existe pas de travaux décrivant ces conditions extrêmes. Les fortes quantités adsorbées obtenues se justifient par le fait que l'augmentation de la concentration initiale augmente la possibilité de contact entre les molécules et l'adsorbant ce qui conduit à plus de fixation à l'interface par des interactions.

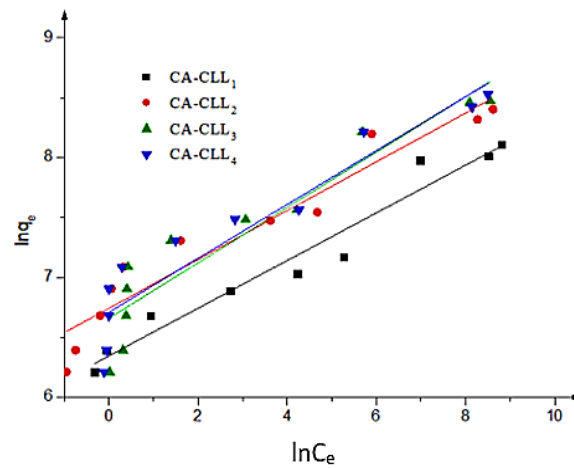
Ainsi, les matériaux adsorbants de cette étude sont nettement plus efficaces dans l'élimination des molécules du bleu de méthylène en solution aqueuse. Cela se justifie par la mésoporosité importante et par le caractère acide avec le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  avoisinant 2,5 des charbons.

### **5.1.2. Modélisation des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène**

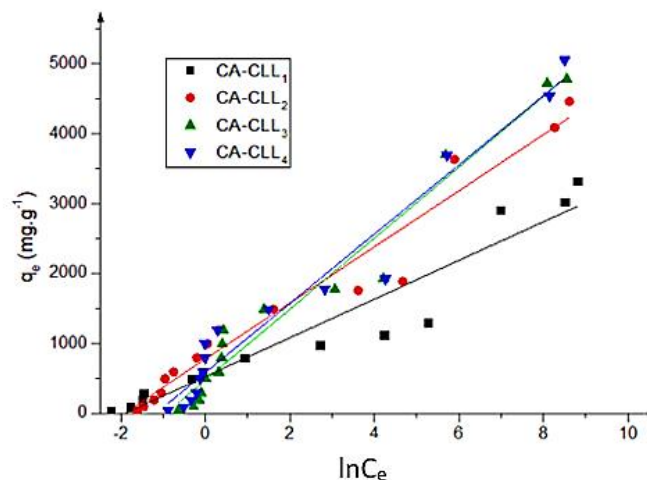
Les isothermes d'adsorption modélisées par les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Tempkin sont représentés respectivement sur les Figures 5.4, 5.5 et 5.6. Ce sont les modèles les plus utilisés pour interpréter les résultats obtenus au cours de l'adsorption sur charbons en solution et qui peuvent nous confirmer le constat précédant par la détermination des paramètres associés au processus d'adsorption.



**Figure 5.4 :** Modélisation par l'approche de Langmuir de l'isotherme de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.



**Figure 5.5 :** Modélisation par l'approche de Freundlich de l'isotherme de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.



**Figure 5.6 :** Modélisation par l'approche de Temkin de l'isotherme de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

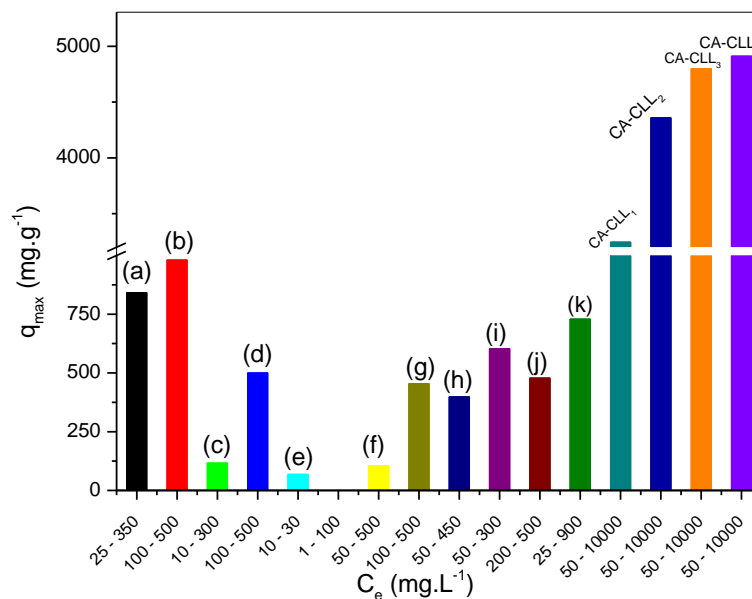
Les différentes constantes caractéristiques du modèle qui représente mieux les données expérimentales et les coefficients de corrélation de ces modèles sont reportées dans le Tableau 5.1. Le modèle de Langmuir décrit le mieux les données expérimentales avec les coefficients de corrélation ( $R_L^2$ ) très élevés. Cela montre que l'adsorption est monocouche et que les surfaces des différents charbons sont énergétiquement homogènes. Les quantités du bleu de méthylène adsorbées sont très élevées comme le mentionne le Tableau 5.1. Comme attendu, la quantité maximale d'adsorption augmente avec le ratio d'imprégnation.

De plus, le facteur de séparation du modèle de Langmuir compris entre  $0 < R_L < 1$  indique un caractère favorable de l'élimination des molécules du bleu de méthylène par adsorption (Yadav *et al.*, 2021).

**Tableau 5. 1** : Constantes du modèle de Langmuir et les coefficients de corrélation des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

Charbons actifs	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich	Isotherme Tempkin
	$q_{max}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$R_L$	$R_L^2$	$R_F^2$	$R_T^2$
CA – CLL <sub>1</sub>	3245	0,016	0,006	0,9959	0,9546	0,9121
CA – CLL <sub>2</sub>	4359	0,033	0,003	0,9974	0,9191	0,9541
CA – CLL <sub>3</sub>	4798	0,032	0,003	0,9996	0,8803	0,9622
CA – CLL <sub>4</sub>	4912	0,029	0,003	0,9963	0,8895	0,9592

La Figure 5.7, présente la quantité maximale adsorbée du bleu de méthylène en fonction des domaines de variation de la concentration initiale sur divers matériaux adsorbants de la littérature et des charbons actifs élaborés. Le Tableau 5.2, quant à lui présente les paramètres des approches mathématiques qui correspondent le mieux au processus d'adsorption du bleu de méthylène sur d'autres adsorbants publiés dans la littérature.



**Figure 5.7 :** Quantité maximale adsorbée du bleu de méthylène sur divers matériaux adsorbants de la littérature et des charbons actifs élaborés.

**Tableau 5. 2 :** Résumé des paramètres de la modélisation des isothermes de l'adsorption du bleu de méthylène sur divers matériaux adsorbants issus de la littérature.

Adsorbant	T (°C)	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Modèle	q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Références
Charbon actif de charbon de bas rang (Rawdon)	30	25 - 350	Freundlich	841,93	(Gokce <i>et al.</i> , 2021) <sup>(a)</sup>
Charbon actif de coquilles de noix de renard	30	100 - 500	Langmuir	980,39	(Kumar et Jena, 2016) <sup>(b)</sup>
Nanocomposites de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Oxyde de graphène	-	10 - 300	Langmuir	116,50	(Chen <i>et al.</i> , 2021) <sup>(c)</sup>
Charbon actif d'écorces de Mosambi (C. limetta)	28	100 - 500	Langmuir	500	(Singh <i>et al.</i> , 2019) <sup>(d)</sup>
Argile de Saf	-	10 - 30	Langmuir	68,49	(Karim <i>et al.</i> , 2019) <sup>(e)</sup>
Bioadsorbant de Cucumeropsis mannii Naudin	29	1 - 100	Langmuir	-	(Kifuani <i>et al.</i> , 2018)
charbon actif de balle de café	30	50 - 500	Langmuir	105,26	(Tran <i>et al.</i> , 2021) <sup>(f)</sup>
charbon actif de bambou	30	100 - 500	Langmuir	454,20	(Hameed <i>et al.</i> , 2007) <sup>(g)</sup>
Charbon actif de pierres de taille	30	50 - 450	Sips	398,19	(Ahmed et Dhedan, 2012) <sup>(h)</sup>
Charbon actif de racines de vétiver	25	50 - 300	Redlich-Peterson / Brouers-Sotolongo	603	(Altenor <i>et al.</i> , 2009) <sup>(i)</sup>
Fibres de charbon actif de fibres de pulpe végétale	25	200 - 500	Langmuir	478,50	(Liu <i>et al.</i> , 2021) <sup>(j)</sup>
Fibres de carbone activées de fibres de pseudo-tiges de bananier	30	25 - 900	Langmuir	729	(Silva <i>et al.</i> , 2021) <sup>(k)</sup>

Les valeurs de la capacité d'adsorption par le modèle de Langmuir comparées à celles d'autres matériaux adsorbants du Tableau 5.2 sont plus élevées. Ces études sont faites à des températures comprises entre 25 et 30 °C, pour donner des capacités d'adsorption variant entre 68 et 980 mg.g<sup>-1</sup>, lorsque la concentration initiale est inférieure à 900 mg.L<sup>-1</sup>.

La majorité des mécanismes d'adsorption du bleu méthylène sont modélisés par le modèle de Langmuir, ce qui reste cohérent avec les travaux réalisés au cours de cette thèse. Quelques courbes d'adsorption sont modélisées par le modèle de Freundlich. D'autres sont modélisées par des modèles tels que Sips, Redlich-Peterson et de Brouers-Sotolongo.

Par le modèle de Freundlich, certains travaux montrent que la fixation des molécules du bleu de méthylène peut se faire aussi par des interactions molécule/molécule, donc, une adsorption multicouche. D'autres travaux respectent le modèle de Sips, qui est une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich, ce qui montre que les surfaces de ces matériaux sont hétérogènes (Ahmed et Dhedan, 2012; Kalam *et al.*, 2021). Les matériaux utilisés, dans ces études, favorisent une adsorption à la fois mono et multicouche. L'isotherme de Redlich-Peterson est une version hybride des modèles de Langmuir et de Freundlich, ce qui permet d'affirmer que les systèmes de ses études pourraient être à la fois homogènes et hétérogènes.

Ainsi, la conclusion à tirer est que la nature des matériaux de ces travaux sont favorables aux interactions molécule-molécule. Cela sous-entend que les pores formés sont très larges qu'ils faillent plus d'une molécule pour les remplir ou des modifications des fonctions chimiques créées à la suite de l'adsorption des molécules des premières couches favorisent des interactions de faibles énergies entre les molécules.

### 5.1.3. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

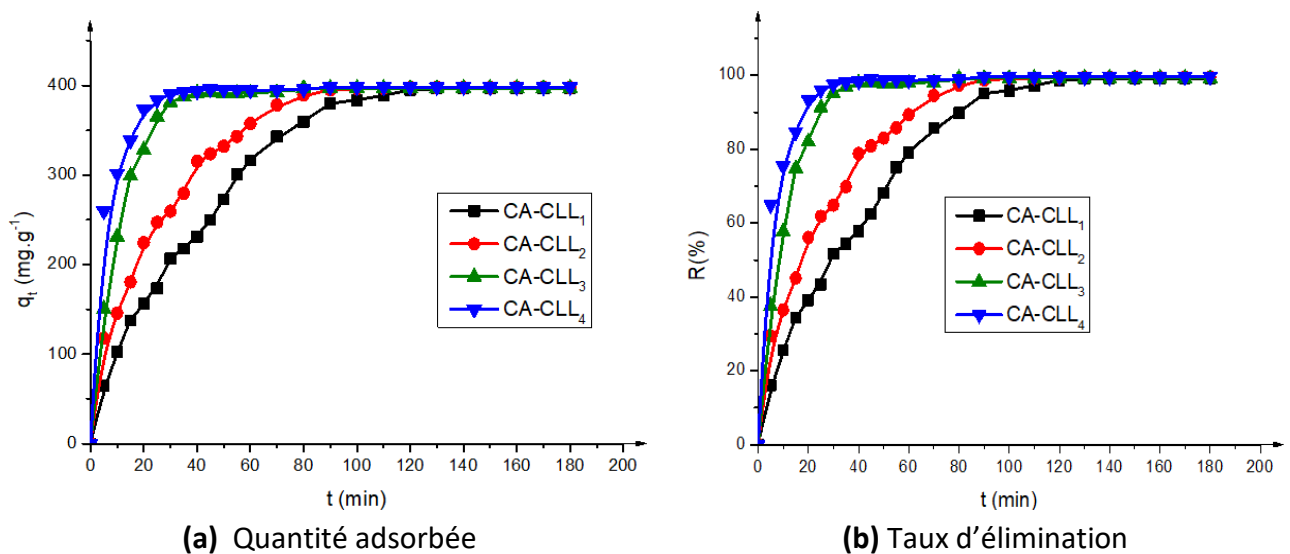
La Figure 5.8, montre la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation ; lors du traitement de solution du bleu de méthylène de volume  $V = 100$  mL, de concentration  $C_0 = 200$  mg.L<sup>-1</sup> par une masse  $m = 50$  mg du charbon actif sous agitation de 100 tours.min<sup>-1</sup> à 20 °C.

Les résultats obtenus montrent que la quantité de bleu de méthylène adsorbée augmente rapidement dans les premières minutes et reste quasi constante lorsque l'équilibre est atteint. Ceci correspond au transfert de matière de la phase liquide à la phase solide



(transfert externe). Tandis que la seconde étape (phase lente) elle est liée au phénomène de diffusion (transfert interne). Ce phénomène est dû au fait qu'au stade initial, un grand nombre de sites vacants sont exposés à l'adsorption ; l'occupation des sites de surface restants par la suite, devient difficile en raison de la répulsion entre l'adsorbant et la solution d'adsorbat. La cinétique d'adsorption semble dépendre du taux d'imprégnation. Plus ce taux est élevé, plus la vitesse d'adsorption est rapide. La création de mésoporosité relativement importante pour des ratios de 3:1 ou 4:1 permet certainement une meilleure diffusion du bleu de méthylène dans les pores.

De plus, les résultats expérimentaux révèlent que le temps de contact requis pour atteindre l'équilibre varie en fonction du ratio et égal à 120, 90, 40 et 30 minutes pour les charbons actifs de taux d'imprégnation 1:1, 2:1, 3:1 et 4:1 respectifs. En revanche, la Figure 5.8(b) montre que le taux d'élimination des molécules du bleu de méthylène n'est pas influencé par le ratio d'imprégnation, qui est presque 100 %, ce qui indique l'insaturation des sites actifs. Cela confirme les résultats des isothermes d'adsorption, la quantité adsorbée atteinte à l'équilibre pour  $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$  ne dépend pas du taux d'imprégnation.

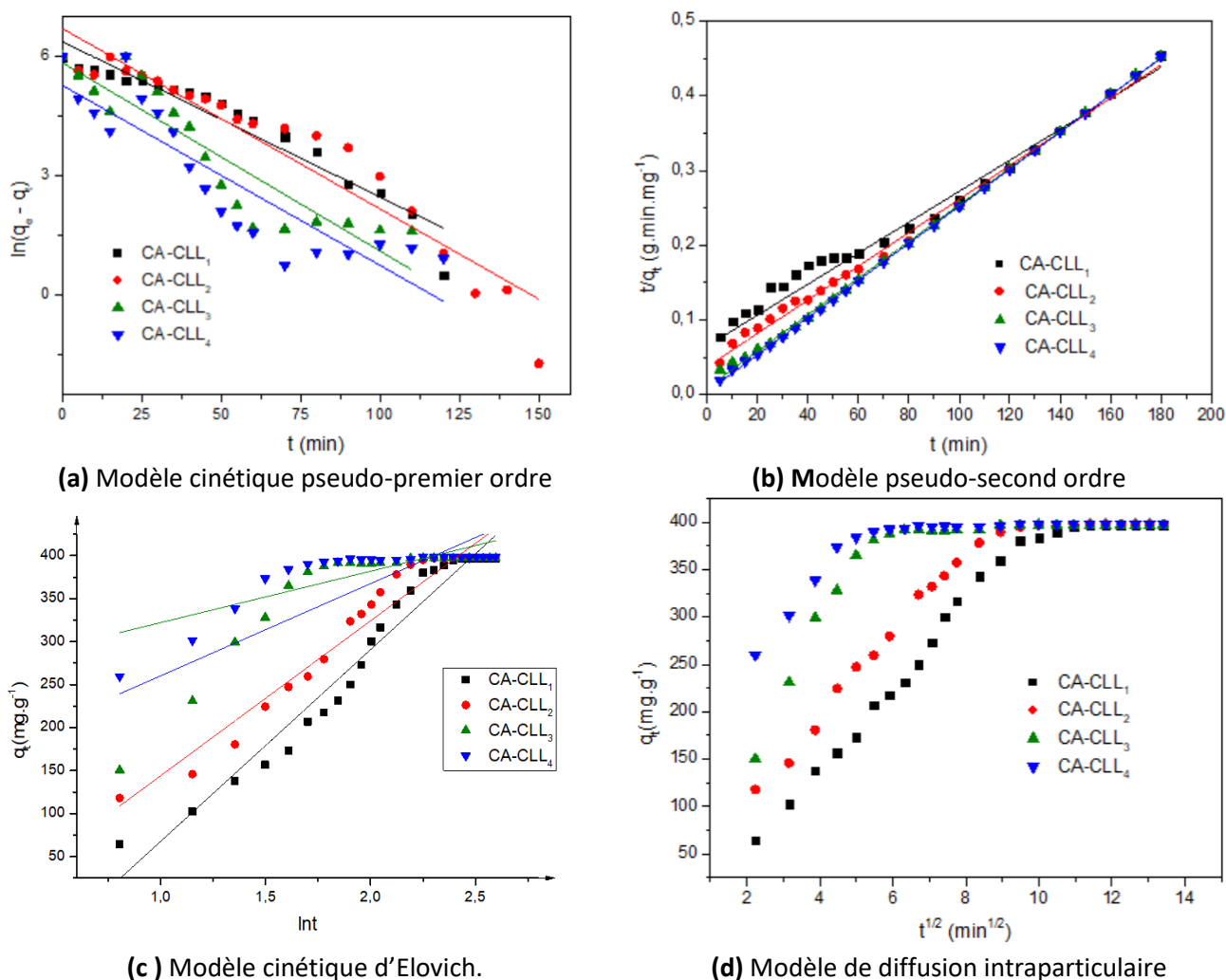


**Figure 5.8 :** Influence du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation ( $m = 50 \text{ mg}$ ,  $V = 100 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ °C}$  et  $w = 100 \text{ tours.min}^{-1}$ ).

#### 5.1.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène en fonction du temps peuvent être analysées selon les modèles suivants : la cinétique du pseudo-premier

ordre, la cinétique du pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire. Ces modèles classiques sont couramment utilisés pour modéliser les données expérimentales obtenues au cours des études d'adsorption. Les quatre approches mathématiques utilisées pour la modélisation de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation sont représentées aux Figures 5.9.



**Figures 5.9 :** Courbes cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation

Les données expérimentales et les informations relatives à la modélisation de la cinétique d'adsorption sont consignées dans le Tableau 5.3. Il présente les constantes de vitesses du modèle pseudo second-ordre  $k_2$ , la capacité d'adsorption d'équilibre calculée  $q_{e,cal}$  et la capacité d'adsorption d'équilibre expérimentale  $q_{e,exp}$  pour l'adsorption du bleu de méthylène. La pertinence des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur du coefficient de régression linéaire (Tableau 5.3). Pour le modèle pseudo premier-ordre (0,7843

$\leq r_1^2 \leq 0,9217$ ), le modèle de diffusion intraparticulaire ( $0,8189 \leq r^2 \leq 0,9760$ ) et le modèle d'Elovich ( $0,6694 \leq r^2 \leq 0,9760$ ), les valeurs des coefficients de détermination sont faibles, ce qui indique une mauvaise corrélation avec les résultats expérimentaux. L'application du modèle pseudo second-ordre conduit à des coefficients de régression bien meilleurs  $0,9881 \leq r_2^2 \leq 1$ . Les valeurs calculées  $q_{e,cal}$  par ce modèle sont donc proches des valeurs de  $q_{e,exp}$ .

Par ailleurs, la somme des carrés des erreurs (SSE, %) et l'erreur relative moyenne (ARE, %) du modèle pseudo – second ordre sont les plus faibles (Tableau 5.3). La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène est donc cohérente avec une réaction de pseudo-second ordre et semble être contrôlée par la chimisorption (Shen *et al.*, 2020). Les vitesses d'adsorption ( $k_2$ ) augmentent lorsque le ratio d'imprégnation croît, ceci revient à confirmer que l'augmentation du volume mésoporeux accélère l'adsorption du bleu de méthylène

**Tableau 5. 3** : Paramètres de la cinétique pseudo-second ordre de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

		CA-CLL <sub>1</sub>	CA-CLL <sub>2</sub>	CA-CLL <sub>3</sub>	CA-CLL <sub>4</sub>
Données expérimentales	$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	200	200	200	200
	$q_{e,exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	397	398	397	398
Pseudo-premier ordre	$r_1^2$	0,9217	0,9091	0,8224	0,7843
Pseudo-second ordre	$q_{e,cal}$ ( mg.g <sup>-1</sup> )	502	455	417	400
	$K_2$ (g.min.mg <sup>-1</sup> )	$5,11.10^{-5}$	$1,30.10^{-4}$	$6,33.10^{-4}$	$1,48.10^{-3}$
	$r_2^2$	0,9881	0,9963	0,9999	0,9999
	SSE (%)	11224	3210	387	3,00
	ARE (%)	1,03	0,55	0,19	0,02
Modèle de Elovich	$r^2$	0,9595	0,9461	0,6936	0,6695
Diffusion intraparticulaire	$r^2$	0,6828	0,5324	0,5397	0,5372

Le Tableau 5.4, résume les paramètres des modèles cinétiques qui correspondent le mieux au processus d'adsorption du bleu de méthylène sur divers matériaux adsorbants rencontrés dans la littérature.

Tableau 5. 4 : Résumé des paramètres des modèles les mieux adaptés à la modélisation de la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène divers matériaux adsorbants (Santoso et al., 2020; Misran et al., 2021; Tran et al., 2021).

Adsorbant	Modèle	T(K)	K <sub>2</sub> (g.min.mg <sup>-1</sup> )	r <sub>2</sub> <sup>2</sup>
Charbon actif de la biomasse résiduelle	Pso	298	0,003141	0,9986
Charbon actif de la balle de café	Pso	303	0,0458	1,000
Feutres de fibres de carbone activées de viscose	Pso	303	4,41899.10 <sup>-5</sup>	0,9998
Charbon actif de tige de banane	pso	-	0,41	1,000
Charbons mésoporeux de l'alcool furfurylique	Pso	308	0,00637	0,999
Charbon actif développé de noyaux de dattes	Pso	300	0,0016	0,9988
Charbon actif à partir de bambou	Pso	298	0,000111	0,999
Charbon actif de coques de riz égyptien	Pso	298	0,1318	0,9998
Charbon actif de feuilles mortes de Posidonia oceanica (L.)	Pso	298	0,0062	0,981
Charbon actif de coquilles de noix de coco	Pso	298	0,00097	0,9998
Charbon actif de thé usagé	Pso	303	0,00099	0,999
Nanotubes de carbone multi-parois chargés de magnétite	Pso	293	0,0096	0,9934
Charbon actif de déchets solides industriels	Pso	303	0,231	0,999
Graphène	Pso	293	0,0009	0,9993
NPs-AC d'Ag	Pso	298	0,00016	0,993
Pd NPs-AC	Pso	298	0,00013	0,985
Charbon actif de déchets agricoles	Pso	303	0,0447	0,9993
Biochars d'écorce de palmier	Pso	313	0,307	0,9993
Oxyde de graphène	Pso	298	0,000908	0,9867
Nanoparticules d'oxyde de graphite	Pso	299	0,010	0,999
Composite magnétique graphène-nanotube de carbone	Pso	283	0,074	0,99
Composite d'oxyde de cuivre/ charbon actif	Pso	293	0,00182	0,9989
Charbon actif de gousses de graines d'Albizia lebbeck	Pso	298	0,0577	0,9999
Charbon actif de charbon usagé	Pso	298	0,000199	0,9999
Charbon actif de deux flux de déchets	Pso	303	0,000661	0,999
Composite nanotubes de carbone/poly (sodium 4-styrenesulfonate)	Pso	298	0,046	1,0000
Composite de palygorskite/carbone	Pso	298	0,0035	0,9999
Charbon poreux de déchets de thé	Pso	303	8,00.10 <sup>-7</sup>	1,0000
Charbon pyrolytique de pneu	Pso	298	0,002	0,9987
charbon actif de thé rejeté par l'usine	Pso	303	0,210	0,999
ZnS:Cu NPs / charbon actif	Pso	298	0,0017	0,999
Carbone de millet de bois	Pso	298	0,597	0,999
Charbon actif sphérique de PVA microsphérique	Pso	298	0,000116	0,9989
Composite carbone/TiO <sub>2</sub>	Pso	298	0,005	0,998
Carbone poreux de pectine d'agrumes	Pso	298	0,0076	0,9995
Aérogels de carbone magnétique de glucomannane de konjac (KGM)	Pso	303	0,01732	0,9672
Charbon actif de charbon sphérique de saccharose	Pso	298	0,0021	0,9988
Oxyde de graphène réduit/nanocomposites de titane	Pso	298	0,0138	0,9999
Composite de nanorodes d'AgCl/ charbon actif	Pso	298	0,0267	0,9999
Composite nanoparticules de CuS/ charbon actif	Pso	298	0,079	0,999
Nanocomposites d'oxyde de graphène/oxyde de magnésium	Pso	298	0,0290	0,9998
Nanocomposite de OMWCNT/carraghénane/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Pso	298	0,00621	0,9998
Composite de carbone de boue rouge et de saccharose	Pso	298	0,030	0,999
Composite de charbon actif/argile	Pso	303	0,000798	0,99
Aérogels de fibres de carbone flexibles de coton naturel activé	Pso	298	0,004935	0,9986
Carbone mésoporeux de déchets de pêche enrichi en azote	Pso	303	0,0140	0,999
Carbone d'enveloppe de café	Dip	298	K <sub>i</sub> = 4,03 ; C = 0 ,07	0,9989
Hydrochar mésoporeux activé de coquille de noix de coco	Pso	303	0,132	0,9972
Charbon actif nanoporeux de la coque du fruit du karanj (Pongamia pinnata)	Pso	303	0,0007	0,9993

Elaboration par voies thermochimiques de charbons actifs dérivés de coproduits de *Lophira lanceolata*: essais d'adsorption de micropolluants de l'eau.

Charbon actif de l'épi de maïs	Ppo	303	0,0208	0,9672
Charbon actif de liber de Ficus carica	Dip	303	$K_i = 3,04$ ; $C = 3,35$	0,992
Charbon de glycérol	Pso	298	0,0000417	0,99
Nanocomposites poreux de carbone/montmorillonite de la cellulose	Pso	298	0,002	0,9994
Carbone mésoporeux à surface ultra-élevée	Dip	298	$K_i = 286,62$ ; $C = 801$	1,000
Carbone poreux dopé aux hétéroatomes	Pso	298	0,00046	0,96
Composite MWCNT/alginate	Ritchie	298	$k_n = 0,0114$	0,998
Carbone poreux d'éponge de luffa	Pso	298	0,000003	0,9981
Carbone poreux tridimensionnel du chitosane	Pso	298	0,00406	1,000

Ppo : Pseudo-premier ordre

Pso : Pseudo-second ordre

Dip : Diffusion intraparticulaire

La majorité de l'adsorption du bleu méthylène suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre, ce qui reste cohérent avec les travaux de cette thèse, et seules quelques-unes sont modélisées via d'autres modèles cinétiques tels que la diffusion intraparticulaire et les modèles pseudo-premier ordre et de Ritchie.

Des études cinétiques utilisant le modèle cinétique pseudo-premier ordre indiqueraient que les auteurs ont fait la modélisation sur les toutes premières minutes de la réaction et non sur l'ensemble. De plus, la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la variation entre la quantité des molécules du bleu de méthylène adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à chaque instant. Cela pourrait aussi indiquer que l'adsorption des molécules du bleu de méthylène sur ces matériaux est réversible. C'est le cas de l'étude réalisée sur l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif d'épis de maïs (Tharaneedhar *et al.*, 2017).

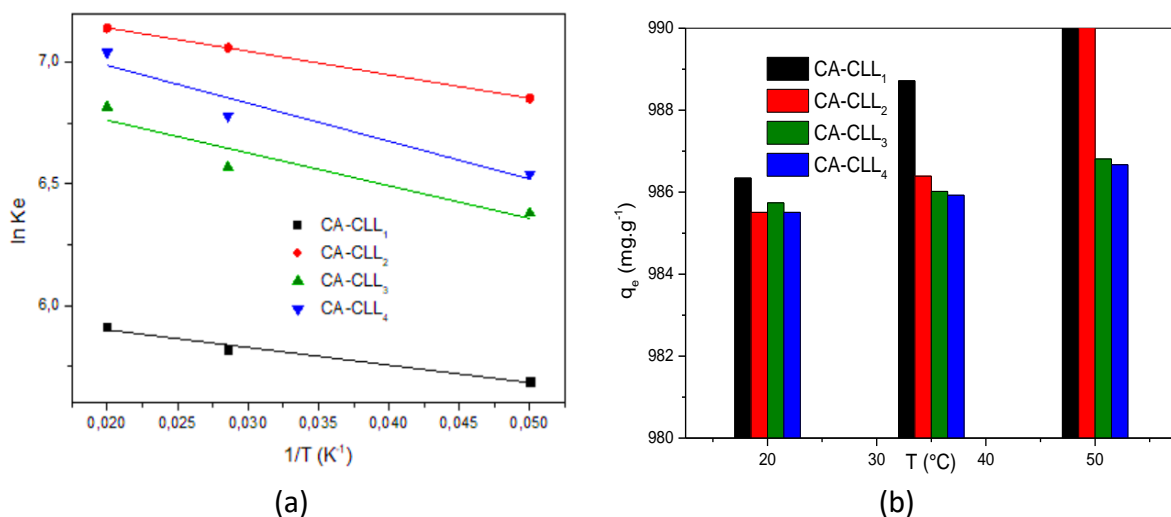
Les travaux ayant démontré la présence de diffusion intraparticulaire, ont montré que les molécules du bleu de méthylène non seulement sont transportées dans les particules à travers les pores, mais, observent trois phases au cours du transfert : la diffusion externe, la pénétration dans les pores (diffusion intraparticule) et la fixation des molécules sur la surface interne de pores. Les phénomènes expliqués par le modèle de Ritchie suppose que la vitesse d'adsorption dépend uniquement de la fraction de sites inoccupés à un instant  $t$  et que l'adsorbat est aussi adsorbé sur deux sites de surface (Ho, 2006) .

### 5.1.5. Influence de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène

Pour tester l'influence de la température de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs élaborés, des essais à température de 20, 35 et 50 °C ont été réalisés. Les résultats montrent que les taux de réduction du colorant se sont améliorés par augmentation de la température. L'amélioration de la capacité d'adsorption du colorant accompagnée de l'augmentation de la température révèle que l'adsorption du bleu de

méthylène sur les charbons actifs examinés est une réaction endothermique. Cela peut être expliqué par le fait que la montée en température engendre une augmentation de la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbât à travers la couche limite externe et dans les pores internes de l'adsorbant en raison de la diminution de la viscosité de la solution (Wang et Zhu, 2007; Hameed et El-Khaiary, 2008). L'augmentation de la capacité d'adsorption peut être attribuée aussi à l'interaction chimique entre l'adsorbât et l'adsorbant, et à la création de nouveaux sites d'adsorption à plus haute température.

La Figure 5.10, montre la représentation de l'équation de Van't Hoff et la quantité à l'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs préparés au cours de cette étude. Les courbes de Van't Hoff présentées sur la Figure 5.10 (a) sont des droites dont la pente et l'ordonnée à l'origine serviront pour le calcul de la valeur de la variation de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et celle de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) respectivement. Enfin, l'énergie de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) est déduite.



**Figure 5.10 :** (a) Représentation de l'équation de Van't Hoff et (b) quantité adsorbée en fonction de la température de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation,  $C_0 = 1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $t = 20$  heures et  $w = 100 \text{ tours.min}^{-1}$ .

Les résultats des paramètres thermodynamiques obtenus à partir de cette représentation sont regroupés dans le Tableau 5.5. Ces résultats montrent que l'énergie libre est négative pour toutes les températures considérées, ce qui indique que l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs est spontanée. La variation de l'enthalpie libre est positive, ce qui indique que le processus de l'adsorption est endothermique ainsi l'élévation de la température favorise l'adsorption du bleu de méthylène (Figure 5.10b). La variation d'enthalpie ( $\Delta H$ ) augmente avec le ratio, cela montre que la réaction entre les molécules du bleu de méthylène et le substrat absorbe plus d'énergie lorsque le ratio croît. Ceci s'explique

par le fait que les charbons actifs aux ratios plus élevés adsorbent plus rapidement le bleu de méthylène, et lorsque l'équilibre est atteint cela peut provoquer le phénomène inverse qui est la désorption des molécules fixées. La désorption est surtout provoquée, ici, par deux facteurs : l'agitation qui continue et la hausse de la température. La nature endothermique pourrait se justifier par les différentes interactions ayant lieu au cours de la réaction d'adsorption (interaction électrostatique, interaction hydrophobe, interaction de liaison hydrogène dipôle-dipôle, formation de la liaison hydrogène i.e. la liaison H de type Yoshida, interaction n- $\pi$ , interactions de dispersion  $\pi$ - $\pi$ ) dont certaines de celles-ci pourraient être favorisées par l'augmentation de la température (Cheng *et al.*, 2021; Pauletto *et al.*, 2021). Selon Doğan *et al.* (2009), un mécanisme d'interaction possible est la réaction entre les groupements chromophores (alcool, carbonyles et phénoliques) et les groupements cationiques ; qui pourrait être favorisée à des températures plus élevées.

Généralement le phénomène d'adsorption est de nature endothermique, comme ce fut le cas de l'adsorption du bleu de méthylène sur d'autres matériaux adsorbants (Doğan *et al.*, 2009; Birol et Volkan, 2021). Tandis que les travaux de Jawad *et al.*, (2017) et Silva *et al.* (2021) ont montré que la réaction de l'adsorption du bleu de méthylène est exothermique lorsqu'ils ont utilisé respectivement les charbons actifs de la fibre de noix de coco et du tronc de bananier activés à l'acide phosphorique.

La variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ), quant à elle est positive, cela suggère que les molécules du bleu de méthylène se fixent de façon aléatoire ou dissociative sur l'interface solide/solution et ne s'ordonnent pas. Elle varie très peu entre les ratios 2:1, 3:1 et 4:1, ce qui indique que le caractère dissociatif de la fixation des molécules n'est pas influencé par le ratio. Mais, sa plus petite valeur est obtenue avec le charbon actif de ratio 1 qui développe moins de mésopores pour la fixation du bleu de méthylène. Enfin, la variation d'enthalpie libre est supérieure à 20 kJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui confirme que l'adsorption des molécules du bleu de méthylène est chimique (Fito *et al.*, 2017).

**Tableau 5. 5 :** Paramètres thermodynamiques  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  relatifs à l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs.

Echantillons	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )
CA – CLL <sub>1</sub>	293,15	-14673	60	50
	308,15	-15427		
	323,15	-16181		
CA – CLL <sub>2</sub>	293,15	-17800	80	61
	308,15	-18714		
	323,15	-19629		
CA – CLL <sub>3</sub>	293,15	-17027	112	58
	308,15	-17904		
	323,15	-18781		
CA – CLL <sub>4</sub>	293,15	-17664	130	61
	308,15	-18574		
	323,15	-19485		

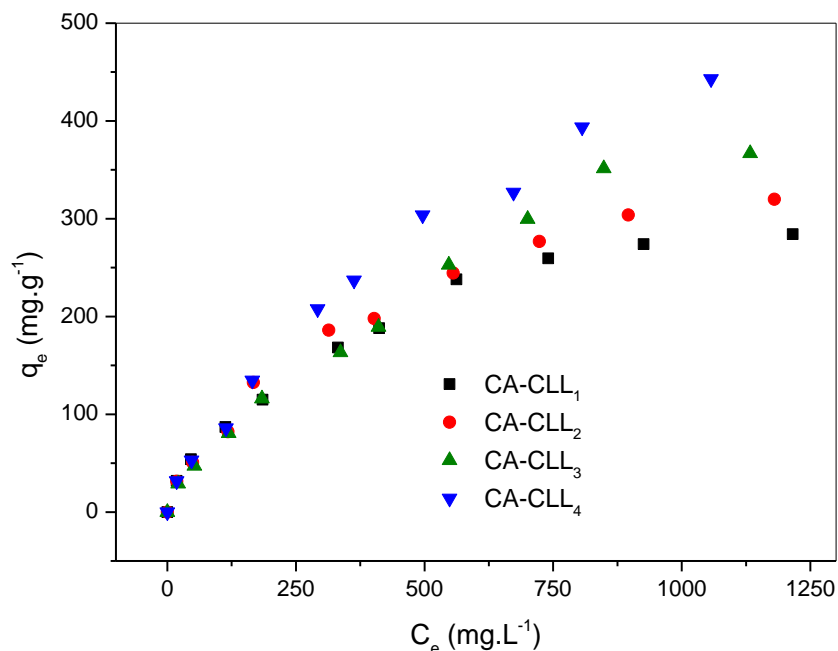
En résumé, l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation a montré que la fixation des molécules de ce dernier s'est avérée très efficace. L'adsorption du bleu de méthylène est gouvernée par la chimisorption, donc, il y a l'établissement des liaisons chimique à la surface des charbons actifs. Cette étude a montré que la vitesse de diffusion croît avec le taux d'imprégnation soit avec l'augmentation de la mésoporosité. L'étude et la modélisation des isothermes d'adsorption ont montré que la quantité maximale d'adsorption du bleu de méthylène reste meilleure que les résultats trouvés dans les études similaires et que la porosité et la surface très développées des matériaux carbonés élaborés sont à l'origine.

## 5.2. Elimination du phénol par les charbons actifs

### 5.2.1. Isothermes d'adsorption du phénol

La Figure 5.11, présente les isothermes d'adsorption du phénol à 293 K. Ces isothermes sont représentées à partir des essais en mode batch où 50 mg de charbon actif est mis en suspension dans une solution de 50 mL et de concentration initiale  $C_0$  qui varie entre 50 et 1 500 mg.L<sup>-1</sup> pendant 20 heures.





**Figure 5.11** : Isothermes d'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation ( $m = 50$  mg,  $V = 50$  mL,  $T = 20^\circ\text{C}$   $t = 20$  heures et  $w = 100$  tours.min<sup>-1</sup>).

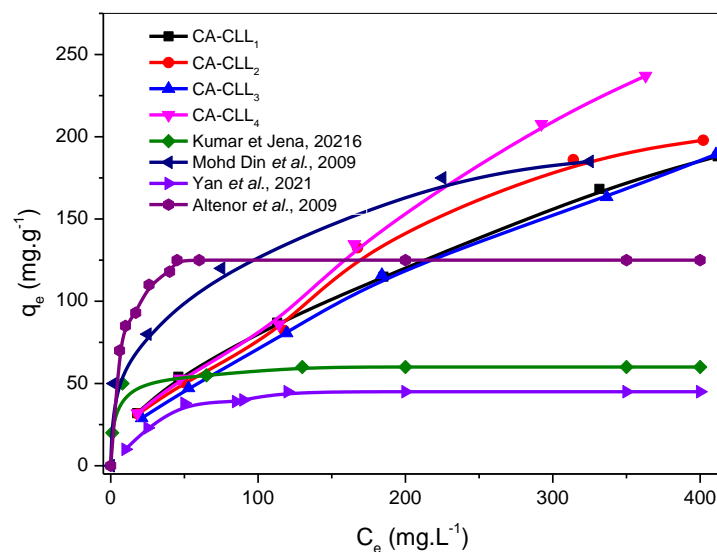
Les isothermes d'adsorption du phénol présentent une faible concavité tournée vers le bas donnant aux isothermes une forme de type F. Elles sont caractérisées par une augmentation de la quantité adsorbée initiale très forte, suivie d'un pseudo – plateau (Moreno-Castilla, 2004). Un tel type d'isotherme dit de Freundlich indique une adsorption coopérative entre molécules. Les isothermes de type F n'ont pas d'asymptotes, car, elles évoluent de façon exponentielle avec un pseudo-palier. Les molécules de phénol forment des clusters à la surface du matériau. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupement fonctionnel (cas du phénol) et d'autre part, quand il existe une forte compétition entre soluté et solvant. Les molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène aux groupements carboxyliques présents sur les charbons actifs pourrait réduire l'accessibilité du phénol aux parties hydrophobes du matériau carboné.

Par ailleurs, dans le chapitre précédent, il a été démontré que les charbons actifs préparés au cours de cette thèse ont un caractère acide marqué, ce qui est défavorable à l'adsorption de molécule acide. En outre, une autre explication possible est la faible densité électronique des plans de base en raison de la concentration très élevée en atomes d'oxygène des fonctions de surface, ce qui rend difficile les interactions de dispersion  $\pi - \pi$ . Enfin, , cette

faible fixation peut- être justifiée également par le fait que les charbons actifs n’ont pas assez d’ultramicropores qui devraient piéger les molécules du phénol. Car, le phénol est utilisé comme soluté de référence, en raison de sa petite taille 0,62 nm dont l’adsorption se produit dans les ultramicropores ( $d < 0,7$  nm).

La quantité adsorbée, qui augmente lorsque le taux d’imprégnation croît, pourrait être liée à la présence d’une plus grande mésoporosité. Si le phénol s’adsorbe dans l’ultramicroporosité, la présence de pores de plus grandes tailles (supermicropores et mésopores) en plus grand nombre dans le cas de l’échantillon préparé avec un ratio d’imprégnation plus élevé pourrait faciliter la diffusion du phénol vers les pores les plus petits et favoriser l’adsorption multicouche.

La Figure 5.12 illustre les isothermes obtenues d’adsorption du phénol des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* et de différentes études rapportées par la littérature. Ces isothermes sont obtenues par le même procédé que dans le cas de l’étude de l’adsorption du bleu de méthylène.



**Figure 5.12** : Isothermes d’adsorption du phénol les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* et de différentes études rapportées par la littérature.

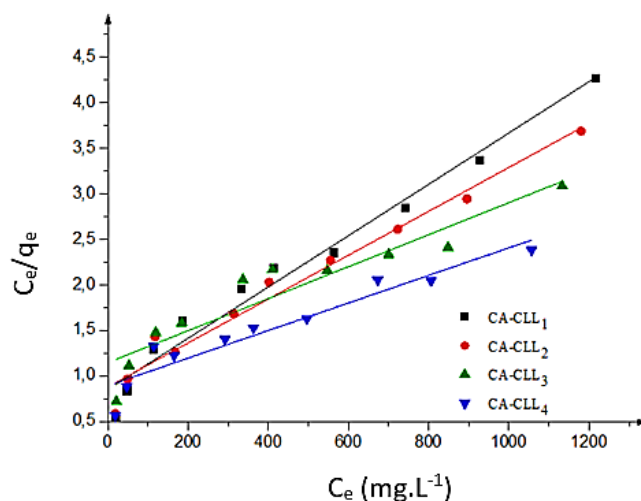
Pour les charbons actifs formulés, à une concentration initiale égale à 50, 100 et 500  $\text{mg.L}^{-1}$ , la quantité adsorbée à l’équilibre atteint environ 32, 54 et 320  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivement. Dans la littérature, les concentrations initiales sont parfois plus faibles. L’étude de Kilic *et al.* (2011) est restée dans la gamme de concentrations initiales de 1 à 12  $\text{mg.L}^{-1}$ , son adsorption sur le charbon actif de résidus de tabacs activé chimiquement au  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et au  $\text{KOH}$  donne des taux d’élimination maximales de 92 % et 96 % respectifs. Altenor *et al.* (2009) ont utilisé les

concentrations initiales de 20 à 100 mg.L<sup>-1</sup>, lors de leurs travaux, son adsorption sur le charbon actif de racines de vétiver activé à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et à H<sub>2</sub>O donne des quantités maximales à l'équilibre égales à 80 et 120 mg.g<sup>-1</sup> respectives. Les travaux de Kumar et Jena (2016) portés sur des charbons actifs de coquilles de noix de renard activées au ZnCl<sub>2</sub>, ont donné des quantités à l'équilibre qui évoluent entre 19,84 et 75,37mg.g<sup>-1</sup>, lorsque les concentrations initiales sont prises entre 100 et 500 mg.L<sup>-1</sup>. L'activation physicochimique au KOH et au CO<sub>2</sub> à 850 °C de coquilles de noix de coco a permis d'atteindre des quantités adsorbées à l'équilibre qui varient de 83,2 à 191,0 mg.g<sup>-1</sup>, lorsque la concentration initiale est dans l'intervalle [100 mg. L<sup>-1</sup> ; 500 mg. L<sup>-1</sup>] (Mohd Din *et al.*, 2009).

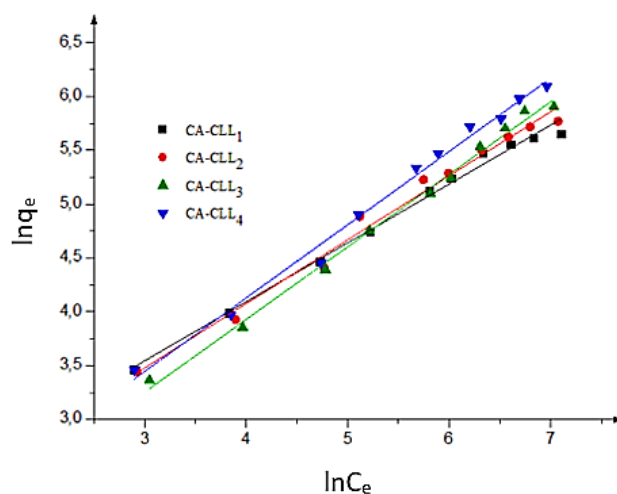
Généralement dans la littérature, le phénol s'adsorbe moins que le bleu de méthylène. La présente étude a montré une meilleure élimination du phénol, excepté dans le cas des travaux de Altenor *et al.* (2009) où les quantités adsorbées à l'équilibre sont supérieures, sur le même intervalle de concentrations initiales, à celles trouvées dans cette thèse. Cela se justifie par ultra-microporosité des matériaux de cette étude, dont, le taux de micropores est 59 et 52 %, respectivement, pour l'activation à H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> au ratio 0,5:1 et à H<sub>2</sub>O (g).

### 5.2.2. Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol

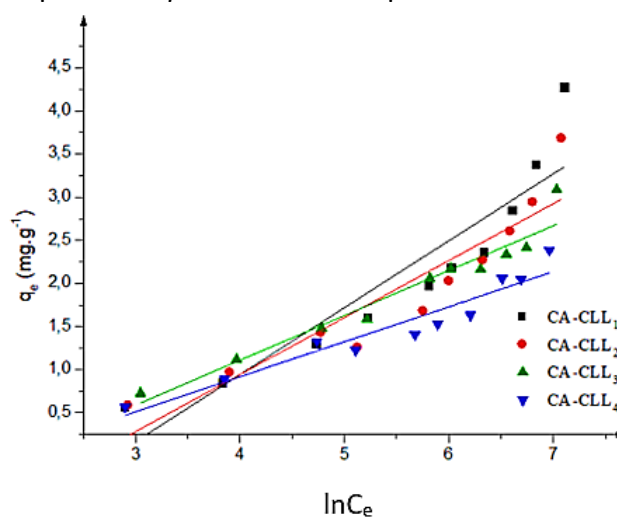
Comme précédemment les isothermes d'adsorption ont été modélisées à l'aide des modèles de de Langmuir, de Freundlich et de Tempkin sont représentées respectivement sur les Figures 5.13, 5.14 et 5.15.



**Figure 5.13** : Modélisation par l'approche de Langmuir de l'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.



**Figure 5.14** : Modélisation par l'approche de Freundlich de l'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.



**Figure 5.15** : Modélisation par l'approche de Temkin de l'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

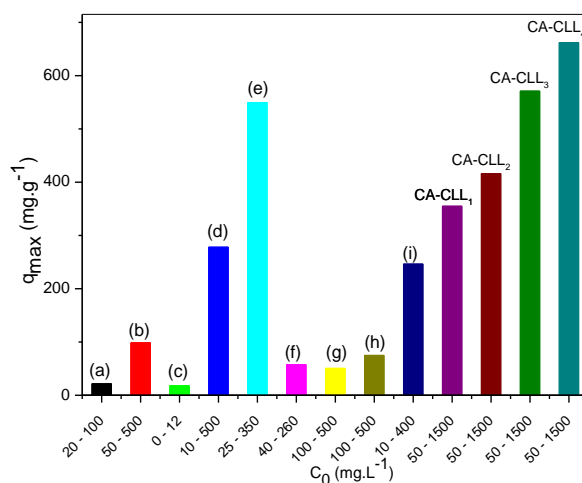
Les différentes constantes calculées à partir de ces modèles d'isothermes sont consignées dans le Tableau 5.6.

**Tableau 5. 6 :** Constantes de l'approche de Freundlich et les coefficients de corrélation des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin pour l'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

Charbons actifs	Isotherme de Langmuir		Isotherme de Freundlich			Isotherme de Tempkin
	$q_{\max}$ (mg/g)	$R_L^2$	$1/n$	$k_F$ $((\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{g}^{-1})^{1/n})$	$R_F^2$	$R_T^2$
CA – CLL <sub>1</sub>	355	0,97248	0,55	6,73	0,99161	0,8405
CA – CLL <sub>2</sub>	416	0,96797	0,59	5,47	0,98486	0,84624
CA – CLL <sub>3</sub>	571	0,86784	0,67	3,44	0,99401	0,93558
CA – CLL <sub>4</sub>	662	0,89631	0,68	4,08	0,99045	0,90943

Contrairement à l'adsorption du bleu de méthylène, l'adsorption du phénol ne peut être modélisé par le modèle de Langmuir. Le modèle de Freundlich modélise plus finement l'adsorption du phénol. Ce qui confirme une adsorption coopérative et multicouche du phénol. Néanmoins, la constante  $1/n$  de ce modèle est comprise entre 0,5 et 1, l'adsorption du phénol sur les charbons actifs est donc possible, mais certains obstacles limitent son adsorption (Luo et Zhang, 2009). Comme dit précédemment, les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (eau), ce qui constitue un obstacle rencontré au cours de cette réaction, mais reste favorable.

Le Tableau 5.7 et la Figure 5.16 présentent les paramètres des approches mathématiques qui correspondent le mieux au processus d'adsorption du phénol sur divers matériaux adsorbants issus de la littérature.



**Figure 5.16 :** Quantité maximale adsorbée du phénol sur divers matériaux adsorbants de la littérature.

**Tableau 5. 7 :** Résumé des paramètres de la modélisation des isothermes de l'adsorption du phénol divers matériaux adsorbants

Adsorbant	T (°C)	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Modèle	q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Références
Charbon actif de sons de riz	27	-	Langmuir	6,16	(Balogoun <i>et al.</i> , 2016)
Charbon actif de racines de vétiver	25	20 - 100	Brouers-Sotolongo et Redlich-Peterson	21,69	(Altenor <i>et al.</i> , 2009) <sup>(a)</sup>
Charbon actif de déchets d'écorce d'acacia noir	55	50 - 500	Freundlich	98,57	(Lütke <i>et al.</i> , 2019) <sup>(b)</sup>
Charbon actif de résidus de tabac	-	1 - 12	Langmuir	17,83	(Kilic <i>et al.</i> , 2011a) <sup>(c)</sup>
Charbon actif de paille de soja	-	10 - 500	Freundlich	278,0	(Miao <i>et al.</i> , 2013) <sup>(d)</sup>
Nanotubes de carbone monoparois	30	25 - 350	Freundlich	549,6	(Gokce <i>et al.</i> , 2021) <sup>(e)</sup>
Biochar de frondes de palmiers à huile	25	40 - 260	Freundlich	57,48	(Lawal <i>et al.</i> , 2021) <sup>(f)</sup>
Charbon actif de Tithonia diversifolia		100 - 500	Langmuir	50, 552	(Supong <i>et al.</i> , 2020) <sup>(g)</sup>
Charbon actif de lignite	25	-	Freundlich	42,3191	(Lü <i>et al.</i> , 2011)
bioadsorbant de neem (Azadirachta indica)	-	100 - 500	Freundlich	74,90636	(Mandal <i>et al.</i> , 2020) <sup>(h)</sup>
Charbon actif commercial	-	10 - 400	Langmuir	246,31	(Xie <i>et al.</i> , 2020) <sup>(i)</sup>

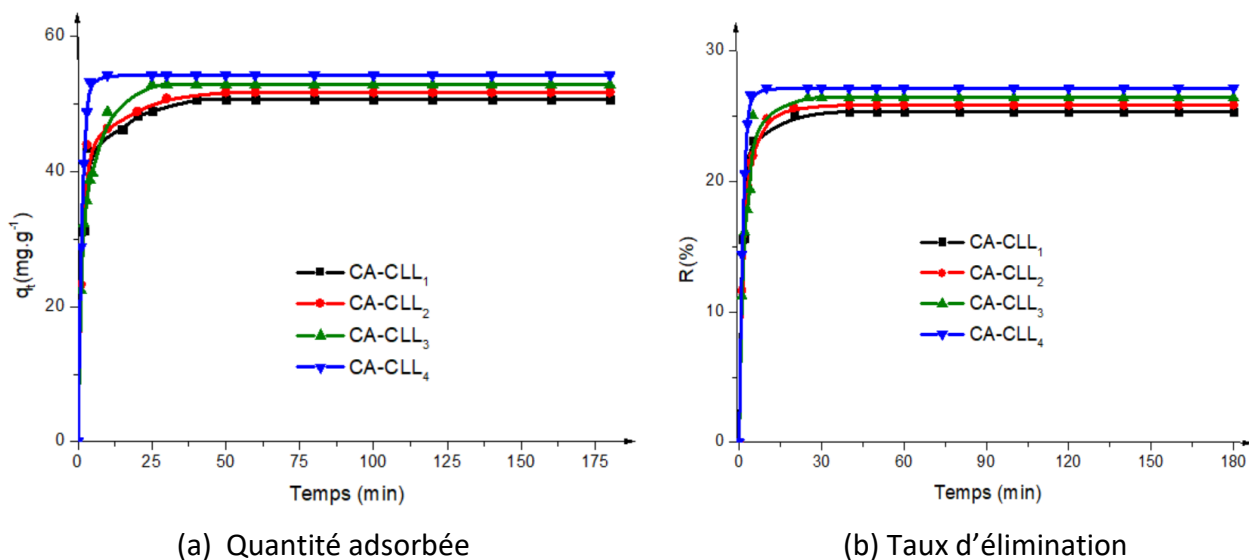
Ces études sont faites à des températures comprises entre 25 et 55 °C, pour donner des capacités d'adsorption qui évolue entre 6 et 246 mg.g<sup>-1</sup>, lorsque la concentration initiale atteint 500 mg.L<sup>-1</sup>. Il est particulièrement intéressant de remarquer que les capacités d'adsorption maximales obtenues dans cette étude sont plus élevées que celles reportées dans la littérature. La très grande surface spécifique et une porosité plus développée pourraient être à l'origine de cette grande capacité d'adsorption. La concentration initiale très élevée (1 500 mg.L<sup>-1</sup>) observée pourrait également justifier ce comportement.

La plupart des études sur le phénol utilisent le modèle de Freundlich. Il faut remarquer que l'approche de Langmuir n'est pas aussi répandue que dans le cas du bleu de méthylène. Ce modèle ne décrit pas très correctement le processus d'adsorption du phénol, il est cependant souvent exploité pour déterminer la capacité de fixation des molécules de ce dernier. Ces valeurs sont à prendre avec mesure.

### 5.2.3. Cinétique d'adsorption du phénol

Les cinétiques d'adsorption du phénol ont également été étudiées. La Figure 5.17 montre l'influence du temps de contact sur la quantité et le taux du phénol adsorbé dans l'eau sur les charbons actifs préparés à partir de coques de *Lophira lanceolata*.

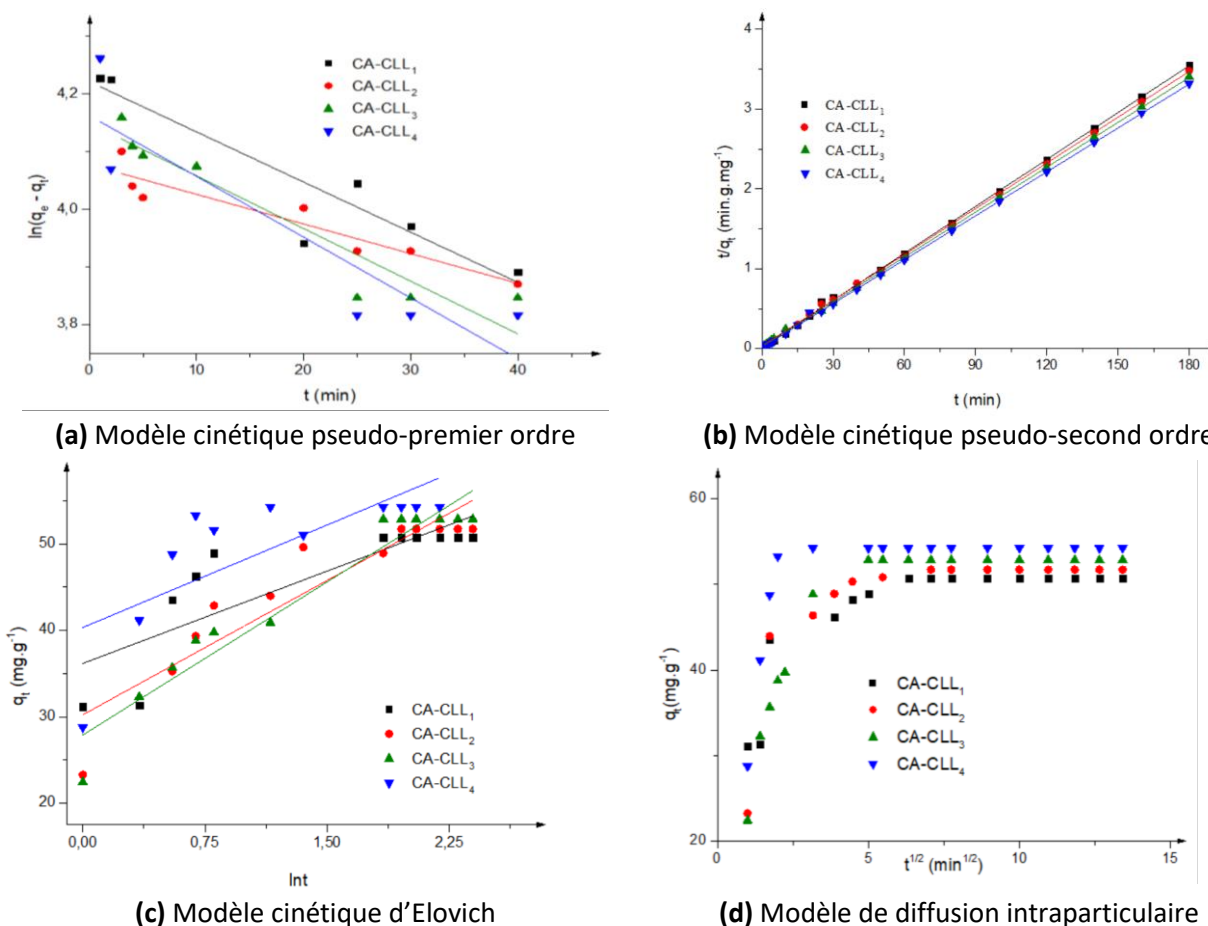
Ces graphiques indiquent une augmentation rapide de la quantité de phénol adsorbé pendant les cinq premières minutes. Ce qui indique que la vitesse d'adsorption est très élevée. De plus, les résultats expérimentaux révèlent que le temps de contact requis pour atteindre l'équilibre varie en fonction du ratio et égal à 60, 50, 30 et 15 minutes pour les charbons actifs de taux d'imprégnation 1:1, 2:1, 3:1 et 4: 1, respectivement. Le taux d'élimination n'évolue pas avec le taux d'imprégnation et se situe autour de 25 %. Ces résultats confirment la faible capacité d'élimination du phénol.



**Figure 5.17 :** Cinétique d'adsorption du phénol par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation ( $m = 50$  mg,  $C_0 = 100$  ppm,  $V = 100$  mL,  $T = 20$  °C,  $w = 100$  tours.min<sup>-1</sup>).

### 5.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol

La modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol a été étudiée de manière similaire à celle du bleu de méthylène. Ces résultats de modélisation sont présentés à la Figure 5.18.



**Figure 5.18** : Courbes cinétiques d'adsorption du phénol par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation

Les grandeurs associées à ces modèles sont consignées dans le Tableau 5.8.

**Tableau 5. 8** : Paramètres de la cinétique pseudo-second ordre de l'adsorption du phénol par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

		CA – CLL <sub>1</sub>	CA – CLL <sub>2</sub>	CA – CLL <sub>3</sub>	CA – CLL <sub>4</sub>
<b>Données expérimentales</b>	$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	100	100	100	100
	$q_{e,exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	51	51,72	52,85	54,25
<b>Pseudo – premier ordre</b>	$r_1^2$	0,8338	0,8728	0,88153	0,75242
	$q_{e,cal}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	51	52	53	55
	$K_2$ (g.min.mg <sup>-1</sup> )	0,022	0,011	0,016	0,026
<b>Pseudo – second ordre</b>	$r_2^2$	0,99955	0,99977	0,99985	0,9967
	SSE (%)	0,10	0,37	0,26	0,08
	ARE (%)	0,03	0,07	0,06	0,03
<b>Modèle de Elovich</b>	$r^2$	0,65958	0,84453	0,93043	0,5155
<b>Diffusion intraparticulaire</b>	$r^2$	0,44563	0,58081	0,44563	0,44563



D'après les résultats du Tableau 5.8, le modèle pseudo-second ordre présente les coefficients de détermination les plus proches de l'unité. Comme pour l'adsorption du bleu de méthylène, c'est ce modèle qui décrit mieux le processus d'adsorption du phénol. Ainsi, ce modèle présente la quantité de phénol adsorbée calculée la plus proche de celle expérimentale ; ses SSE (%) et ARE (%) sont très faibles. Le processus d'adsorption du phénol est donc contrôlé par un phénomène de chimisorption. Cela peut s'expliquer par la réaction entre les groupements acides, notamment les fonctions carboxyliques, et le groupement fonctionnel (-OH) du phénol pour former une liaison ester. La fixation des molécules du phénol est aussi souvent due aux interactions donneur-accepteur d'électrons entre le noyau aromatique du phénol et les atomes d'oxygène de surface du substrat.

A partir de ces données, aucune influence du taux d'imprégnation sur la cinétique d'adsorption du phénol n'a été constatée. La texture majoritairement mésoporeuse du matériau n'a pas d'influence sur le phénomène d'adsorption.

Le Tableau 5.9 résume les paramètres des modèles cinétiques qui correspondent le mieux au processus d'adsorption du phénol sur divers matériaux adsorbants issus de la littérature.

**Tableau 5.9 :** Résumé des paramètres des modèles les mieux adaptés à la modélisation de la cinétique de l'adsorption du phénol divers matériaux adsorbants

Adsorbant	Modèle	T(°C)	K <sub>2</sub> (g.min.mg <sup>-1</sup> )	r <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Référence
Charbon actif de noix de coco	Pso	-	0,005606	0,9981	(Zhang <i>et al.</i> , 2016)
Nanoparticules d'oxyde de fer hématite (α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Pso	-	0,019	0,993	(Dehbi <i>et al.</i> , 2020)
Biosorbant de coquilles d'huile de palme	Pso	-	0,00144	0,992	(Sahu <i>et al.</i> , 2021)
Hydroxyde double couche Zn-Al	Pso	25	0,0119	0,9998	(Lupa <i>et al.</i> , 2018)
Charbon actif de la balle de riz	Pso	-	0,01	0,9994	(Lv <i>et al.</i> , 2020)
Argile	Pso	30	0,008	0,98	(Dehmani <i>et al.</i> , 2021)
Charbon actif de <i>Tithonia diversifolia</i>	Pso	25	0,04	0,99	(Supong <i>et al.</i> , 2020)
Charbon actif de la lignine de Kraft	Pso	25	0,00028	1,00	(Fierro et Torne, 2008)
Charbon actif commercial	Pso	25	0,18	0,999	(Sun <i>et al.</i> , 2019)
Charbon actif (AC) en pellette	Ppo	30	K <sub>1</sub> = 0,0103	0,9134	(Yan <i>et al.</i> , 2020)

Ppo : Pseudo-premier ordre

Pso : Pseudo-second ordre

Dip : Diffusion intraparticulaire

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est largement le modèle le plus utilisé dans la littérature. Le modèle pseudo-second ordre résultant de ces différents travaux et ses

paramètres sont en accord avec les résultats de la présente étude. Le modèle pseudo-premier ordre obtenu par Yan *et al.* (2020) indiquerait que ce groupe de chercheurs a pris en compte les toutes premières minutes du phénomène ou l'équilibre n'est pas atteint. Ce dernier aspect est vérifié dans le cas de leurs travaux, puisque les courbes cinétiques représentées à partir des points expérimentaux n'atteignent pas une asymptote, comme le montre la Figure 5.19.

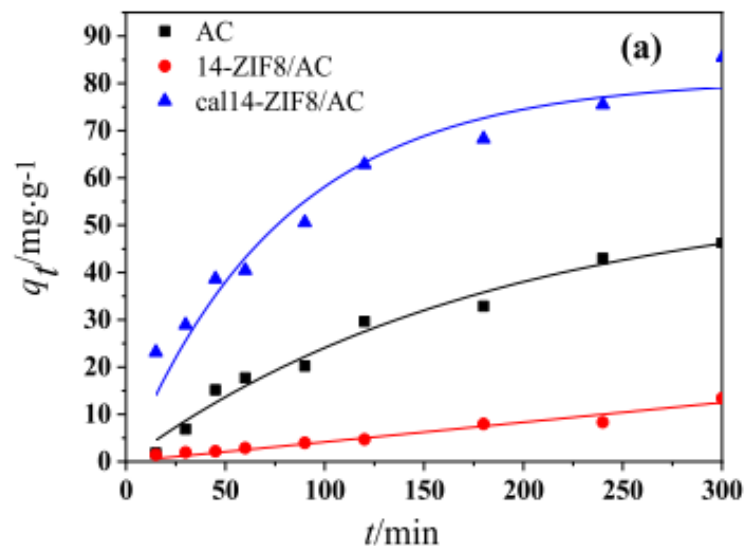
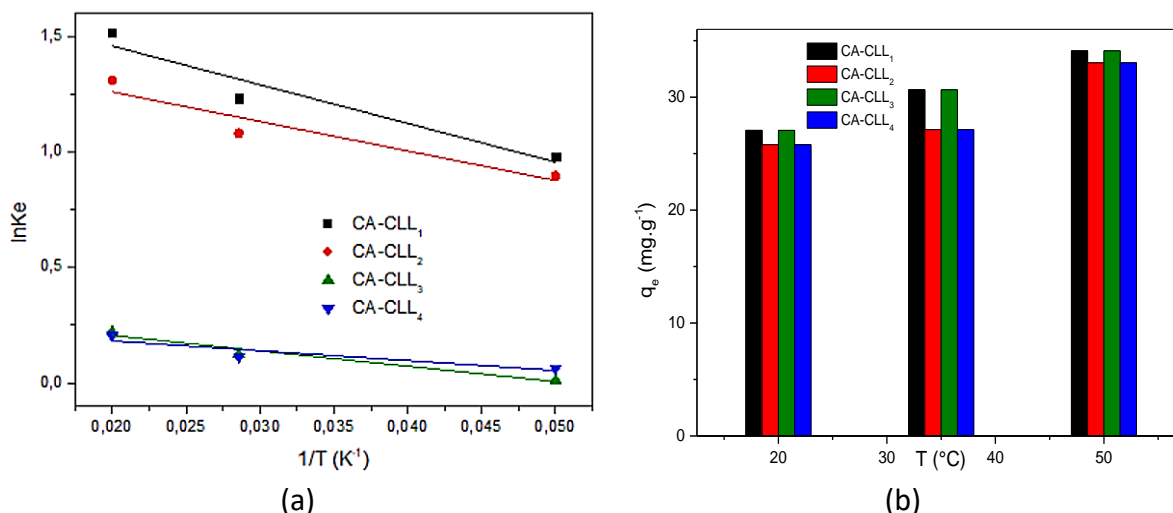


Figure 5.19 : Courbes de la cinétique d'adsorption du phénol des travaux réalisés par Yan *et al.* (2020).

### 5.2.5. Influence de la température sur l'adsorption du phénol

Pour tester l'influence de la température de la solution sur l'adsorption du phénol sur les charbons actifs étudiés, des essais à température de 293, 308 et 323 K ont été réalisés. Les résultats montrent que les taux de réduction du phénol se sont améliorés par augmentation de la température (Figure 5.20b). L'amélioration de la capacité d'adsorption du phénol accompagnée de l'augmentation de la température révèle que l'adsorption du phénol sur les charbons actifs examinés est une réaction endothermique.

La Figure 5.20 représente l'équation de Van't Hoff de l'adsorption du phénol sur les charbons actifs élaborés.



**Figure 5.20 :** (a) Représentation de l'équation de Van't Hoff et (b) quantité adsorbée en fonction de la température de l'adsorption du phénol par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation,  $C_0 = 100mg.L^{-1}$ ,  $V = 50 mL$  et  $w = 100 tours.min^{-1}$ .

Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^{\circ}$ ,  $\Delta H^{\circ}$  et  $\Delta S^{\circ}$ ) sont regroupés dans le Tableau 5.10. L'énergie libre de la réaction est négative. Ce qui indique que l'adsorption du phénol sur les charbons actifs est spontanée quelle que soit la température. La variation de l'enthalpie libre est positive, ce qui confirme un processus endothermique donc l'élévation de la température favorise l'adsorption du phénol, mais, diminue avec le ratio.

La variation d'entropie ( $\Delta S^{\circ}$ ) est également positive, cela suggère que les molécules de phénol s'adsorbent de façon aléatoire ou dissociative sur le solide.

La nature spontanée, endothermique et aléatoire de la réaction de l'adsorption du phénol est aussi démontrée par plusieurs travaux dont ceux de Supong *et al.* (2020). De plus,  $\Delta H^{\circ} > 20 kJ.mol^{-1}$  confirme que l'adsorption des molécules du phénol est gouvernée par un phénomène de chimisorption.

**Tableau 5. 10** : Paramètres thermodynamiques  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  relatifs à l'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

Echantillons	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )
CA- CLL <sub>1</sub>	293,15	-2462,24	155,85	8,93
	308,15	-2596,21		
	323,15	-2730,17		
CA – CLL <sub>2</sub>	293,15	-3584,65	106,13	12,59
	308,15	-3773,50		
	323,15	-3962,35		
CA – CLL <sub>3</sub>	293,15	-769,14	55,28	2,81
	308,15	-811,33		
	323,15	-853,51		
CA – CLL <sub>4</sub>	293,15	-616,25	35,47	2,22
	308,15	-649,60		
	323,15	-682,94		

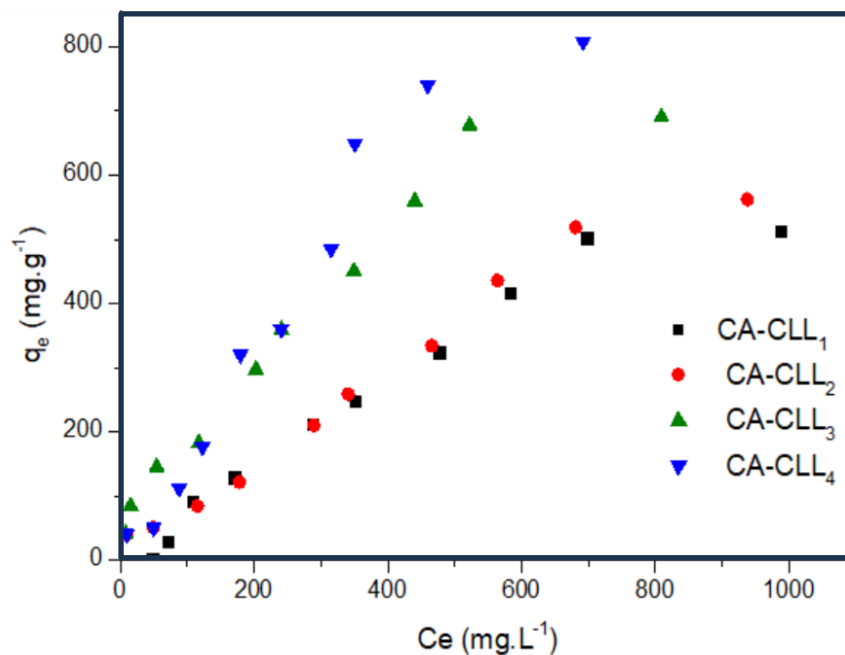
En conclusion, il faut noter une performance limitée des matériaux carbonés à fixer les molécules du phénol. Elles s'adsorbent suite aux interactions adsorbant-molécule et molécule-molécule. L'adsorption est possible grâce à l'ultramicroporosité des charbons actifs, mais aussi aux pores de tailles plus grandes qui favoriseraient la diffusion et l'adsorption multicouche. Le processus d'adsorption est décrit par la cinétique pseudo-second ordre et le modèle d'isotherme de Freundlich. L'étude thermodynamique a prouvé que ce phénomène d'adsorption est régi par la chimisorption et qu'il est endothermique, spontané et favorable.

En comparant ces résultats à la littérature, il faut noter que les charbons actifs sont utilisables pour l'élimination du phénol et probablement de ses dérivés en milieu réel.

### 5.3. Elimination du rouge Congo par les charbons actifs

#### 5.3.1. Isothermes d'adsorption du rouge Congo

La Figure 5.21 présente les isothermes d'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs élaborés. Ces isothermes sont obtenues suites aux essais effectués en mode batch où 50 mg de charbon actif sont introduits dans une solution de 50 mL et de concentration initiale  $C_0$  qui varie entre 50 et 1 500 mg.L<sup>-1</sup> pendant 20 heures. Il est important de souligner que les concentrations initiales atteintes pour le rouge Congo employées sont relativement élevées par rapport à d'autres études rapportées dans la littérature.



**Figure 5.21 :** Isothermes d'adsorption du rouge Congo sur des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation ( $m = 50$  mg,  $V = 50$  mL,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $t = 20$  heures et  $w = 100$  tours.min<sup>-1</sup>).

Les isothermes de l'adsorption du rouge Congo sont de type S. Il s'agit donc d'une adsorption dans laquelle interviennent les interactions entre molécules mais aussi avec l'adsorbant. Par conséquent, l'adsorption du rouge Congo pourrait être multicouche et coopérative. Néanmoins des interactions intermoléculaires importantes limitent leur fixation à la surface du solide et expliquent ces capacités d'adsorption relativement faibles. Par ailleurs, il est à noter que la capacité d'adsorption augmente lorsque le taux d'imprégnation augmente.

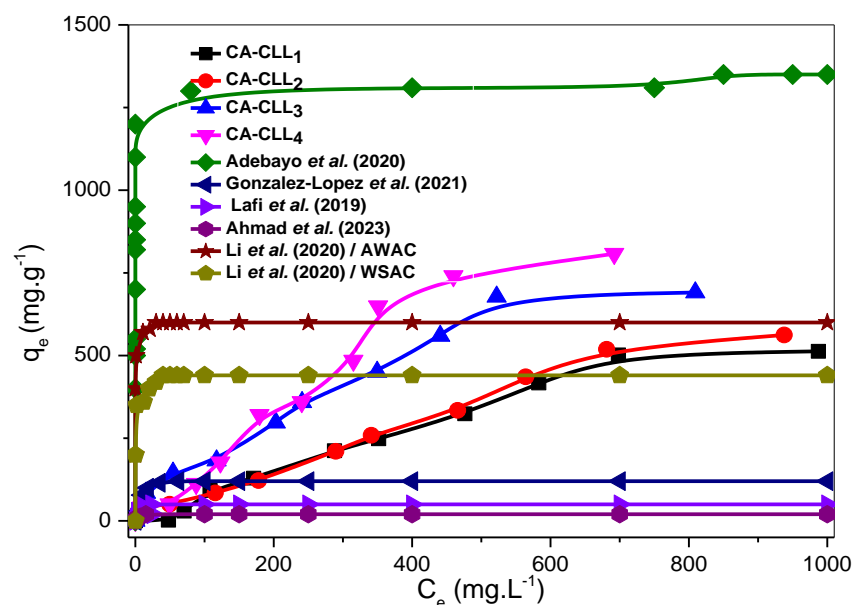
Le rouge Congo est difficile à s'adsorber en raison de sa structure complexe et du fait que c'est un composé anionique face aux sites d'adsorption du charbon actif qui se charge négativement dans l'eau. La chimie de surface des matériaux préparés joue alors un rôle défavorable à sa fixation.

Néanmoins, les groupements fonctionnels oxygénés, tels que les groupements carboxyle, carbonyle et hydroxyle des charbons actifs, et les groupements amino ( $-\text{NH}_2$ ) de la molécule du rouge Congo pourraient s'impliquer dans la formation de liaisons hydrogène et carbone – azote (C – N). Mais, cette dernière liaison pourrait être favorisée à température élevée pour former des liaisons amide. Des interactions de dispersions  $\pi - \pi$  pourront avoir lieu entre les liaisons  $\pi$  du charbon actif et les cycles aromatiques des molécules du rouge Congo. En présence du charbon actif, le groupement sulfonate ( $-\text{SO}_3^-$ ) des molécules du

rouge Congo pourraient repousser par les sites négatifs du substrat et les parties hydrophobes de la molécule peuvent être piégées.

Pour le système étudié, les quantités adsorbées à l'équilibre sont estimées et l'ordre de grandeur est bien différent des deux solutés précédents. Les quantités adsorbées à l'équilibre augmentent pour les charbons actifs avec le ratio lorsque la concentration initiale varie de 50 à 1500 mg.L<sup>-1</sup>.

La Figure 5.22 illustre les isothermes obtenues d'adsorption du rouge Congo des charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* et de différentes études rapportées par la littérature. Ces isothermes sont obtenues par la même méthode que dans les cas de l'étude de l'adsorption des molécules du bleu de méthylène et du phénol. Certaines isothermes sont élargies sur un intervalle de concentrations à l'équilibre allant de 0 à 1 000 mg.L<sup>-1</sup>, afin de les rendre visible sur le même graphique que les autres travaux.



**Figure 5.22 :** Isothermes d'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* et de différentes études rapportées par la littérature.

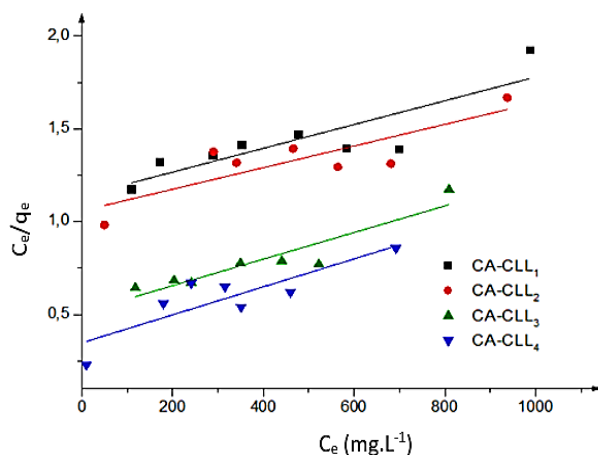
Les isothermes des travaux de la littérature sont de type L, alors qu'ici, il s'agit de l'isotherme S. Par ces travaux, obtenir une valeur maximale de la quantité à l'équilibre de la fixation du rouge Congo est plausible, tel n'est pas le cas des travaux présents, dont cette grandeur semble augmenter de façon exponentielle. Les travaux de Adebayo *et al.* (2020) portés sur l'adsorption du rouge Congo par un composite préparé à partir d'argile bentonite et des déchets graines de pomme d'ackee, ont donné des quantités à l'équilibre qui évoluent entre 400,0 et 1 350,0 mg.g<sup>-1</sup> avec des concentrations résiduelles qui varie de 0 – 1000 mg.L<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>, lorsque les concentrations initiales sont prises entre 1 000 – 6 000 mg.L<sup>-1</sup>. Les travaux de González-López *et al.* (2021) portés sur l'adsorption du rouge Congo par les billes de cellulose et les composites de cellulose/nanoplaquettes de graphène, ont donné des quantités à l'équilibre qui évoluent respectivement de 0 à 80,0 et 0 à 120 mg.g<sup>-1</sup> avec des concentrations résiduelles qui varient de 0 à 80 mg.L<sup>-1</sup>, lorsque les concentrations initiales sont prises entre 10 et 150 mg.L<sup>-1</sup>. L'étude de Adaobi *et al.* (2021) est restée dans la gamme de concentrations initiales de 100 à 500 mg.L<sup>-1</sup>, son adsorption sur le charbon actif de coquilles de graines d'hévéa activé chimiquement au H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> donne des quantités à l'équilibre de 50,51 à 55,87 mg.g<sup>-1</sup>. Lafi *et al.* (2019b) ont utilisé les concentrations initiales de 20 à 120 mg.L<sup>-1</sup>, lors de leurs travaux, son adsorption sur le charbon actif de déchets de café activé à CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>K donne la quantité maximale à l'équilibre égale à 55 mg.g<sup>-1</sup> pour des concentrations résiduelles inférieures à 25 mg.L<sup>-1</sup>. Les travaux de Ahmad *et al.* (2023) portés sur des charbons actifs de déchets d'écorces de cardamome noire activés au KOH, ont donné des quantités à l'équilibre qui évoluent entre 1 et 20 mg.g<sup>-1</sup>, pour les concentrations prises entre 10 - 100 mg.L<sup>-1</sup>. L'activation physique au CO<sub>2</sub> à 900 °C de déchets de sargasses fusiformes donne le charbon actif, qui a permis d'obtenir des quantités adsorbées à l'équilibre qui varient de 40,0 à 240,0 mg.g<sup>-1</sup>, lorsque la concentration initiale est dans l'intervalle [50 mg. L<sup>-1</sup> ; 200 mg. L<sup>-1</sup>] (Ma *et al.*, 2020). Li *et al.* (2020) ont testé l'élimination du rouge Congo par des charbons actifs de déchets d'ashitaba et de coquilles de noix, obtenus par voie chimique à l'aide de ZnCl<sub>2</sub>, pour des concentrations initiales qui fluctuent de 0 -100 mg.L<sup>-1</sup>. Ces travaux ont permis d'obtenir des quantités à l'équilibre qui atteignent 600 et 440 mg.g<sup>-1</sup>, respectivement pour des charbons actifs à base de déchets d'ashitaba et de coquilles de noix pour des concentrations résiduelles appartenant à l'intervalle [0 mg. L<sup>-1</sup> ; 100 mg. L<sup>-1</sup>].

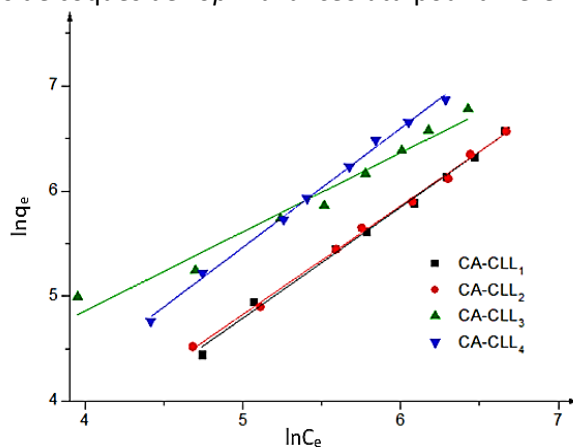
Cette étude a montré une élimination très limitée du rouge Congo comparée aux deux solutés précédemment étudiés, mais les quantités adsorbées à l'équilibre reste meilleure à celles des travaux rencontrés dans la littérature, lorsqu'on est sur le même intervalle de concentrations initiales, montrant ainsi une suradsorption des charbons actifs. Cela indique qu'une simple activation chimique à l'acide orthophosphorique de coques de *Lophira lanceolata* pourrait permettre de piéger des molécules de rouge Congo aux taux satisfaisant par rapport aux résultats de la littérature.

### 5.3.2. Modélisation des isothermes d'adsorption du rouge Congo

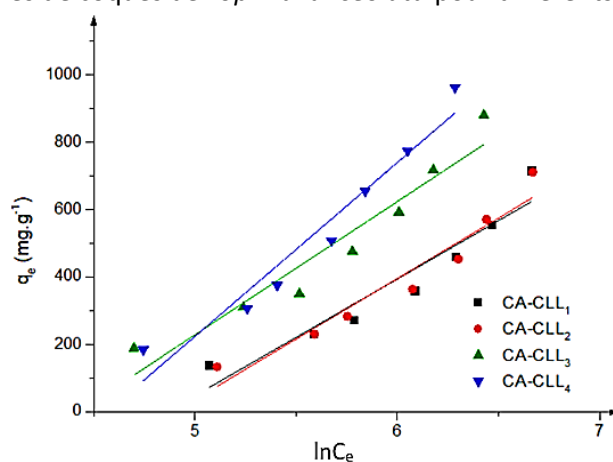
Le mécanisme d'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs a été modélisé comme pour les autres molécules par les modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin (Figures 5.24, 5.25 et 5.26 ).



**Figure 5.23 :** Modélisation par l'approche de Langmuir des isothermes d'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.



**Figure 5.24 :** Modélisation par l'approche de Freundlich des isothermes d'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.



**Figure 5.25 :** Modélisation par l'approche de Tempkin des isothermes d'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.



Les différentes constantes calculées à partir de ces modèles d'isothermes et leurs coefficients de détermination sont rapportées dans le Tableau 5.11. D'après ces résultats, le modèle de Freundlich décrit le plus fidèlement l'adsorption du rouge Congo sur la surface des charbons actifs. Ce qui confirme l'adsorption coopérative et multicouche de ce dernier. Pour la nature des interactions d'adsorption, deux énergies d'adsorption ont été renseignées par le modèle : les interactions molécule/molécule et les interactions molécule/adsorbant. La première énergie d'adsorption résulte de la formation de la première couche et la seconde est liée à la formation des autres couches (Li *et al.*, 2020). La constante  $1/n$  de ce modèle supérieure à 1 montre que l'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs n'est pas favorable ou du moins peu favorable qu'à des petites concentrations (Somsesta *et al.*, 2020; Luo et Zhang, 2009).

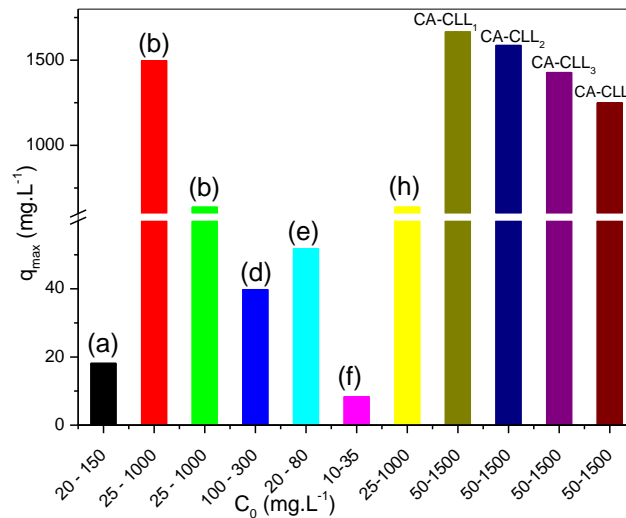
Les valeurs de la quantité maximale sont calculées à partir du modèle de Langmuir. Les quantités maximales adsorbées du rouge Congo par les charbons actifs sont 1 666 ; 1 587 ; 1 428 et 1 250  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  aux taux d'imprégnation 1:1, 2:1, 3:1 et 4:1, respectivement, ce qui peut sembler complètement aberrant et confirme le fait que ce modèle n'est pas approprié.

**Tableau 5. 11 :** Constantes de l'approche de Freundlich et les coefficients de corrélation des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin pour l'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation

Charbons actifs	Isotherme de Langmuir		Isotherme de Freundlich			Isotherme de Tempkin
	$q_{max}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R_L^2$	$1/n$	$k_F$	$R_F^2$	$R_T^2$
CA – CLL <sub>1</sub>	1666,0	0,7407	1,05	0,62	0,99412	0,89588
CA – CLL <sub>2</sub>	1587,0	0,6955	1,03	0,71	0,99672	0,92008
CA – CLL <sub>3</sub>	1428,0	0,8728	1,10	6,39	0,96344	0,91151
CA – CLL <sub>4</sub>	1250,0	0,7393	1,13	0,82	0,99638	0,936

Les valeurs de la quantité maximale trouvées sont plus élevées que celles de la littérature consignée dans le Tableau 5.12 et sur la Figure 5.27, sauf dans le cas des travaux de Xie *et al.* (2021), qui utilisent l'oxyde métallique mixte du magnésium et de l'aluminium comme le matériaux adsorbant. Mais au vu de la remarque précédente, la comparaison avec la littérature n'est pas simple. Dans le même tableau, il est démontré dans la littérature que les modèles de Langmuir et de Freundlich peuvent fournir les meilleurs résultats pour décrire les données d'adsorption du rouge Congo. Les essais sont faits à des températures comprises

entre 20 et 50 °C, pour donner des capacités qui évoluent entre 18,18 et 1 498 mg.g<sup>-1</sup>, lorsque la concentration initiale varie entre 10 et 1 000 mg.L<sup>-1</sup>.



**Figure 5.26 :** Quantité maximale adsorbée du rouge Congo sur les charbons actifs élaborés et sur divers matériaux adsorbants de la littérature.

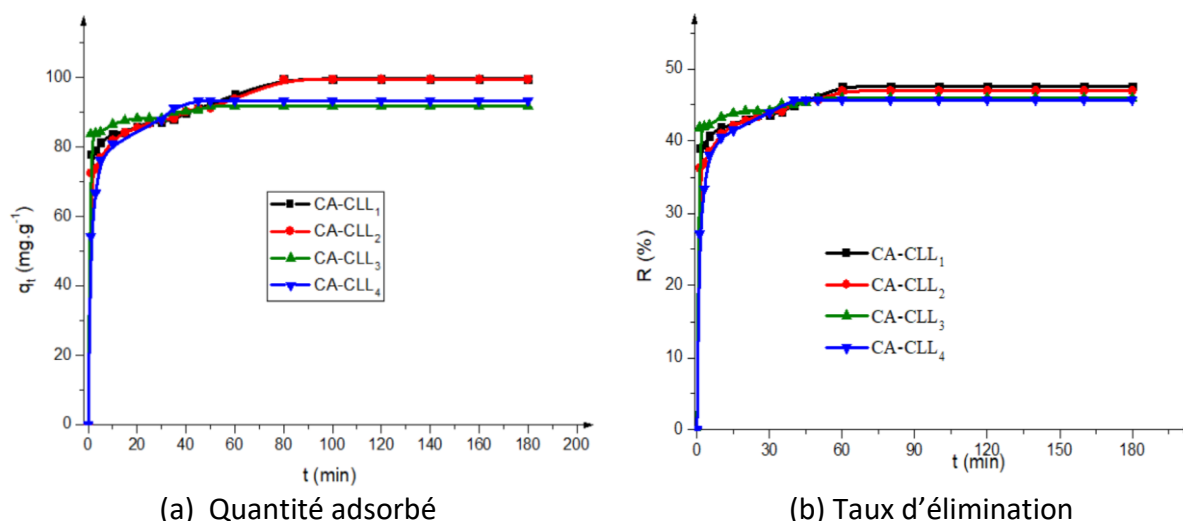
**Tableau 5. 12 :** Résumé des paramètres de la modélisation des isothermes de l'adsorption du rouge Congo sur divers matériaux adsorbants

Adsorbant	T (°C)	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	Modèle	q <sub>max</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Références
Feuilles d' <i>Antigonon leptopus</i>	30	20 - 150	Langmuir et Freundlich	18,18	(Devi <i>et al.</i> , 2020) <sup>(a)</sup>
Oxyde métallique mixte Mg-Al	-	25 - 1000	Langmuir et Freundlich	1498 et 638	(Xie <i>et al.</i> , 2021) <sup>(b)</sup>
Nanoparticules de MgO	-	-	Freundlich	18,86	(Priyadarshini <i>et al.</i> , 2021) <sup>(c)</sup>
Bagasse de canne à sucre	30	100 - 500	Freundlich	39,8	(Zhang <i>et al.</i> , 2011) <sup>(d)</sup>
Polyacroléine	-	20 - 80	Langmuir	51,8	(Tang <i>et al.</i> , 2020) <sup>(e)</sup>
Graines de Litchi	-	10 - 35	Freundlich	8,36	(Edokpayi et Makete, 2021) <sup>(f)</sup>
Chitine de carapaces de crevettes	20 - 50	100 - 300	Langmuir	-	(Hou <i>et al.</i> , 2021) <sup>(g)</sup>
Nanoparticules de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /kaolinite	25	25 - 1000	Langmuir	547	(Olusegun et Mohallem, 2020) <sup>(h)</sup>
Charbon actif de moelle de coco	-	20 - 80	Langmuir	-	(Namasivayam et Kavitha, 2002) <sup>(i)</sup>
Nanoparticules Fe <sub>x</sub> Co <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>	-	10 - 35	Langmuir et Freundlich	-	(Liu <i>et al.</i> , 2019) <sup>(j)</sup>
Composite de Nickel dopé Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @CeO <sub>2</sub> /CN	-	-	Langmuir	561,8	(Rao <i>et al.</i> , 2023) <sup>(k)</sup>

- : non déterminée

### 5.3.3. Cinétique d'adsorption du rouge Congo

La Figure 5.28 présente la cinétique d'adsorption (quantité adsorbée et taux d'adsorption) du rouge Congo en fonction du temps. Les résultats montrent une augmentation rapide de la capacité de fixation des molécules dans les 10 premières minutes de contact. La saturation est atteinte au bout de 40 minutes pour CA – CLL<sub>3</sub> et CA – CLL<sub>4</sub>, alors qu'elle est atteinte au bout de 60 minutes pour CA – CLL<sub>1</sub> et CA – CLL<sub>2</sub>. De la même façon, une différence des capacités d'adsorption est observée en fonction du taux d'imprégnation. La capacité d'élimination maximale obtenue est de l'ordre de 100 mg.g<sup>-1</sup> pour CA – CLL<sub>1</sub> et CA – CLL<sub>2</sub> alors qu'elle n'est que de 90 mg.g<sup>-1</sup> pour CA-CLL<sub>3</sub> et CA-CLL<sub>4</sub> (Voir Tableau 5.13). Ainsi une augmentation du taux d'imprégnation entraîne une diminution de la capacité d'adsorption du rouge Congo. Par ailleurs, la Figure 5.28 (b) montre que les molécules du rouge Congo ne s'adsorbent que partiellement sur la surface avec un taux d'élimination qui est en deçà de 50 %. Ces résultats confirment l'élimination difficile du rouge Congo



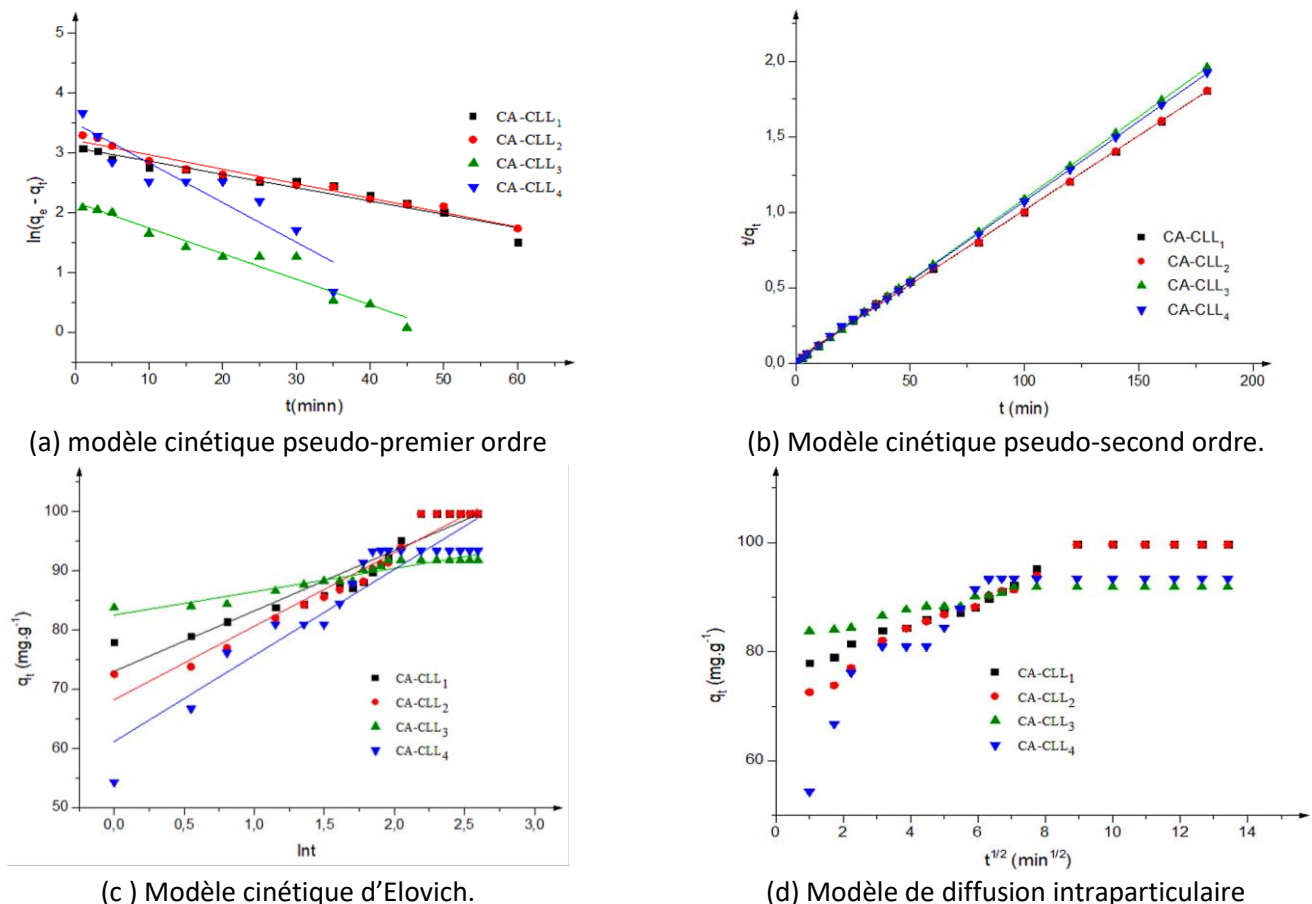
**Figures 5.27 :** Influence du temps de contact sur l'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation ( $m = 100$  mg,  $C_0 = 200$  ppm,  $V = 100$  mL,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $w = 100$  tours.min<sup>-1</sup>).

### 5.3.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge Congo

Comme dans les cas précédents, cette étude a permis de décrire les vitesses du phénomène d'adsorption du rouge Congo en fonction du temps de réaction par différentes lois cinétiques. Les modèles pseudo – premier ordre, pseudo – second ordre, d'Elovich et la diffusion intraparticulaire sont représentées respectivement sur la Figure 5.28. Les valeurs des paramètres cinétiques obtenues sont résumées dans le Tableau 5.13. Les coefficients de détermination du modèle cinétique pseudo-second ordre sont proches de 1, il est donc le plus

approprié pour décrire la réaction. Par ailleurs, ce modèle présente les quantités des molécules du rouge Congo adsorbées calculées les plus proches des valeurs expérimentales ; ses SSE (%) et ARE (%) sont également les plus faibles (Tableau 5.13). Comme pour le bleu de méthylène ou le phénol, l'adsorption des molécules de rouge Congo est décrite par une réaction de chimisorption. La nature des interactions qui pourraient avoir lieu au cours de la réaction d'adsorption sont électrostatiques et parfois de dispersion  $\pi$ - $\pi$ . Le mécanisme d'interaction  $n$ - $\pi$  est à l'origine de la formation des liaisons covalentes et des liaisons hydrogène. Comme précédemment, la diffusion intraparticulaire n'est pas le phénomène limitant de la réaction.

La variation du ratio n'a que peu d'influence majeure sur la modélisation, car, les données ( $q_{e,cal}$ , SSE, ARE et  $r_2^2$ ) issues du modèle cinétique pseudo-second ordre diminuent lorsque le ratio passe de 1:1 à 3:1 et augmentent légèrement au ratio 4:1. Tandis que la vitesse ( $k_2$ ) augmente lorsque le ratio passe de 1:1 à 3:1 et avec une légère baisse au ratio 4:1.



**Figure 5. 28 :** Courbes cinétiques d'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation

**Tableau 5. 13 :** Paramètres de la cinétique pseudo-second ordre de l'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

		CA – CLL <sub>1</sub>	CA – CLL <sub>2</sub>	CA – CLL <sub>3</sub>	CA – CLL <sub>4</sub>
<b>Données expérimentales</b>	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	200	200	200	200
	q <sub>e,exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	95,16	93,94	91,84	91,44
<b>Pseudo-premier ordre</b>	r <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,94159	0,96794	0,94066	0,85169
	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	100	95,24	92,59	92,60
<b>Pseudo-second ordre</b>	k <sub>2</sub> (g.min.mg <sup>-1</sup> )	5,30.10 <sup>-3</sup>	6,60.10 <sup>-3</sup>	1,72.10 <sup>-2</sup>	9,18.10 <sup>-3</sup>
	r <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,9997	0,9999	1	0,9998
	SSE (%)	23,43	1,69	0,57	1,33
	ARE (%)	0,27	0,07	0,04	0,066
<b>Modèle de Elovich</b>	r <sup>2</sup>	0,89029	0,95254	0,91247	0,87876
<b>Diffusion intraparticulaire</b>	r <sup>2</sup>	0,9333	0,9098	0,7824	0,4007

Le Tableau 5.14, résume les paramètres des modèles cinétiques qui correspondent le mieux au processus d'adsorption du rouge Congo sur divers matériaux adsorbants. Comme dans le cas du bleu de méthylène et du phénol, le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus répandu pour une bonne description de la cinétique de l'adsorption du rouge Congo, ce qui est conforme aux travaux de cette thèse.

**Tableau 5. 14 :** Résumé des paramètres des modèles les mieux adaptés à la modélisation de la cinétique de l'adsorption du rouge Congo divers matériaux adsorbants

Adsorbant	Modèle	T(°C)	K <sub>2</sub> (g.min.mg <sup>-1</sup> )	r <sub>2</sub> <sup>2</sup>	Référence
Feuilles d' <i>Antigonon leptopus</i>	Pso	30	-	0,9900	(Devi <i>et al.</i> , 2020)
Oxyde métallique mixte Mg-Al	Pso	-	2,2.10 <sup>-5</sup>	0,9259	(Xie <i>et al.</i> , 2021)
Nanoparticules de MgO	Pso	-	1,81	0,9990	(Priyadarshini <i>et al.</i> , 2021)
Bagasse de canne à sucre	Pso	-	0.071	1,0000	(Zhang <i>et al.</i> , 2011)
Polyacroléine	Pso	30	1.44 . 10 <sup>-3</sup>	0,9977	(Tang <i>et al.</i> , 2020)
Graines de Litchi	Pso	-	-	0,9990	(Edokpayi <i>et Makete</i> , 2021)
Chitine de carapaces de crevettes	Pso	20 - 50	-	-	(Hou <i>et al.</i> , 2021)
Nanoparticules de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /kaolinite	Pso	-	-	-	(Olusegun <i>et Mohallem</i> , 2020)
Déchet d'ashitaba					
Charbon actif de moelle de coco	Pso	-	-	0,998	(Namasivayam <i>et Kavitha</i> , 2002)
Composite de Nickel dopé Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @CeO <sub>2</sub> /CN	Pso		2,08 . 10 <sup>-3</sup>	0,9999	(Rao <i>et al.</i> , 2023)

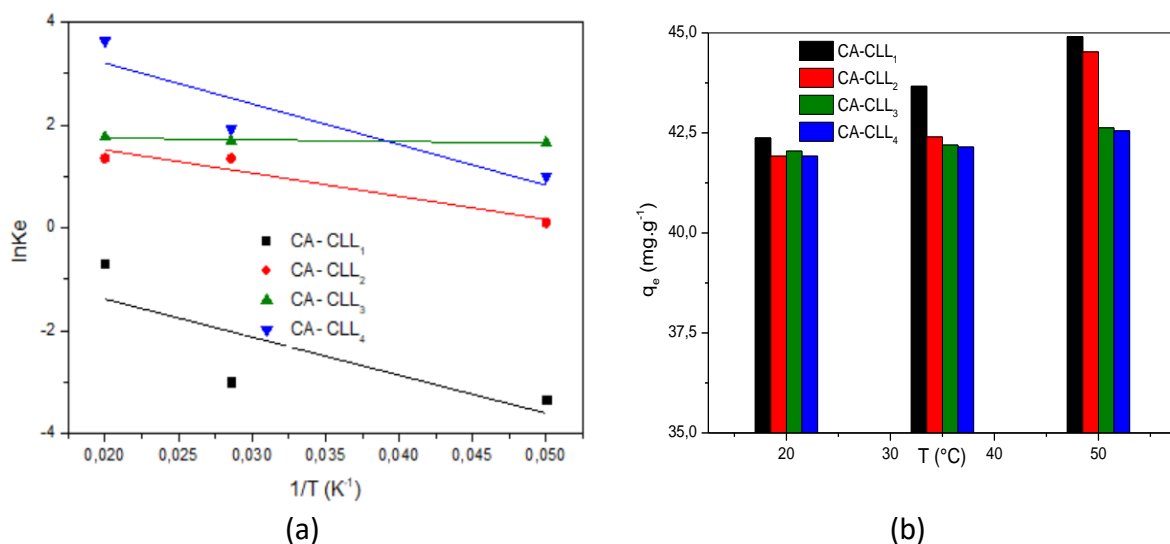
Pso : Pseudo-second ordre

### 5.3.5. Influence de la température sur l'adsorption du rouge Congo

La Figure 5.29 montre la représentation de l'équation de Van't Hoff et la quantité adsorbée de l'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs. A partir des données tracées sur la Figure 5.29, les paramètres thermodynamiques obtenus sont regroupés dans le Tableau 5.15.

Comme pour le bleu de méthylène et le phénol l'énergie libre du système est systématiquement négative. Ceci indique que l'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs est spontanée quelle que soit la température. La variation de l'enthalpie libre est positive, ce qui implique que le processus de l'adsorption est endothermique ainsi, l'élévation de la température favorise l'adsorption du rouge Congo (Figure 5.30b). La variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) quant à elle est positive. Cela révèle que les molécules du rouge Congo ne s'ordonnent pas à la surface du charbon lors de leur fixation.

De nombreuses études sur l'adsorption des molécules du rouge Congo par différents matériaux adsorbants en solution aqueuse ont aussi conclu que la réaction est spontanée, endothermique et aléatoire (Adebayo *et al.*, 2020; Ghosh *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2021). L'adsorption des molécules du rouge Congo est chimique, car la variation de l'enthalpie libre dépasse  $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$  à tous les ratios considérés dans la présente étude.



**Figure 5. 29 :** (a) Représentation de l'équation de Van't Hoff et (b) quantité adsorbée en fonction de la température de l'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation ( $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $t = 20$  heures et  $w = 100 \text{ tours.min}^{-1}$ ).

**Tableau 5. 15** : Paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) relatifs à l'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs de *Lophira lanceolata*.

Echantillons	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> )
CA – CLL <sub>1</sub>	293,15	-12,65	225,72	0,81
	308,15	-24,84		
	323,15	-37,04		
CA – CLL <sub>2</sub>	293,15	-5503,49	373,94	20,05
	308,15	-5804,23		
	323,15	-6104,96		
CA – CLL <sub>3</sub>	293,15	-14671,75	152,33	50,57
	308,15	-15430,28		
	323,15	-16188,80		
CA – CLL <sub>4</sub>	293,15	-11001,44	658,11	39,77
	308,15	-11598,04		
	323,15	-12194,65		

L'étude de l'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation a montré que la fixation est peu favorable pour les molécules de ce dernier. Les interactions d'adsorption du rouge Congo sont régies par deux niveaux d'énergies, celui des interactions molécule/molécule et celui des interactions molécule/adsorbant. Malgré, la surface très développée et ultraporosité des charbons actifs, la structure de la molécule du rouge Congo et la chimie de surface des charbons actifs font obstacles à la réaction d'adsorption. Ainsi suites aux différents essais, on note qu'on peut appliquer les charbons actifs dans des effluents de faible teneur en rouge Congo pour limiter l'agglomération des molécules du rouge Congo dans la solution.

Le processus d'adsorption du rouge Congo en milieu aqueux est régi par la chimisorption. En effet, cela montre que les molécules du rouge Congo se fixent au charbon actif par l'effet hydrophobe, la dispersion  $\pi - \pi$  et l'établissement des liaisons hydrogène. Ainsi, en raison de la forte concentration, les contacts entre la surface de l'adsorbant et les molécules ont augmenté, ce qui accélère leur fixation et conduit à une suradsorption.

## Conclusion

Les charbons actifs élaborés sont employés dans le traitement des eaux chargées en bleu de méthylène, en phénol et en rouge Congo. Le bleu de méthylène a montré une bonne affinité vis-à-vis des charbons actifs et est éliminé efficacement en monocouche. Mais, ils sont

moins efficaces avec le phénol et très difficile avec le rouge Congo qui sont éliminés grâce aux interactions molécule – substrat et molécule – molécule.

Les fonctions de surface et les propriétés de texture ont joué un rôle important dans les phénomènes d'adsorption. Ces charbons actifs ont une facilité à adsorber le bleu de méthylène à raison de sa nature cationique et de sa taille qui permettent sa fixation dans les mésopores. L'adsorption du phénol est difficile, car, il est en compétition de fixation forte avec le solvant (eau). Son caractère acide a par ailleurs moins d'affinité vis-à-vis des fonctions de surface qui sont également acides et la petite taille de ses molécules nécessite une ultramicroposité développée. Quant au rouge Congo, l'adsorption n'est pas favorable à cause de son caractère anionique et la nature complexe de ses molécules ayant aussi moins d'affinité vis-à-vis des fonctions de surface qui se chargent aussi négativement en milieu aqueux.

Le modèle cinétique pseudo-second ordre décrit fidèlement la cinétique de l'adsorption des trois espèces sur les charbons actifs. Ce qui justifie que la chimisorption gouverne ces réactions.

La variation de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) est positive, ceci indique une réaction endothermique. L'augmentation de la température favorise la fixation des espèces en solution. La variation de l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ) est négative, ceci montre une réaction d'adsorption très rapide. La variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) est positive, cela veut dire que l'adsorption des molécules des trois polluants est dissociative et aléatoire et que les molécules fixées restent moins ordonnées sur l'interface solide/solution.



# **Conclusion Générale et Perspectives**

Au cours de cette thèse, des charbons actifs ont été élaborés à partir de coproduits issus de l'agroforesterie béninoise. Les coques de *Lophira lanceolata* sélectionnées ont permis d'obtenir les matériaux carbonés par un procédé relativement simple de pyrolyse précédé d'une imprégnation chimique à l'acide orthophosphorique. Des essais d'élaboration de charbon actif performant ont été menés en contrôlant les paramètres d'élaboration tels que: la température, le ratio d'imprégnation, la concentration de l'acide orthophosphorique, le débit de l'azote qui a servi à inerte le réacteur et la granulométrie de la particule du précurseur. Le prétraitement par une solution molaire de soude des précurseurs avant l'imprégnation à l'acide orthophosphorique est une étape supplémentaire favorisant la bonne pénétration de l'acide par l'élimination des graisses provenant des graines.

Le calcul du rendement et l'utilisation du diagramme de Sankey révèlent que pour 1 kg de coques de *Lophira lanceolata*, 250 g de charbons actifs peuvent être élaborés par activation chimique à l'acide orthophosphorique aux ratios 1:1, 2:1, 3:1 et 4:1. Par modélisation cinétique, les valeurs de l'énergie d'activation requise pour la décomposition des différents pseudocomposants de la biomasse ont été obtenues ainsi que leurs fractions massiques et les constantes cinétiques. L'application du modèle de Grioui *et al.* (2006) et la loi d'Arrhenius aux données isothermes et non-isothermes a permis une modélisation raisonnable du traitement thermique pour tout ratio. Cette méthode appliquée aux données a permis d'obtenir des valeurs de paramètres non ambiguës et susceptibles de simuler une cinétique multi – étape. Elle a présenté des avantages qui peuvent être mis en œuvre dans un processus de production chimique :

- ✓ l'analyse de données isothermes et non isothermes,
- ✓ un calcul explicite des valeurs de l'énergie d'activation nécessaire à la décomposition thermique des coques imprégnées, des différentes fractions massiques et des constantes de vitesse.

Cette approche de modélisation peut être recommandée comme un moyen fiable pour obtenir des résultats cohérents à partir de données isothermes et non isothermes lors de la production thermochimique de charbons actifs.

Les surfaces spécifiques des charbons actifs obtenues à partir du modèle 2D-NLDFT sont comprises entre 1 543 et 1 812 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ils présentent une porosité très développée avec des volumes poreux allant jusqu'à 1,87 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Les matériaux sont micro-mésoporeux avec un

taux de mésopores qui varie de 22 à 68 %. Ils présentent une forte capacité d'adsorption d'iode avec un indice d'iode allant jusqu'à 1 583 mg.g<sup>-1</sup>.

L'étude de la chimie de surface des charbons actifs a permis de noter que les fonctions de surface sont acides avec des pH<sub>pzc</sub> inférieurs à 4, l'analyse spectroscopique Infrarouge à Transformée de Fourier ainsi que le couplage de l'analyse thermogravimétrique sous hélium et la spectrométrie de masse ont révélé la présence des fonctions carboxyle, phénolique, lactone, quinone et carbonyles à la surface de ces derniers. Leur taux de carbone fixe, supérieur à 70 %, favorisent l'adsorption des effluents gazeux comme liquide.

Les essais d'adsorption sur les charbons actifs du bleu de méthylène, du phénol et du rouge Congo ont permis de déterminer les domaines d'application des matériaux carbonés.

Par ailleurs, l'influence de certains paramètres tels que la cinétique d'adsorption, la concentration initiale et la température sur la capacité d'adsorption des différents polluants, a été évaluée. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit de manière la plus fidèle la cinétique de l'adsorption de ces différentes espèces sur les charbons actifs. L'étude des isothermes d'adsorption ont montré que la quantité maximale d'adsorption dépend de la nature du polluant et du charbon actif utilisé.

En effet, ces résultats ont permis de constater que le modèle de Langmuir est le plus crédible pour la description des résultats expérimentaux de l'adsorption du bleu de méthylène, avec les quantités maximales adsorbées égales à 3245, 4359, 4798 et 4912 mg.g<sup>-1</sup> respectivement pour les charbons actifs de ratios 1:1, 2:1, 3:1 et 4:1. La constante de Freundlich 1/n a montré que l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs est très favorable et facile. Les quantités maximales du phénol adsorbé selon le modèle de Langmuir sont égales à 355 ; 416 ; 571 et 662 mg.g<sup>-1</sup> respectivement. En revanche, ce modèle n'est pas crédible pour expliquer ce phénomène d'adsorption car son coefficient de détermination est faible. Le modèle de Freundlich est le plus crédible pour l'expliquer. Il indique une adsorption coopérative et multicouche du phénol sur les charbons actifs. Cependant, la constante 1/n de ce modèle compris entre 0,5 et 1 révèle que son adsorption rencontre des obstacles.

Le mécanisme d'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs a été aussi expliqué par les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Tempkin. Les quantités maximales selon le modèle de Langmuir sont 1666 ; 1587 ; 1428 et 1250 mg.g<sup>-1</sup>, mais, il n'est pas applicable pour expliquer le mécanisme. Le modèle de Freundlich s'est avéré être le modèle le plus crédible pour l'expliquer. En revanche, ce modèle indique par sa constante 1/n qui dépasse 1, que

l'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs rencontre des obstacles et n'est pas réalisable. Il s'agit d'une adsorption où deux phénomènes opposés s'observent. Les interactions entre les molécules, d'une part, entre les molécules et l'adsorbant d'autre part. L'interaction entre les molécules pourrait entraver leur adsorption à la surface des matériaux adsorbants.

En définitif, cette étude a permis de répondre à des préoccupations majeures, comme la possibilité de :

- ✓ proposer un bilan de matière pour la production des charbons actifs par voie thermochimique ;
- ✓ appliquer un modèle cinétique pour l'étude de l'activation/pyrolyse lors l'élaboration des charbons actifs par voie thermochimique ;
- ✓ valoriser par pyrolyse simple, précédée d'imprégnation à l'acide orthophosphorique les résidus lignocellulosiques jadis rejetés en charbons actifs présentant des caractéristiques très intéressantes à moindre coût et en quantité importante ;
- ✓ rendre potable les eaux à faible coût (par élimination des micropolluants tels que le phénol, le bleu de méthylène et le rouge Congo ou leur dérivé), afin de les rendre accessibles à tous ;
- ✓ éliminer les polluants des eaux usées en vue de leur réutilisation et/ou leur rejet pour se conformer aux normes de protection de l'environnement.

La présente thèse élargit l'exploitation et la valorisation des coproduits générés à partir des ressources agroforestières ainsi qu'à leurs transformations, conduisant ainsi à une agriculture moins polluante, gage d'un développement durable souhaité par tous.

Les résultats de la présente étude ont montré une différence au niveau quantitatif et qualitatif par rapport aux résultats des travaux similaires retrouvés dans la littérature suscitant ainsi plusieurs perspectives, telles que :

- ✓ la caractérisation des charbons actifs de *Lophira lanceolata* régénérés après l'épuration des colorants (le bleu de méthylène, le rouge Congo et le phénol) en solution aqueuse ;
- ✓ la production de charbons actifs par voie physique par la gazéification à la vapeur d'eau à partir des coques de *Lophira lanceolata* ;
- ✓ l'application des charbons actifs dans le traitement des effluents industriels et municipaux ;

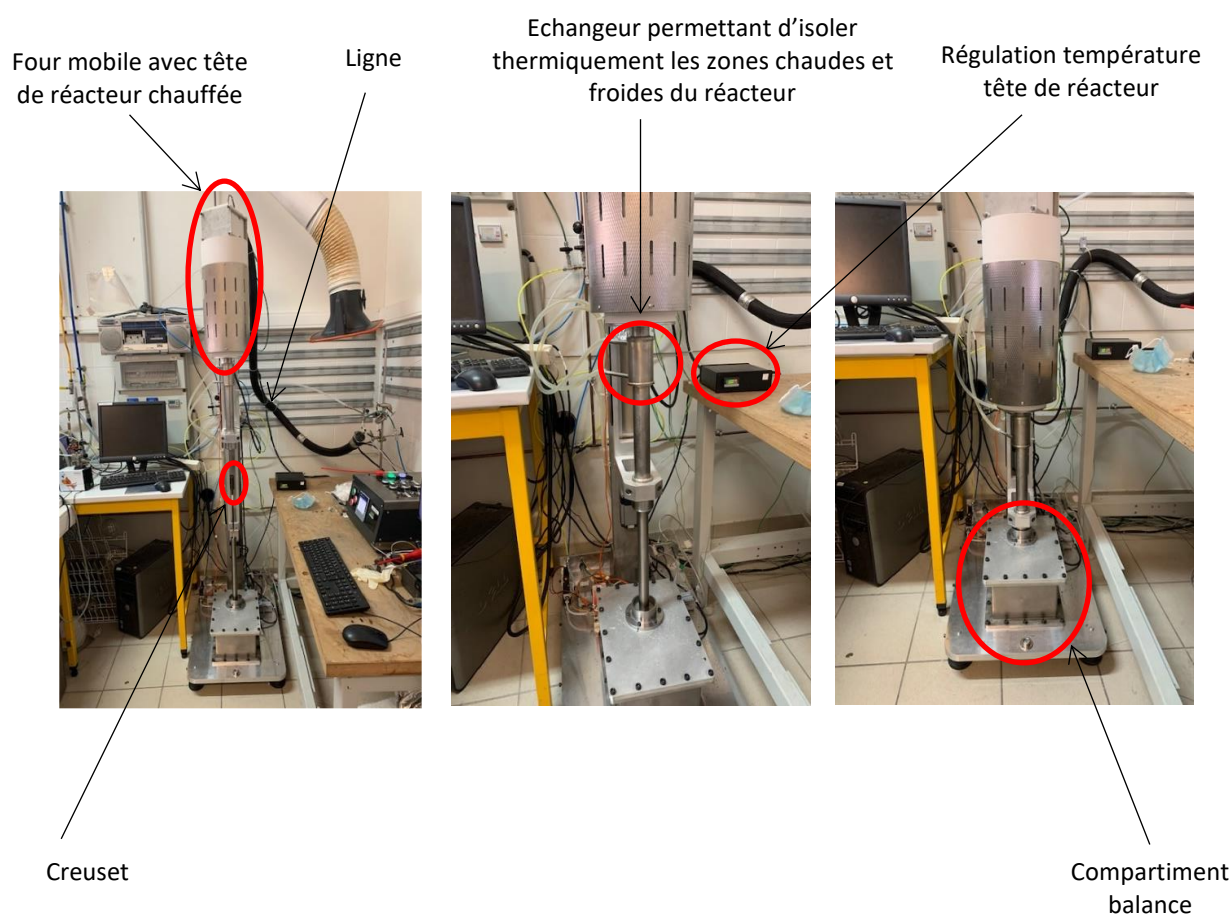
- ✓ l'élaboration de matériaux composites par incorporation de l'argile dans les coques de *Lophira lanceolata* afin de renforcer les capacités d'adsorption des matériaux carbonés vis-à-vis d'autres polluants (rouge Congo et anions) où les charbons actifs semblent être limités ;
- ✓ la culture intensive du *Lophira lanceolata* en vue d'une production à grande échelle des charbons actifs.



# Annexes

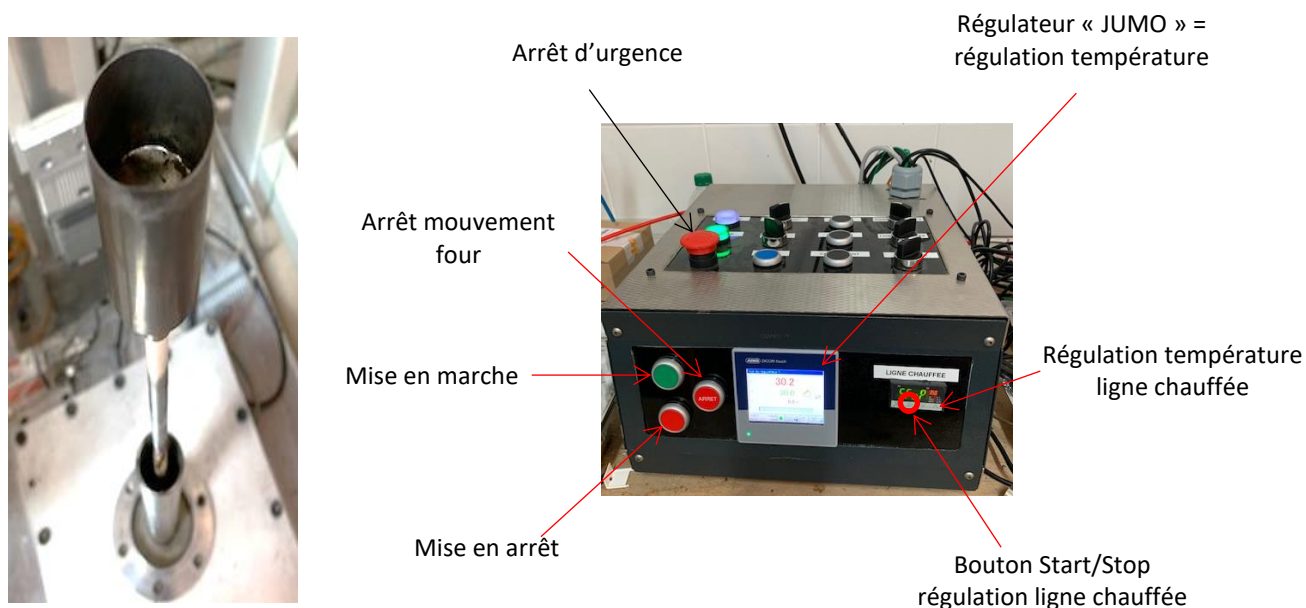
**Annexe 1 : Protocole pour l'utilisation de la macroATG.****Description de l'appareil**

La macroATG est un dispositif permettant de mesurer l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction du temps et des paramètres tels que la température et l'atmosphère oxydante (Air) ou inerte (N<sub>2</sub>). Elle est constituée d'un boîtier de contrôle, d'une balance, d'un porte échantillon équipé d'un thermocouple pour la mesure de la température de l'échantillon, d'un creuset porte échantillon et d'un four mobile (Figures A.1 à A.3). L'ensemble est piloté par un ordinateur via un logiciel disponible sur le bureau de l'ordinateur.



**Figure A. 1** : Macro-Thermobalance en position « chargement », « inertage » et « mesure » (de gauche à droite)

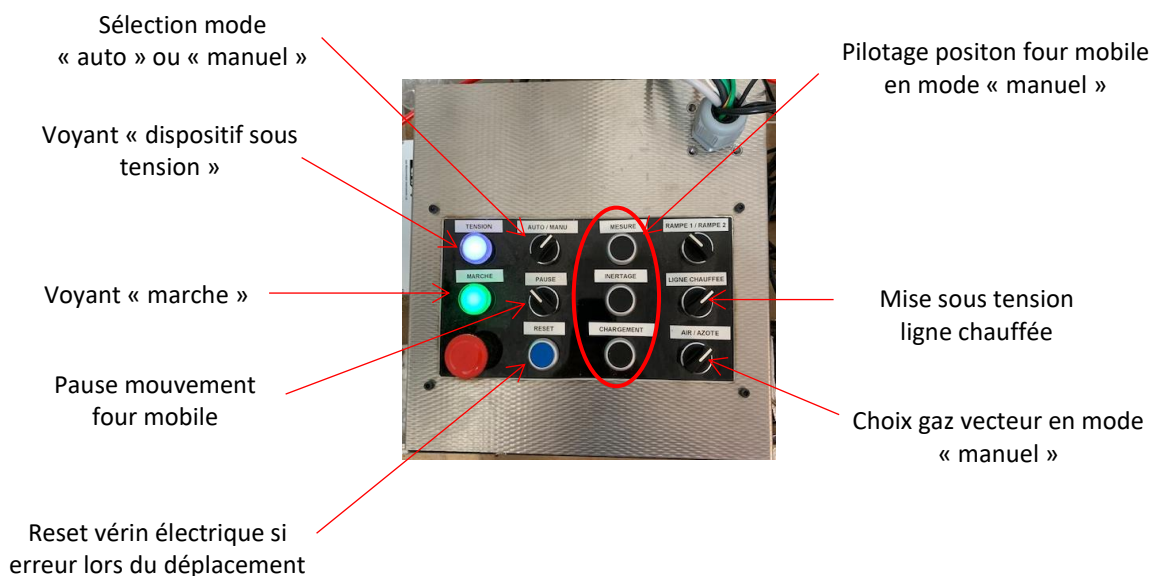




(a)

(b)

**Figures A. 2 :** Creuset posé sur la canne porte – échantillon en céramique équipé (a) et Boitier de contrôle d'un thermocouple (b).



**Figure A. 3 :** Vue du dessus du boitier de contrôle

Le four mobile de la macro – ATG peut être dans trois (03) différentes positions (Figure A.1) :

✓ Position chargement : Le four est alors en position haute et le creuset porte échantillon est accessible. Il peut alors être retiré pour être nettoyé. La présence du

thermocouple au centre du creuset impose le chargement de l'échantillon lorsque le creuset est en place sur la canne en céramique.

✓ Position inertage : Le four est alors en position intermédiaire. Le réacteur est fermé hermétiquement, le creuset contenant l'échantillon est maintenu au niveau de l'échangeur dans une zone à température ambiante. C'est dans cette position que l'inertage du réacteur (remplacement de l'air par l'azote à l'aide du gaz vecteur) est réalisé en début d'essai. C'est aussi dans cette position que l'échantillon refroidi en atmosphère inerte à l'issue de l'essai.

✓ Position mesure : Le four est en position basse. L'échantillon est alors situé au cœur de la zone chaude du réacteur. C'est dans cette position que se déroule la réaction de pyrolyse.

Deux types de mesures peuvent être réalisées, soit en mode isotherme, soit en mode dynamique. En mode isotherme, la température du réacteur est fixée dès le départ de l'essai et sera maintenue constante tout au long. En mode dynamique, un programme de température permettra de contrôler l'évolution de la température du réacteur en fonction du temps au cours de l'essai.

### Mise en route de l'appareil

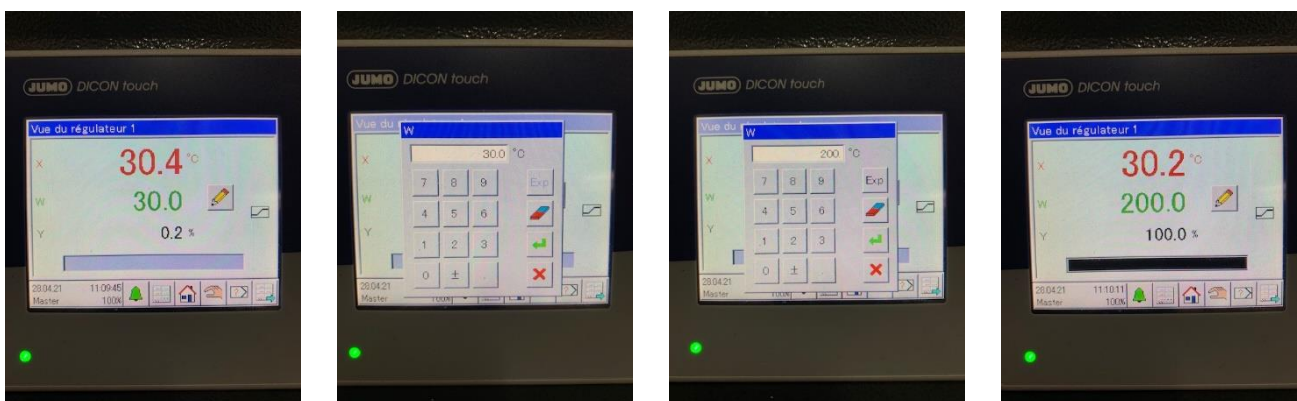
La mise en route consiste à mettre sous tension l'appareil, à mettre en chauffe les différents éléments et à faire circuler de l'eau dans l'échangeur. Le bouton de mise sous tension (bouton vert) est disposé en façade du boîtier de contrôle de l'appareil (Figure A.3b). Vérifiez que l'appareil est en mode « auto » (sélecteur en position « auto » sur le boîtier de régulation) (Figure A.3b). Il faut ensuite alimenter en eau l'échangeur pour isoler thermiquement les zones chaudes et froides du réacteur. Il suffit d'ouvrir doucement le robinet de l'évier situé à droite de l'ordinateur et de vérifier la correcte circulation de l'eau en regardant s'il y a un débit suffisant à la sortie de la conduite de retour de l'eau qui revient à l'évier. Un simple filet d'eau suffit.

Il faut ensuite mettre en chauffe la tête de réacteur (Régulation de la température de la tête de réacteur réglée sur 300°C (Figure A.1)) et la ligne chauffée (Régulation de la température de la ligne chauffée en façade du boîtier de contrôle (Figure A.2b), température fixée à 300°C). Si les régulateurs sont sous tension mais qu'ils affichent « STOP », il suffit d'appuyer quelques secondes sur le bouton « start/stop » du boîtier de régulation (Figure

A.2b) pour les mettre en fonctionnement. La même opération permet de stopper la chauffe de ces deux éléments lors de l'arrêt du dispositif.

Dans le cas d'un essai en isotherme, il faut mettre en température le réacteur en ajustant la température souhaitée sur le boîtier de régulation « JUMO » en façade du boîtier de contrôle en suivant la procédure suivante (Figure A.4) :

- ✓ Appuyez sur le bouton « setpoint manuel » (crayon à droite de la température de consigne affichée en vert) ;
- ✓ Rentrer manuellement la température souhaitée à l'aide du pavé numérique tactile et faire « ok » (flèche verte). Le régulateur doit alors directement piloter la chauffe du four (puissance de chauffe passe à 100% sur l'afficheur) et le réacteur doit chauffer rapidement (température affichée en rouge) pour atteindre la température de consigne (température en vert).



**Figure A. 4** : Procédure de réglage manuel de la consigne de température du réacteur

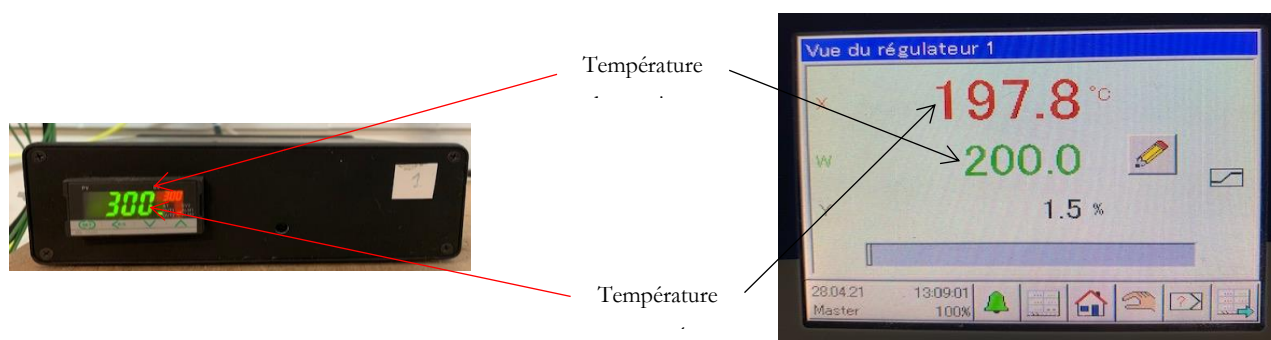
Dans le cas d'un essai en dynamique, il faut mettre le boîtier de régulation « JUMO » en mode « Attente start programme » en suivant la procédure suivante :

- ✓ Appuyez sur le bouton en bas à gauche du régulateur « JUMO » pour passer en mode « maître » ;
- ✓ Rentrer le code « 9200 » et faire « ok » ;
- ✓ Changer d'écran de contrôle et appuyer sur le bouton « ok » pour mettre en attente le régulateur.



**Figure A. 5 :** Procédure pour le passage en mode attente de démarrage programme.

La chauffe des différents éléments prend au moins une heure. Une fois les températures stabilisées (tête de réacteur, ligne chauffée et potentiellement réacteur pour les essais en conditions isothermes), les essais peuvent débuter. Pour vérifier si les températures sont stabilisées (Figure A.6), il suffit de vérifier si la température mesurée (en vert sur les régulations de la ligne chauffée et de la tête de réacteur et en rouge sur la régulation du réacteur) est la même que celle de consigne (en rouge sur les régulations de la ligne chauffée et de la tête de réacteur et en vert sur la régulation du réacteur).

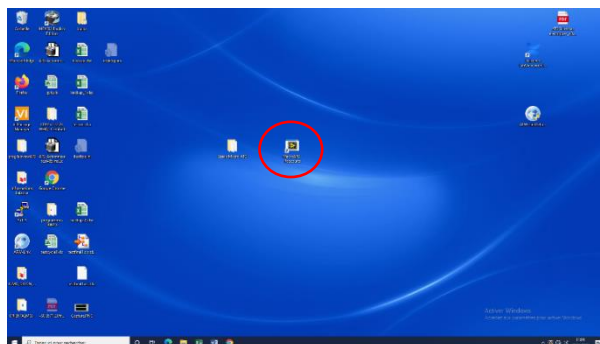


**Figure A. 6 :** Vérification de la stabilisation des températures des différents éléments

Avant de pouvoir débuter une analyse, il faut configurer les conditions de l'essai ou choisir une configuration pré-enregistrée.

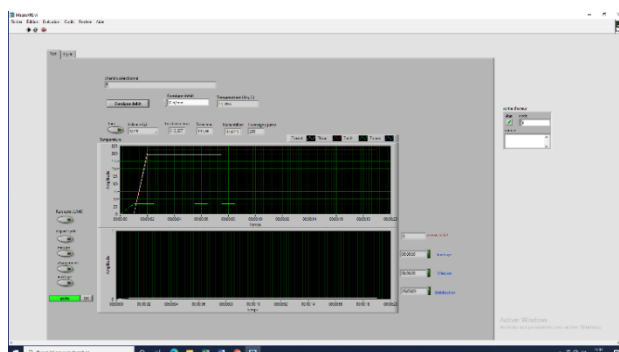
## Configuration analyse

Commencer par allumer l'ordinateur de pilotage de la macro-thermobalance (mettre le mot de passe). Lancer ensuite le logiciel de pilotage nommé « MacroATG» sur le bureau de l'ordinateur (Figure A.7).



**Figure A. 7 :** Vue du bureau de l'ordinateur et de l'icône pour ouvrir le logiciel

L'interface de pilotage s'ouvre sur l'onglet « test ».



**Figure A. 8 :** Onglet « Test » de l'interface de pilotage (MacroATG)

Cet onglet permet, dans un premier temps de piloter manuellement :

- ✓ la position de la macro-thermobalance à l'aide des boutons « mesure », « chargement » et « inertage » ;
- ✓ la tare de la balance ;
- ✓ le débit de gaz vecteur.

En fonctionnement normal, on n'a pas besoin d'utiliser le dispositif manuellement, tout est automatisé.

Dans un second temps, cet onglet permet de visualiser en temps réel des informations telles que les différentes températures mesurées et la masse de l'échantillon. Les températures affichées sont les suivantes :

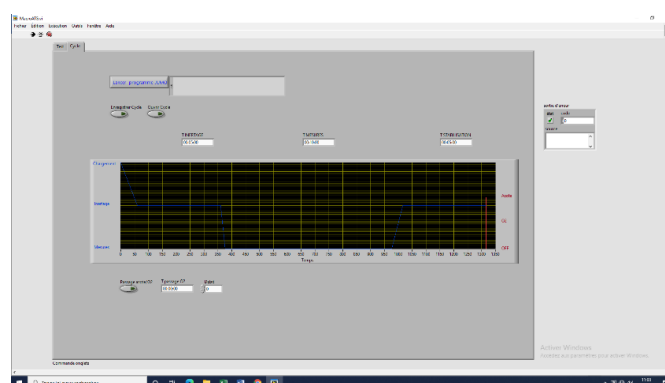
✓ Température résistance four : Cette valeur correspond à la température du thermocouple du four qui est situé au plus près de la résistance du four. Celle-ci n'est pas utilisée pour la régulation du four mais sert de mesure de sécurité pour éviter au four de monter trop haut en température.

✓ Température réacteur : Cette valeur correspond à la température du thermocouple positionné contre la paroi externe du réacteur. C'est celle qui est utilisée pour la régulation du four. Elle est aussi affichée sur le régulateur de température « JUMO » en façade du boîtier de contrôle.

✓ Température échantillon : Cette valeur correspond à la température mesurée par le thermocouple situé au cœur de l'échantillon.

✓ Température consigne jumo : Cette valeur correspond à la température de consigne du régulateur « JUMO ». En mode isotherme, cette température est fixe et doit correspondre sensiblement à la température du réacteur (lorsque sa température est stabilisée). En mode dynamique, cette température suit le programme choisi pour l'essai. La température du réacteur doit suivre sensiblement cette température avec des décalages possibles du fait des erreurs de régulation impossible à éviter.

Passer alors sur l'onglet « Cycle » pour configurer les conditions de l'essai (Figure A.9).



**Figure A. 9** : Onglet « Cycle » de l'interface de pilotage (MacroATG)

Cet onglet permet, soit de charger une méthode préenregistrée, soit d'en créer une et de l'enregistrer.

La création d'une méthode consiste en la détermination de différents points :

- ✓ Temps d'inertage ;
- ✓ Temps de mesure ;
- ✓ Temps de stabilisation ;
- ✓ Temps de passage azote/O<sub>2</sub> ;
- ✓ Le débit de gaz vecteur en NL/min (celui-ci reste constant toute la durée de l'essai).

Pour comprendre la signification de ces différents termes, il convient de décrire un cycle classique de fonctionnement de la macro-ATG.

Lors du lancement de l'analyse (décrit dans la partie « Lancement Analyse »), une fois l'échantillon inséré, la tare réalisée et le chemin d'enregistrement du fichier résultat spécifié, le four mobile passe en position inertage. Le premier temps (« Temps d'inertage ») à définir dans la méthode correspond alors à la durée pendant laquelle le four restera dans cette position afin d'assurer un inertage suffisant du réacteur (remplacement de l'air par l'azote utilisé comme gaz vecteur). Cette grandeur est variable selon le débit de gaz vecteur utilisé. Plus le débit est important, moins il faut de temps pour obtenir un inertage satisfaisant. En général, pour un débit de gaz vecteur de 1NL.min<sup>-1</sup>, une durée de 10 minutes est suffisante.

Une fois la durée d'inertage écoulée, le logiciel débute l'enregistrement des valeurs de la masse de l'échantillon et le four mobile passe en position mesure. Le second temps (« Temps de mesure ») à définir est alors la durée pendant laquelle l'échantillon restera dans la zone chaude du réacteur, c'est la durée réelle de l'essai.

Une fois la durée de mesure écoulée, le four mobile repasse en position inertage pour permettre un refroidissement de l'échantillon en condition inerte. Le « *temps de stabilisation* » correspond alors au temps durant lequel le logiciel continue à enregistrer les valeurs de masse et continue à envoyer du gaz vecteur. Cette durée est très importante dans la mesure où la masse de l'échantillon continue à varier. Non pas parce que la dégradation de l'échantillon continue mais parce que l'évolution de sa température (refroidissement) conduit à des modifications des propriétés physiques du gaz vecteur (viscosité, masse volumique, ...) influençant l'effet de portance du gaz sur le creuset. Il est donc important d'attendre un refroidissement total (jusqu'à 50°C) de l'échantillon pour obtenir sa masse finale réelle. A l'issue de cette durée, l'enregistrement des données s'arrête et l'alimentation en gaz vecteur est coupée.



Selon le type d'essai, notamment pour la mesure d'un taux de cendres, il est possible de passer du gaz vecteur azote au gaz vecteur air. Le « temps de passage O<sub>2</sub> » correspond donc à la durée de l'essai en conditions inertes. Le décompte commence à partir de l'arrivée du four en position « mesure ». Il faut alors que le bouton « Passage azote/O<sub>2</sub> » (en bas à gauche de l'écran) soit activé (voyant vert allumé).

Une fois ces grandeurs fixées, la méthode peut être enregistrée via le bouton « Enregistrer Cycle ». Un graphique permet alors de visualiser la durée de chaque phase.

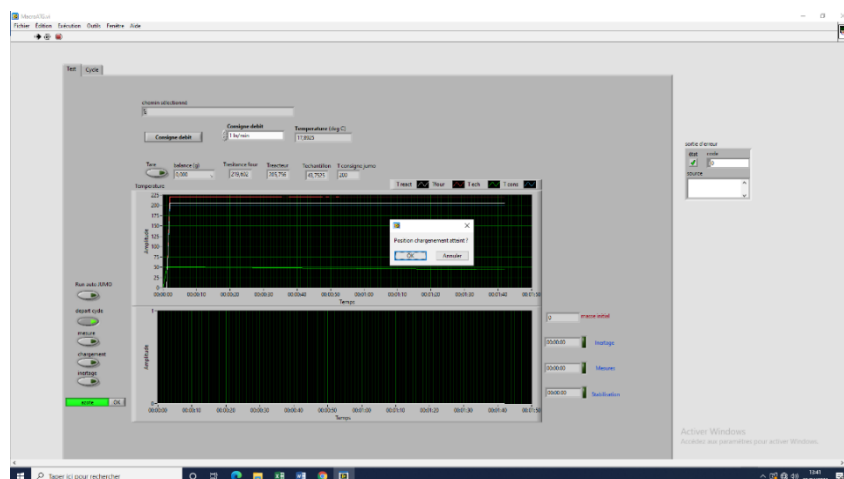
Le bouton « Ouvrir Cycle » permet de charger une méthode préenregistrée.

Une fois la méthode configurée ou chargée, il est possible de lancer une analyse.

### Lancement d'une analyse

Pour lancer une analyse, il suffit d'appuyer sur le bouton « départ cycle » dans l'onglet « Test » (Figure A.10).

Dans le cas d'une mesure en mode dynamique, il faut auparavant cliquer sur le bouton « Run Auto JUMO » (qui doit alors être allumé en vert) afin que le programme de température du régulateur JUMO se lance automatiquement en même temps que l'analyse. Il faut aussi que le régulateur JUMO soit en mode « Attente start programme ». La méthode pour passer en mode « Attente start programme » est décrite dans la partie « Mise en route de l'appareil » et sur la Figure A.5.



**Figure A. 10** : Lancement d'essai

Dès que le bouton « départ cycle » est déclenché, L'alimentation en gaz vecteur commence et le four passe automatiquement en position « chargement » (s'il ne l'était pas



avant). Une fenêtre s'ouvre pour demander confirmation de l'arrivée du four dans la position demandée. Une fois le four en position, cliquer sur « Ok ».

Une seconde fenêtre s'ouvre alors pour demander si la tare peut être réalisée. Une fois le creuset nettoyé et mis en place (vide) sur la canne port – échantillon en céramique, cliquer sur « Ok ».

Il est alors possible de charger l'échantillon dans le creuset disposé sur la canne en céramique. Le chargement du creuset ne peut se faire que lorsqu'il est en place sur la canne du fait du thermocouple situé au centre du creuset. Le creuset peut néanmoins être retiré de la canne pour le nettoyer si nécessaire.

Une troisième fenêtre s'ouvre pour demander si le test peut être lancé. Une fois l'échantillon mis en place, cliquer sur « Ok ».

Une dernière fenêtre s'ouvre pour spécifier le chemin et le nom du fichier sur lequel les données (températures, débit et masse échantillon) seront enregistrées au cours de l'essai. Après avoir spécifié le chemin et le nom du fichier, cliquer sur « Ok ».

Le four passe alors automatiquement en position inertage et le cycle se déroule tel que décrit dans l'onglet « Cycle ». Un affichage à droite du graphique représentant l'évolution de la masse de l'échantillon permet de visualiser dans quelle phase du cycle nous sommes actuellement et combien de temps il reste avant le passage à la phase suivante.

Deux graphiques permettent la visualisation en temps réel des différentes températures et masse au cours du temps (Figure A.11).

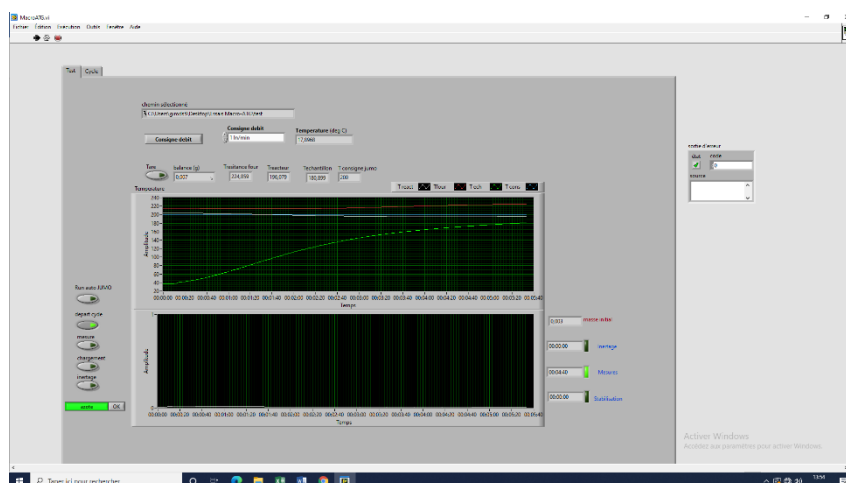


Figure A. 11 : Suivi en temps réel de l'essai (températures et masse)

## **Annexe 2 : Description et protocole pour l'utilisation de l'ATG**

### *Thermobalance*

Ce dispositif permet de suivre en temps réel l'évolution de la masse d'un échantillon tout en contrôlant sa température et la composition de l'atmosphère réactionnelle (inerte, oxydante, ...). Il est utilisé principalement pour l'étude des cinétiques de dégradation et pour la caractérisation des combustibles notamment pour la mesure de l'humidité, des taux de matières volatiles et de carbone fixe et la teneur en cendre. Dans cette étude, il a permis de définir les plages de température relatives à la dégradation des différents échantillons (déchet modèle et ses constituants) et de mesurer des paramètres cinétiques

### Description

Les essais ont été réalisés sur la thermobalance NETZSCH STA 449 F3 Jupiter présentée par la Figure A.12 et schématisée en Figure A.13 et composée de trois parties essentielles que sont :



**Figure A. 12** : Thermobalance **NETZSCH STA 449 F3 Jupiter**.

✓ Un système de balance : la perte de masse est mesurée au moyen d'un couple de rappel créé par une bobine d'induction, ce couple stabilise le fléau dans une position horizontale parfaite. En conséquence, la nacelle porte-échantillon se trouve toujours dans la même position dans le four, ce qui permet de s'affranchir totalement d'un gradient de température éventuel.

✓ Un four : il est constitué d'une résistance chauffante en graphite et d'un thermocouple à haute température. La vitesse de montée en température peut être programmée entre 1 et 50°C.min<sup>-1</sup>.

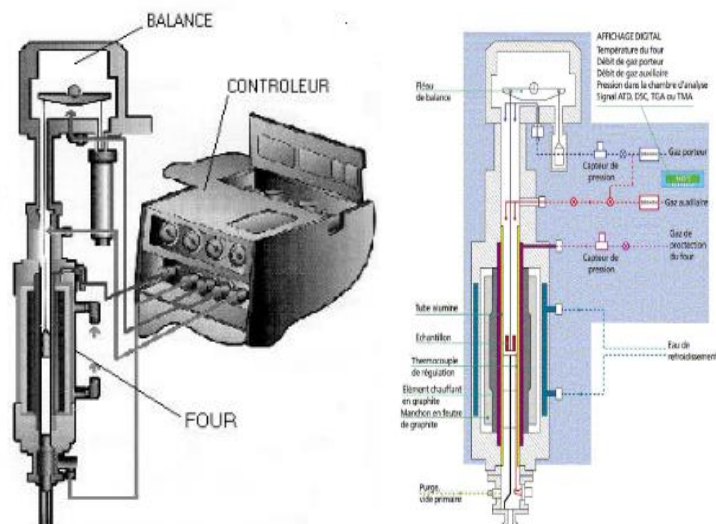


Figure A. 13 : Schéma de la Thermobalance

✓ Un module contrôleur, composé d'un ensemble de cartes d'acquisition et de numérisation, assure le transfert et le traitement des données vers l'ordinateur central. Les mesures nécessaires pour répondre aux objectifs fixés sont données sur la Figure A.14.



Figure A. 14 : Données en entrée et en sortie de la thermobalance (en caractères droits : valeurs imposées ; en caractères italiques : valeurs mesurées).

Les moyens disposés pour l'obtention des mesures listées ci-dessus sont présentés dans le Tableau A.1.

**Tableau A. 1** : Méthodes de mesure et incertitudes

	Type de mesure	Unité	Analyseur	Game de variation	Mesure de l'incertitude	Incertitude relative estimée
Mesure en entrée	Masse initiale de l'échantillon	mg	Balance précise à 0,0001g	20 – 100	Erreur pesée sur la balance	±0,2
Mesure dans le réacteur	Température	°C	Thermocouple de la thermobalance	20 – 1000	Données constructeur	0,1°C
Mesure en sortie	Masse de l'échantillon	%	Balance à fléau de la thermobalance	0 – 100	Données constructeur	0,4

### *Annexe 3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des trois (03) micropolluants par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata**

Les Tableaux ci-dessous présentent les paramètres cinétiques de l'adsorption du bleu de méthylène, du phénol et du rouge Congo à partir de différents modèles cinétiques par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation

**Tableau A. 2** : Paramètres cinétiques de l'adsorption du bleu de méthylène à partir de différents modèles cinétiques par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

		CA-CLL <sub>1</sub>	CA-CLL <sub>2</sub>	CA-CLL <sub>3</sub>	CA-CLL <sub>4</sub>
Données expérimentales	C <sub>0</sub> (mg/L)	200	200	200	200
	q <sub>e,exp</sub> (mg/g)	396,57	397,89	397	398,25
Pseudo-premier ordre	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	583,77	809,36	343,07	194,34
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,039	0,0453	0,0473	0,0452
	r <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,92171	0,90911	0,82238	0,78429
	SSE (%)	3,50.10 <sup>4</sup>	1,69.10 <sup>5</sup>	2,91.10 <sup>3</sup>	4,15.10 <sup>4</sup>
	ARE (%)	2,48	4,70	0,75	2,69
Pseudo-second ordre	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	502,51	454,54	416,66	400
	K <sub>2</sub> (g.min.mg <sup>-1</sup> )	5,11.10 <sup>-5</sup>	1,30.10 <sup>-4</sup>	6,33.10 <sup>-4</sup>	1,48.10 <sup>-3</sup>
	r <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,98809	0,9963	0,999891	0,99985
	SSE (%)	11223,83	3209,84	386,78	3,06
	ARE (%)	1,03	0,55	0,19	0,02
Modèle de Elovich	α	111,12	147,44	447,27	4820,48
	β	4,48.10 <sup>-3</sup>	5,55.10 <sup>-3</sup>	9,33.10 <sup>-3</sup>	1,67.10 <sup>-2</sup>
	r <sup>2</sup>	0,9595	0,94608	0,69364	0,66945
Diffusion intraparticulaire	k <sub>i</sub>	6,52	2,59	2,10	1,57
	C	315,86	366,4	373,10	380,51
	r <sup>2</sup>	0,6828	0,5324	0,5397	0,5372

**Tableau A. 3** : Paramètres cinétiques de l'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation à partir de différents modèles cinétiques

		CA – CLL <sub>1</sub>	CA – CLL <sub>2</sub>	CA – CLL <sub>3</sub>	CA – CLL <sub>4</sub>
<b>Données expérimentales</b>	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	100	100	100	100
	q <sub>e,exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	50,73	51,72	52,85	54,25
<b>Pseudo – premier ordre</b>	q <sub>e,cal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	68,10	59	91,30	64,20
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,0087	0,0051	0,0091	0,01
	r <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,8338	0,8728	0,88153	0,75242
	SSE (%)	302,79	53,11	111,35	99,96
	ARE (%)	5,72	2,01	2,85	3,69
	q <sub>e,cal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	51,05	52,33	53,36	54,53
<b>Pseudo – second ordre</b>	K <sub>2</sub> (g.min.mg <sup>-1</sup> )	0,022	0,011	0,016	0,026
	r <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,99955	0,99977	0,99985	0,9967
	SSE (%)	0,10	0,37	0,26	0,08
	ARE (%)	0,03	0,07	0,06	0,03
<b>Modèle de Elovich</b>	α	1137,68	191,35	125,17	1291,64
	β	0,14	0,10	0,08	0,13
	r <sup>2</sup>	0,65958	0,84453	0,93043	0,5155
<b>Diffusion intraparticulaire</b>	k <sub>i</sub>	0,12	0,66	0,87	0,18
	C	49,44	44,49	43,61	52,37
	r <sup>2</sup>	0,44563	0,58081	0,44563	0,44563

**Tableau A. 4** : Paramètres cinétiques de l'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs suivant les différentes approches cinétiques.

		CA – CLL <sub>1</sub>	CA – CLL <sub>2</sub>	CA – CLL <sub>3</sub>	CA – CLL <sub>4</sub>
<b>Données expérimentales</b>	C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	200	200	200	200
	q <sub>e,exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	95,16	93,94	91,84	91,44
<b>Pseudo-premier ordre</b>	q <sub>e,cal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	21,93	24,85	8,81	33,05
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	2,22.10 <sup>-2</sup>	2,42.10 <sup>-2</sup>	4,65.10 <sup>-2</sup>	6,63.10 <sup>-2</sup>
	r <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,94159	0,96794	0,94066	0,85169
	SSE (%)	5362,84	4773,21	6894,15	3409,32
	ARE (%)	5,92	5,66	8,22	7,10
<b>Pseudo-second ordre</b>	q <sub>e,cal</sub> (mg/g)	100	95,24	92,59	92,60
	k <sub>2</sub> (g.min.mg <sup>-1</sup> )	5,30.10 <sup>-3</sup>	6,60.10 <sup>-3</sup>	1,72.10 <sup>-2</sup>	9,18.10 <sup>-3</sup>
	r <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,9997	0,9999	1	0,9998
	SSE (%)	23,43	1,69	0,57	1,33
	ARE (%)	0,27	0,07	0,04	0,066
<b>Modèle de Elovich</b>	α	13208,35	3030,17	5,22.10 <sup>9</sup>	981,35
	β	9,81.10 <sup>-2</sup>	8,05.10 <sup>-2</sup>	0,25	6,88.10 <sup>-2</sup>
	r <sup>2</sup>	0,89029	0,95254	0,91247	0,87876
<b>Diffusion intraparticulaire</b>	k <sub>i</sub>	1,97	2,29	0,6859	0,8521
	C	77,31	74,14	84,69	84,24
	r <sup>2</sup>	0,9333	0,9098	0,7824	0,4007

#### **Annexe 4 : Constantes des isothermes d'adsorption des trois (03) micropolluants par les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata***

Les Tableaux ci-dessous présentent les constantes des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin et leur coefficient de corrélation pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

**Tableau A. 5 :** Constantes des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin et leur coefficient de corrélation pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

Charbons actifs	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich			Isotherme Tempkin		
	$q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R_L^2$	1/n	$k_F$ ((mg.g <sup>-1</sup> ). (L.g <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> )	$R_F^2$	A (L.g <sup>-1</sup> )	B	$R_T^2$
CA – CLL <sub>1</sub>	3245	0,016	0,006	0,99587	0,20	571	0,95463	6,84	277	0,91213
CA – CLL <sub>2</sub>	4359	0,033	0,003	0,99738	0,20	850	0,91905	7,00	401	0,95406
CA – CLL <sub>3</sub>	4798	0,032	0,003	0,99957	0,23	782	0,88028	2,58	507	0,96217
CA – CLL <sub>4</sub>	4912	0,029	0,003	0,99634	0,22	823	0,88951	3,27	495	0,95919

**Tableau A. 6 :** Constantes des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin et leur coefficient de corrélation pour l'adsorption du phénol sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation.

Charbons actifs	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich			Isotherme de Tempkin		
	$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R_L^2$	1/n	$k_F$ ((mg.g <sup>-1</sup> ). (L.g <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> )	$R_F^2$	A (L.g <sup>-1</sup> )	B	$R_T^2$
CA – CLL <sub>1</sub>	355	3,29.10 <sup>-3</sup>	0,17	0,97248	0,55	6,73	0,99161	0,062	0,78	0,8405
CA – CLL <sub>2</sub>	416	2,71.10 <sup>-3</sup>	0,20	0,96797	0,59	5,47	0,98486	0,077	0,66	0,84624
CA – CLL <sub>3</sub>	571	1,52.10 <sup>-3</sup>	0,30	0,86784	0,67	3,44	0,99401	0,155	0,52	0,93558
CA – CLL <sub>4</sub>	662	1,68.10 <sup>-3</sup>	0,28	0,89631	0,68	4,08	0,99045	0,176	0,41	0,90943

**Tableau A. 7 :** Constantes des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin et leur coefficient de corrélation pour l'adsorption du rouge Congo sur les charbons actifs dérivés de coques de *Lophira lanceolata* pour différents taux d'imprégnation

Charbons actifs	Isotherme de Langmuir				Isotherme de Freundlich			Isotherme de Tempkin		
	$q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R_L^2$	1/n	$k_F$	$R_F^2$	A (L.g <sup>-1</sup> )	B	$R_T^2$
CA – CLL <sub>1</sub>	1666,0	5,27.10 <sup>-4</sup>	0,56	0,7407	1,05	0,62	0,99412	0,008	346,38	0,89588
CA – CLL <sub>2</sub>	1587,0	5,95.10 <sup>-4</sup>	0,52	0,6955	1,03	0,71	0,99672	0,007	359,05	0,92008
CA – CLL <sub>3</sub>	1428,0	1,37.10 <sup>-3</sup>	0,83	0,8728	1,10	6,39	0,96344	0,012	395,39	0,91151
CA – CLL <sub>4</sub>	1250,0	2,30.10 <sup>-3</sup>	0,74	0,7393	1,13	0,82	0,99638	0,010	515,59	0,936

# Références



- Abuh, L.O., Shaibu, L.E., Egu, S.A., Omeiza, F.S., 2018. Langerstroemia fauriei and Lophira lanceolata ethanolic extracts as substitute indicators in acid base titrimetry. J. Basic Appl. Res. Int. 24, 25–30.
- Adaobi, C., Joshua, I., Onyechi, K.K., Onukwuli, O.D., 2021. Adsorption of Congo red and malachite green using - H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and NaCl - modified activated carbon from rubber ( Hevea brasiliensis ) seed shells. Sustain. Water Resour. Manag. 6.  
<https://doi.org/10.1007/s40899-021-00544-6>
- Adebayo, M.A., Adebomi, J.I., Abe, T.O., Areo, F.I., 2020. Removal of aqueous Congo red and malachite green using ackee apple seed – bentonite composite. Colloid Interface Sci. Commun. 38, 100311. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2020.100311>
- Adinata, D., Mohd, W., Wan, A., Aroua, M.K., 2007. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 98, 145–149.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.006>
- Adlak, K., Chandra, R., Vijay, V.K., Pant, K.K., 2021. Physicochemical activation and palletisation of Azadirachta indica wood carbons for increased biomethane adsorbed energy storage. J. Anal. Appl. Pyrolysis 155, 105102. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105102>
- Afkhami, A., Moosavi, R., 2010. Adsorptive removal of Congo red , a carcinogenic textile dye , from aqueous solutions by maghemite nanoparticles 174, 398–403.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.066>
- Ahmad, A.A., Ahmad, M.A., Yahaya, N.K.E.M., Karim, J., 2021. Adsorption of malachite green by activated carbon derived from gasified Hevea brasiliensis root. Arab. J. Chem. 14, 103104. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103104>
- Ahmad, R., Zaidi, S., Aslam, A., Khan, P., Arish, M., Khan, A.Y., Tariq, M., Chani, S., Asiri, A.M., 2023. Removal of congo red from water by adsorption onto activated carbon derived from waste black cardamom peels and machine learning modeling. Alexandria Eng. J. 71, 355–369. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.03.055>
- Ahmed, M.J., Dhedan, S.K., 2012. Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. Fluid Phase Equilib. 317, 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.12.026>
- Al-Ajalín, F.A.H., Idris, M., Abdullah, S.R.S., Kurniawan, S.B., Imron, M.F., 2020. Evaluation of short-term pilot reed bed performance for real domestic wastewater treatment. Environ. Technol. Innov. 20, 101110. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101110>

- Al-Ghouti, M.A., Da'ana, D.A., 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazard. Mater.*  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Alam, M., Rammohan, D., Peela, N.R., 2021. Catalytic co-pyrolysis of wet-torrefied bamboo sawdust and plastic over the zeolite H-ZSM-5: Synergistic effects and kinetics. *Renew. Energy* 178, 608–619. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.06.109>
- Alghamdi, A.A., Al-Odayni, A.B., Saeed, W.S., Al-Kahtani, A., Alharthi, F.A., Aouak, T., 2019. Efficient adsorption of lead (II) from aqueous phase solutions using polypyrrole-based activated carbon. *Materials (Basel)*. 12. <https://doi.org/10.3390/ma12122020>
- Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J.J., Gaspard, S., 2009. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *J. Hazard. Mater.* 165, 1029–1039.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.133>
- Alves, E.F., Bose, S.K., Francis, R.C., Colodette, J.L., Iakovlev, M., Van Heiningen, A., 2010. Carbohydrate composition of eucalyptus, bagasse and bamboo by a combination of methods. *Carbohydr. Polym.* 82, 82(4), 1097-1101.
- An, X., Wu, Z., Shi, W., Qi, H., Zhang, L., Xu, X., Yu, B., 2021. Biochar for simultaneously enhancing the slow-release performance of fertilizers and minimizing the pollution of pesticides. *J. Hazard. Mater.* 407, 124865.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124865>
- Angin, D., Altintig, E., Köse, T.E., 2013. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. *Bioresour. Technol.* 148, 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.164>
- Antonio-Cisneros, C.M, Elizalde-González, M.P., 2010. Characterization of Manihot residues and preparation of activated carbon. *Biomass and Bioenergy* 34, 389 –395.
- Ao, W., Fu, J., Mao, X., Kang, Q., Ran, C., Liu, Y., Zhang, H., 2018. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass : A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 92, 958–979. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.051>
- Araga, R., Soni, S., Sharma, C.S., 2017. Fluoride adsorption from aqueous solution using activated carbon obtained from KOH-treated jamun (*Syzygium cumini*) seed. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 5608–5616. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.023>
- Arami-Niya, A., Daud, W.M.A.W., Mjalli, F.S., 2011. Comparative study of the textural

- characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption. *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 657–664.
- Arami-niya, A., Mohd, W., Wan, A., Mjalli, F.S., 2010. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by  $ZnCl_2$  and physical activation for methane adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 89, 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.08.006>
- ASTM, 2006. Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon 1. *ASTM Int.* 94, 1–5. <https://doi.org/10.1520/D4607-14.2>
- ASTM D2866-94, 2004. Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. *ASTM Int.* 1–2. <https://doi.org/10.1520/D2866-11.2>
- ASTM D5832-98, 2014. Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples. *ASTM Int.* 3–4.
- Attia, A.A., Girgis, B.S., Fathy, N.A., 2008. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by  $H_3PO_4$  activation: Batch and column studies. *Dye. Pigment.* 76, 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.039>
- Ayach, A., Said, F., Faiz, Z., Bouih, A., ait malek, O., Benkdad, A., Benmansour, M., Laissaoui, A., Aadjour, M., Elbatal, Y., Vioque, I., Manjón, G., 2017. On adsorption of Methylene Blue on bituminous schists from Tarfaya-Boujdour. *Chem. Int.* 3(4), 343–352.
- Azargohar, R., Dalai, A.K., 2006. Biochar As a Precursor of Activated Carbon. *Appl Biochem Biotechnol* 129–132:762–73. [https://doi.org/10.1007/978-1-59745-268-7\\_62](https://doi.org/10.1007/978-1-59745-268-7_62)
- Badis, D., 2021. Élimination du colorant Rose Bengale en solution aqueuse par adsorption sur un charbon actif. Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouagh.
- Balci, S., Dogu, T., Yucel, H., 1993. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2573–2579. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie00023a021>
- Ballouche, A., Akoègninou, A., Neumann, K., Salzman, U., Sowunmi, A.M., 2000. Le projet Dahomey gap'' une contribution à l'histoire de la végétation au Sud-Bénin et Sud-Ouest du Nigéria. *Berichte des Sonderforschungsbereichs 268, Band 14, Frankfurt a.M.* 237–251.
- Balogoun, C., Bawa, M., Ossen, S., Aina, M., 2015. Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 9, 563. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v9i1.48>
- Balogoun, C.K., Tchakala, I., Medokponou, M., Bawa, M.L., Sohounhloue, D.C., 2016. Influence

- of Pretreatment with Soda (NaOH) on the Structural Characteristics of Activated Carbon Prepared by Chemical Means with  $H_3PO_4$  from Rice Bran. *Am. J. Phys. Chem.* 5, 35. <https://doi.org/10.11648/j.ajpc.20160502.13>
- Banerjee, S., Chattopadhyaya, M.C., 2013. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye , tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arab. J. Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.005>
- Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, H.F., 1988. *Active Carbon*. Marcel Dekker, Inc, New York.
- Bansode, R.R., Losso, J.N., Marshall, W.E., Rao, R.M., Portier, R.J., 2003. Adsorption of metal ions by pecan shell-based granular activated carbons. *Bioresour. Technol.* 89, 115–119. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00064-6)
- Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P., 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. *J. Phys. Chem.* 73, 373–380.
- Baysal, M., Bilge, K., Yilmaz, B., Papila, M., Yürüm, Y., 2018. Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: Kinetics and equilibrium studies on the dye removal. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 1702–1713. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.020>
- Bazan-Wozniak, A., Nowicki, P., Pietrzak, R., 2021. Removal of  $NO_2$  from gas stream by activated bio-carbons from physical activation of residue of supercritical extraction of hops. *Chem. Eng. Res. Des.* 166, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.11.021>
- Beker, U., Ganbold, B., Dertli, H., Gülbayir, D.D., 2010. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. *Energy Convers. Manag.* 51, 235–240. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.08.035>
- Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Benderdouche, N., Duclaux, L., 2011. Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Process. Technol.* 92, 1203–1212. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.014>
- Berenguer, R., Marco-Lozar, J.P., Quijada, C., Cazorla-Amorós, D., Morallón, E., 2009. Effect of electrochemical treatments on the surface chemistry of activated carbon. *Carbon N. Y.* 47, 1018–1027. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.12.022>
- Berenguer, R., Nishihara, H., Itoi, H., Ishii, T., Morallón, E., Cazorla-Amorós, D., Kyotani, T., 2013. Electrochemical generation of oxygen-containing groups in an ordered

- microporous zeolite-templated carbon. Carbon N. Y. 54, 94–104.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.007>
- Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M., Addou, A., 2008. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. Bioresour. Technol. 99, 8441–8444.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.053>
- Bhattacharjee, C., Dutta, S., Saxena, V.K., 2020. A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. Environ. Adv. 2, 100007. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100007>
- Biniak, S.; Szymanski, G.; Siedlewski, J.; Swiatkowski, A., 1997. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups 35, 1799–1810.
- Biol, I., Volkan, U., 2021. International Journal of Biological Macromolecules Adsorption of methylene blue on sodium alginate – flax seed ash beads : Isotherm , kinetic and thermodynamic studies 167, 1156–1167.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.070>
- Boehm, H.P., 1994. Some aspects of the surface chemistry of animal skin. Carbon N. Y. 32, 759–769.
- Bouchelta, C., Salah, M., Bertrand, O., Bellat, J., 2008. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam 82, 70–77.  
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.009>
- Boundzanga, H.M., Cagnon, B., Roulet, M., de Persis, S., Vautrin-UL, C., Bonnamy, S., 2020. Contributions of hemicellulose, cellulose, and lignin to the mass and the porous characteristics of activated carbons produced from biomass residues by phosphoric acid activation. Biomass Convers. Biorefinery. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00816-9>
- Branca, C., Albano, A., Di Blasi, C., 2005. Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization. Thermochim. Acta 429, 133–141.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.02.030>
- Branca, C., Di Blasi, C., 2021. Thermal degradation behavior and kinetics of industrial hemp stalks and shives. Thermochim. Acta 697, 178878.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.178878>
- Branca, C., Di Blasi, C., 2015. Thermogravimetric analysis of the combustion of dry distiller's grains with solubles (DDGS) and pyrolysis char under kinetic control. Fuel Process. Technol. 129, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.019>

- Branca, C., Di Blasi, C., 2004. Global intrinsic kinetics of wood oxidation. *Fuel* 83, 81–87. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00220-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00220-5)
- Broström, M., Nordin, A., Pommer, L., Branca, C., Di Blasi, C., 2012. Influence of torrefaction on the devolatilization and oxidation kinetics of wood. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 96, 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.011>
- Brudey, T., Largitte, L., Jean-Marius, C., Tant, T., Dumesnil, P.C., Lodewyckx, P., 2016. Adsorption of lead by chemically activated carbons from three lignocellulosic precursors. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 120, 450–463. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.018>
- Brunauer, S., Deming, D.S., Deming, W.E., Teller, E.E., 1940. (1940). *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., 1937. The use of low temperature van der Waals adsorption isotherms in determining the surface areas of various adsorbents. *J. Am. Chem. Soc.* 59, 2682–2689.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., 1935. The use of van der waals adsorption isotherms in determining the surface area of iron synthetic ammonia catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 57, 1754–1755. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja01312a503>
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
- Budinova, T., Ekinici, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbohm, E., Minkova, V., M. Goranova, 2006. Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation. *Fuel Process. Technol.* 87, 899–905. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.005>
- Burg, P., Vix-Guterl, C., 2006. Importance de la chimie de surface des matériaux carbonés. *l'actualité Chim.* mars-avril, 91–94.
- Bushra, R., Mohamad, S., Alias, Y., Jin, Y., Ahmad, M., 2021. Current approaches and methodologies to explore the perceptive adsorption mechanism of dyes on low-cost agricultural waste: A review. *Microporous Mesoporous Mater.* 319, 111040. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111040>
- Caballero, J.A., Conesa, J.A., Font, R., Marcilla, A., 1997. Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions 2370.
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F., Chambat, G., 2009. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated

- carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresour. Technol.* 100, 292–298.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.009>
- Canales-Flores, R.A., Prieto-García, F., 2020. Taguchi optimization for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated agricultural waste by microwave heating for the removal of methylene blue. *Diam. Relat. Mater.* 109, 108027.  
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108027>
- Castro-muñiz, A., Suárez-garcía, F., Martínez-alonso, A., Tascón, J.M.D., 2011. Journal of Colloid and Interface Science Activated carbon fibers with a high content of surface functional groups by phosphoric acid activation of PPTA. *J. Colloid Interface Sci.* 361, 307–315. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.064>
- Castro-Muñiz, A., Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D., 2011. Activated carbon fibers with a high content of surface functional groups by phosphoric acid activation of PPTA. *J. Colloid Interface Sci.* 361, 307–315.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.064>
- Chen, F., Liang, W., Qin, X., Jiang, L., Zhang, Y., Fang, S., Luo, D., 2021. Preparation and recycled simultaneous adsorption of methylene blue and Cu<sup>2+</sup> co-pollutants over carbon layer encapsulated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> /graphene oxide nanocomposites rich in amino and thiol groups. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 625, 126913.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126913>
- Chen, Y., Qian, Y., Ma, J., Mao, M., Qian, L., An, D., 2022. New insights into the cooperative adsorption behavior of Cr(VI) and humic acid in water by powdered activated carbon. *Sci. Total Environ.* 817, 153081. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153081>
- Chen, Y., Zhu, Y., Wang, Z., Li, Y., Wang, L., Ding, L., Gao, X., Ma, Y., Guo, Y., 2011a. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process - A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 163, 39–52.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.01.006>
- Chen, Y., Zhu, Y., Wang, Z., Li, Y., Wang, L., Ding, L., Gao, X., Ma, Y., Guo, Y., 2011b. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process — A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 163, 39–52.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.01.006>
- Chen, Z., Zhu, Q., Wang, X., Xiao, B., Liu, S., 2015. Pyrolysis behaviors and kinetic studies on Eucalyptus residues using thermogravimetric analysis. *Energy Convers. Manag.* 105, 251–



259. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.077>
- Cheng, N., Wang, B., Wu, P., Lee, X., Xing, Y., Chen, M., Gao, B., 2021. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. *Environ. Pollut.* 273, 116448. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116448>
- Chesnais, E., Pergrale, C., 2003. Filtres à eau. *Que choisir* 408, 22.
- Chowdhury, M.M.H., Kubra, K., Amin, M.R., 2014. Microbiological Water Pollution in Chittagong Hill Tracts in Bangladesh. *J. Medi. Sci. Pub. Heal* 2, 37–42.
- Combéré, W., Yonli, A.H., Djandé, A., 2017. Elimination du chrome trivalent des eaux par des zéolithes échangées au fer et des argiles naturelles du Burkina Faso. *J. la Société Ouest-Africaine Chim.* 043, 26–30.
- Cossarutto, L., Vagner, C., Fingueneisel, G., Weber, J. V., Zimny, T., 2001. Surface free energy ( $\gamma_{sd}$ ) of active carbons determined by inverse gas chromatography: Influences of the origin of precursors, the burn off level and the chemical modification. *Appl. Surf. Sci.* 177, 207–211. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00228-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00228-8)
- Crini, G., Lichtfouse, E., 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* 17, 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Cuerda-Correa, E.M., Macías-García, A., Díez, M.A.D., Ortiz, A.L., 2008. Textural and morphological study of activated carbon fibers prepared from kenaf. *Microporous Mesoporous Mater.* 111, 523–529. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.025>
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review. *Chemosphere* 58, 1049–1070. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.067>
- Daifullah, A.A.M., Girgis, B.S., 2003. Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 214, 181–193.
- Danish, M., Hashim, R., Ibrahim, M.N.M., Sulaiman, O., 2014. Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stone biomass. *Biomass and Bioenergy* 61, 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.12.008>
- Danmaliki, G.I., Saleh, T.A., Shamsuddeen, A.A., 2017. Response surface methodology optimization of adsorptive desulfurization on nickel/activated carbon. *Chem. Eng. J.* 313, 993–1003. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.141>
- Daoud, M., Benturki, O., Girods, P., Donnot, A., Fontana, S., 2019. Adsorption ability of



- activated carbons from Phoenix dactylifera rachis and Ziziphus jujube stones for the removal of commercial dye and the treatment of dyestuff wastewater. *Microchem. J.* 148, 493–502. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.022>
- Daoud, M., Benturki, O., Kecira, Z., Girods, P., Donnot, A., 2017. Removal of reactive dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from aqueous solution by adsorption onto activated carbons prepared from date palm rachis and jujube stones. *J. Mol. Liq.* 243, 799–809. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.093>
- Dastgheib, S.A., Rockstraw, D.A., 2001. Pecan shell activated carbon: Synthesis, characterization, and application for the removal of copper from aqueous solution. *Carbon N. Y.* 39, 1849–1855. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00315-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00315-8)
- de Boer, J.H., Lippens, B.C., 1964. Studies on pore systems in catalysts II. The shapes of pores in aluminum oxide systems. *J. Catal.* 3, 38 – 43. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6)
- de Boer, J.H., Lippens, B.C., Linsen, B.G., Broekhoff, J.C.P., Heuvel, A. van den, Osinga, T.J., 1966. The t-Curve of Multimolecular N<sub>2</sub>-Adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 21, 405–414.
- Debnath, P., Mondal, N.K., 2020. Environmental Nanotechnology , Monitoring & Management E ff ective removal of congo red dye from aqueous solution using biosynthesized zinc oxide nanoparticles. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 14, 100320. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100320>
- Dehbi, A., Dehmani, Y., Omari, H., Lammini, A., Elazhari, K., Abouarnadasse, S., Abdallaoui, A., 2020. Comparative study of malachite green and phenol adsorption on synthetic hematite iron oxide nanoparticles ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Surfaces and Interfaces* 21, 100637. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100637>
- Dehmani, Y., El, O., Mezougane, H., 2021. Comparative study on adsorption of cationic dyes and phenol by natural clays. *Chem. Data Collect.* 33, 100674. <https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100674>
- Denirbaş, A., Akdeniz, F., Erdogan, Y., Pamuk, V., 1996. Kinetics for fast pyrolysis of hazel nut shell. *Fuel Sci. Technol. Int.* 14, 405–415.
- Devi, V.S., Sudhakar, B., Prasad, K., Sunadh, P.J., Krishna, M., 2020. Materials Today : Proceedings Adsorption of Congo red from aqueous solution onto Antigonon leptopus leaf powder : Equilibrium and kinetic modeling. *Mater. Today Proc.* 26, 3197–3206. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.715>

- DGFRN, 2014. Cinquième rapport national sur la mise en œuvre de la convention sur la diversité biologique au Bénin, Biotechnology, Agronomy and Society and Environment.
- Di Blasi, C., 1998. Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 47, 43–64. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00079-5](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00079-5)
- Dicko, A. I., Natta, A.K., Biaou, H.S., 2017. Connaissances ethnobotaniques et conservation de *Lophira lanceolata* (Ochnaceae) au Bénin (Afrique de L'Ouest). *Ann. des Sci. Agron.* 21, 19–35.
- Dicko, A., Samadori, H., Biaou, S., Natta, A.K., Kandi, B., 2017. Quantitative ethnobotany of *Lophira lanceolata* Tiegh. ex Keay (Ochnaceae) in Bénin (West Africa) 11, 1236–1253.
- Doğan, M., Abak, H., Alkan, M., 2009. Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *J. Hazard. Mater.* 164, 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.155>
- dos Santos, A.B., Cervantes, F.J., van Lier, J.B., 2007. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.* 98, 2369–2385. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.013>
- DSA, 2021. Recensement National de l'Agriculture.
- Duan, X., Srinivasakannan, C., Wang, X., Wang, F., Liu, X., 2017. Synthesis of activated carbon fibers from cotton by microwave induced H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 70, 374–381. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.10.036>
- Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V., 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chem Zent* 1, 875.
- Durán-Valle, C.J., 2012. Techniques Employed in the Physicochemical Characterization of Activated Carbons. Ed by Virginia Hernández Montoya and Adrián Bonilla Petriciolet. Printed in Croatia.
- Ebadollahzadeh, H., Zabihi, M., 2020. Competitive adsorption of methylene blue and Pb (II) ions on the nano-magnetic activated carbon and alumina. *Mater. Chem. Phys.* 248, 122893. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122893>
- Edokpayi, J.N., Makete, E., 2021. Removal of Congo red dye from aqueous media using Litchi seeds powder: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Phys. Chem. Earth* 123, 103007. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2021.103007>
- Ehite, E.H., Drumm, E., Abdoulmoumine, N., 2021. The effect of hemicellulose on the

- interparticle frictional behavior of lignocellulosic biomass particulates. *Particuology* 55, 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2020.09.002>
- Ello, A.S., De Souza, L.K.C., Trokourey, A., Jaroniec, M., 2013. Coconut shell-based microporous carbons for CO<sub>2</sub> capture. *Microporous Mesoporous Mater.* 180, 280–283. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.07.008>
- Eltaweil, A.S., Omer, A.M., El-Aqapa, H.G., Gaber, N.M., Attia, N.F., El-Subruiti, G.M., Mohy-Eldin, M.S., Abd El-Monaem, E.M., 2021. Chitosan based adsorbents for the removal of phosphate and nitrate: A critical review. *Carbohydr. Polym.* 274, 118671. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118671>
- Felista, M.M., Wanyonyi, W.C., Ongera, G., 2020. Adsorption of anionic dye (Reactive black 5) using macadamia seed Husks: Kinetics and equilibrium studies. *Sci. African* 7, e00283. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00283>
- Feng, Y., Wang, Hui, Xu, J., Du, X., Cheng, X., Du, Z., Wang, Haibo, 2021. Fabrication of MXene/PEI functionalized sodium alginate aerogel and its excellent adsorption behavior for Cr(VI) and Congo Red from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 416, 125777. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125777>
- Fierro, V., Torne, V., 2008. Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties 111, 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.002>
- Figueiredo, J L, Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M., 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon N. Y.* 37, 1379–1389. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9)
- Figueiredo, J. L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M., 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon N. Y.* 37, 1379–1389. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9)
- Fito, J., Tefera, N., Van Hulle, S.W.H., 2017. Adsorption of distillery spent wash on activated bagasse fly ash: Kinetics and thermodynamics. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 5381–5388. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.009>
- Font, R., Marcilla, A., Devesa, J., Verdú, E., 1993. Kinetic study of the flash pyrolysis of almond shells in a fluidized bed reactor at high temperatures. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 27, 245–273.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2011. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation. *Biomass and Bioenergy*

- 35, 3257–3261. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.023>
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chem. Eng. J. 156, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2009. Utilization of biodiesel waste as a renewable resource for activated carbon: Application to environmental problems. Renew. Sustain. Energy Rev. 13, 2495–2504. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.06.009>
- Fritsch, C., Staebler, A., Happel, A., Márquez, M.A.C., Aguiló-Aguayo, I., Abadías, M., Gallur, M., Cigognini, I.M., Montanari, A., López, M.J., Suárez-Estrella, F., Brunton, N., Luengo, E., Sisti, L., Ferri, M., Belotti, G., 2017. Processing, valorization and application of bio-waste derived compounds from potato, tomato, olive and cereals: A review. Sustain. 9, 1–46. <https://doi.org/10.3390/su9081492>
- Fu, Q., Lou, J., Zhang, R., Peng, L., Zhou, S., Yan, W., Mo, C., 2021. Journal of Solid State Chemistry Highly effective and fast removal of Congo red from wastewater with metal-organic framework Fe-MIL-88NH<sub>2</sub>. J. Solid State Chem. 294, 121836. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121836>
- Fu, R., Liu, L., Huang, W., Sun, P., 2003. Studies on the structure of activated carbon fibers activated by phosphoric acid 87, 2253–2261. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.11607>
- Furusawa, T. & Smith, J.M., 1973. Diffusivities from dynamic adsorption data. AIChE J. 19, 401–403.
- Gan, F., Wang, B., Jin, Z., Xie, L., Dai, Z., Zhou, T., Jiang, X., 2021. Science of the Total Environment From typical silicon-rich biomass to porous carbon-zeolite composite : A sustainable approach for efficient adsorption of CO<sub>2</sub>. Sci. Total Environ. 768, 144529. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144529>
- Geng, W., Narron, R., Jiang, X., Pawlak, J.J., Park, S., Jameel, H., Venditti, R.A., 2019. The influence of lignin content and structure on hemicellulose alkaline extraction for non-wood and hardwood lignocellulosic biomass. Cellulose 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02261-y>
- Ghorbani, F., Kamari, S., Zamani, S., Akbari, S., Salehi, M., 2020. Optimization and modeling of aqueous Cr(VI) adsorption onto activated carbon prepared from sugar beet bagasse agricultural waste by application of response surface methodology 18, 100444. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100444>

- Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G., 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite 20, 295–300.
- Ghosh, S., Sarkar, A., Chatterjee, S., Nayek, H.P., 2021. Elucidation of selective adsorption study of Congo red using new Cadmium(II) metal-organic frameworks: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics. *J. Solid State Chem.* 296, 121929.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121929>
- Girgis, Badie S et El-Hendawy, A.-N.A., 2002. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid 52, 105–117.
- Girish, C.R., Ramachandra, M. V., 2014. Adsorption of Phenol from Aqueous Solution Using Lantana camara , Forest Waste: Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Studies. *Int. Sch. Res. Not.* 2014, 1–16. <https://doi.org/10.1155/2014/201626>
- Girods, P., Dufour, A., Rogaume, Y., Rogaume, C., Zoulalian, A., 2008. Thermal removal of nitrogen species from wood waste containing urea formaldehyde and melamine formaldehyde resins. *J. Hazard. Mater.* 159, 210–221.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.003>
- Gokce, Y., Yaglikci, S., Yagmur, E., Banford, A., Aktas, Z., 2021. Adsorption behaviour of high performance activated carbon from demineralised low rank coal (Rawdon) for methylene blue and phenol. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 104819.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104819>
- González-García, P., 2018. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>
- González-López, M.E., Laureano-Anzaldo, C.M., Pérez-Fonseca, A.A., Gómez, C., Robledo-Ortíz, J.R., 2021. Congo red adsorption with cellulose-graphene nanoplatelets beads by differential column batch reactor. *J. Environ. Chem. Eng.* 9.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105029>
- González, J.F., Román, S., Encinar, J.M., Martínez, G., 2009. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.035>
- Gottipati, R., 2012. Preparation and Characterization of Microporous Activated Carbon from Biomass and its Application in the Removal of Chromium ( VI ) from Aqueous Phase. *Dep. Chem. Eng. Natl. Inst. Technol. Rourkela Odisha, India.*
- Gouli, M., Yapo, A.J., Ello, A.S., Diabaté, D., Trokourey, A., 2008. Adsorption of acetic and

- benzoic acids from aqueous solutions on activated carbon. J. Soc. Ouest-Afr. Chim 26, 53–57.
- Gregg, S., Sing, K., 1982. Adsorption, surface area and porosity. J Electrochem.
- Grioui, N., Halouani, K., Zoulalian, A., Halouani, F., 2006. Thermogravimetric analysis and kinetics modeling of isothermal carbonization of olive wood in inert atmosphere. Thermochim. Acta 440, 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.09.018>
- Grønli, M. G., Várhegyi, G., Blasi, C.D., 2002. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. Ind. Eng. Chem. Res. 41, 4201–4208.
- Guo, Y., Rockstraw, D.A., 2007. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation 100, 12–19.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.10.006>
- Guo, Y., Rockstraw, D.A., 2006. Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. Carbon N. Y. 44, 1464–1475.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.002>
- Gustavsson, L., Engwall, M., 2012. Treatment of sludge containing nitro-aromatic compounds in reed-bed mesocosms - Water, BOD, carbon and nutrient removal. Waste Manag. 32, 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.08.016>
- Haimour, N.M., Emeish, S., 2006. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. Waste Manag. 26, 651–660.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.08.004>
- Haldar, D., Purkait, M.K., 2020. Micro and nanocrystalline cellulose derivatives of lignocellulosic biomass: A review on synthesis, applications and advancements. Carbohydr. Polym. 250, 116937. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116937>
- Halsey, G., 1948. Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces. J. Chem. Phys. 16.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1746689>
- Hameed, B.H., Ahmad, A.A., 2009. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. J. Hazard. Mater. 164, 870–875.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.084>
- Hameed, B.H., Din, A.T.M., Ahmad, A.L., 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. J. Hazard. Mater. 141, 819–825.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.049>
- Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., 2008. Batch removal of malachite green from aqueous

- solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.* 154, 237–244. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.017>
- Hameed, B.H., Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., 2008. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chem. Eng. J.* 144, 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.028>
- Hameed, F.W.S. et B.H., 2010. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste. *Desalination* 255, 159–164. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.029>
- Han, Q., Wang, J., Goodman, B.A., Xie, J., Liu, Z., 2020. High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. *Powder Technol.* 366, 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.013>
- Hared, I.A., Dirion, J.L., Salvador, S., Lacroix, M., Rio, S., 2007. Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 79, 101–105. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.12.016>
- He, L., Liu, Q., Ji, T., Gao, Q., 2012. Preparation and characterization of activated carbon fibers from jute fibers by phosphoric acid activation, in: *Applied Mechanics and Materials*. pp. 1110–1113. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.184-185.1110>
- He, X., Male, K.B., Nesterenko, P.N., Brabazon, D., Paull, B., Luong, J.H.T., 2013. Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 8796–8804. <https://doi.org/10.1021/am403222u>
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M.H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., Sillanpää, M., 2020. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environ. Chem. Lett.* <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- Hejazi, F., Ghoreyshi, A.A., Rahimnejad, M., 2019. Simultaneous phenol removal and electricity generation using a hybrid granular activated carbon adsorption-biodegradation process in a batch recycled tubular microbial fuel cell. *Biomass and Bioenergy* 129, 105336. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105336>
- Hemmati, S., Seradj, H., Mehrabi, N., 2017. Characterization of the lignin polymer in Brassicaceae family 4, 1–13.
- Ho, Y., 2006. Review of second-order models for adsorption systems 136, 681–689.



- <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465.
- Hou, F., Wang, D., Ma, X., Fan, L., Ding, T., Ye, X., 2021. Ultrasonics - Sonochemistry Enhanced adsorption of Congo red using chitin suspension after sonoenzymolysis. *Ultrason. - Sonochemistry* 70, 105327. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105327>
- Hovarth, G., Kawazoe, K., 1983. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Japan* 16, 470–475.
- Huang, H., Kobayashi, N., Sakata, M., Suzuki, Y., Watanabe, F., Hasatani, M., Matsuyama, K., Mitsuhashi, S.Y.Y., 2007. Production and characterization of KOH-activated carbon derived from polychlorinated biphenyl residue generated by the sodium dispersion process. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 9, 182–187.
- Huang, Q.R., Endo, T., Mishra, S., Zhang, B., Chen, L.W., Fujii, A., Jiang, L., Patwari, G.N., Matsuda, Y., Kuo, J.L., 2021. Understanding Fermi resonances in the complex vibrational spectra of the methyl groups in methylamines. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23, 3739–3747. <https://doi.org/10.1039/d0cp05745b>
- Hui, S., Abbas, M., Zaini, A., 2020. Development of activated carbon pellets using a facile low-cost binder for effective malachite green dye removal. *J. Clean. Prod.* 253, 119970. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119970>
- Huo, E., Duan, D., Lei, H., Liu, C., Zhang, Y., Wu, J., Zhao, Y., Huang, Z., Qian, M., Zhang, Q., Lin, X., Wang, C., Mateo, W., Villota, E.M., Ruan, R., 2020. Phenols production from Douglas fir catalytic pyrolysis with MgO and biomass-derived activated carbon catalysts. *Energy* 199, 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117459>
- Ibrahim, Q., Kruse, A., 2020. Prehydrolysis and organosolv delignification process for the recovery of hemicellulose and lignin from beech wood. *Bioresour. Technol. Reports* 11, 100506. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100506>
- Ibrahime, K., Safti, L., Grb, P., Matulja, D., Katinan, O., Mahomoodally, F., Lobine, D., Behl, T., Zengin, G., 2020. Industrial Crops & Products inhibitory activities of *Lophira lanceolata* Tiegh. ex Keay extracts. *Ind. Crops Prod.* 158. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112982>
- Imran Hasan et Shubham Walia, 2021. A review on properties and challenges associated with cellulose nanocrystals and nanocomposites. *Mater. Today Proc.* <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.676>



- Ioannidou, O., Zabaniotou, A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>
- Iqbal, M.M., Imran, M., Hussain, T., Naeem, M.A., Al-Kahtani, A.A., Shah, G.M., Ahmad, S., Farooq, A., Rizwan, M., Majeed, A., Khan, A.R., Ali, S., 2021. Effective sequestration of Congo red dye with ZnO/cotton stalks biochar nanocomposite: Modeling, reusability and stability. *J. Saudi Chem. Soc.* 25, 101176. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.101176>
- Jagiello, J., Ania, C., Parra, J.B., Cook, C., 2015a. Dual gas analysis of microporous carbons using 2D-NLDFT heterogeneous surface model and combined adsorption data of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. *Carbon N. Y.* 91, 330–337. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.004>
- Jagiello, J., Ania, C., Parra, J.B., Cook, C., 2015b. Dual gas analysis of microporous carbons using 2D-NLDFT heterogeneous surface model and combined adsorption data of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. *Carbon N. Y.* 91, 330–337. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.004>
- Jagiello, J., Jaroniec, M., 2018. 2D-NLDFT adsorption models for porous oxides with corrugated cylindrical pores. *J. Colloid Interface Sci.* 532, 588–597.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.021>
- Jagiello, J., Kevin, J., 2019. Consistency of carbon nanopore characteristics derived from adsorption of simple gases and 2D-NLDFT models. Advantages of using adsorption isotherms of oxygen (O<sub>2</sub>) at 77 K. *J. Colloid Interface Sci.* 542, 151–158.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.116>
- Jagiello, J., Olivier, J.P., 2013a. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon N. Y.* 55, 70–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>
- Jagiello, J., Olivier, J.P., 2013b. Carbon slit pore model incorporating surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Adsorption* 777–783.  
<https://doi.org/10.1007/s10450-013-9517-4>
- Jagiello, J., Olivier, J.P., 2012. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon N. Y.* 55, 70–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>
- Jaramillo, J., Álvarez, P.M., Gómez-Serrano, V., 2010. Oxidation of activated carbon by dry and wet methods surface chemistry and textural modifications. *Fuel Process. Technol.* 91, 1768–1775. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.07.018>

- Jardim, E.O., Jagiello, J., Betz, W.R., 2020. Evaluation of the textural properties of ultramicroporous carbons using experimental and theoretical methods 157, 495–505. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.035>
- Jawad, A.H., Sabar, S., Ishak, M.A.M., Wilson, L.D., Ahmad Norrahma, S.S., Talari, M.K., Farhan, A.M., 2017. Microwave-assisted preparation of mesoporous-activated carbon from coconut (*Cocos nucifera*) leaf by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation for methylene blue adsorption. *Chem. Eng. Commun.* 204, 1143–1156. <https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1347565>
- Jawad, A.H., Saud, A., 2020. Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye : Adsorption kinetic , isotherm and mechanism study. *Surfaces and Interfaces* 18, 100422. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100422>
- Ji, L., Wan, Y., Zheng, S., Zhu, D., 2011. Adsorption of Tetracycline and Sulfamethoxazole on Crop Residue-Derived Ashes: Implication for the Relative Importance of Black Carbon to Soil Sorption. *Environ. Sci. Technol.* 45, 5580–5586.
- Jiang, N., Shang, R., Heijman, S.G.J., Rietveld, L.C., 2020. Adsorption of triclosan, trichlorophenol and phenol by high-silica zeolites: Adsorption efficiencies and mechanisms. *Sep. Purif. Technol.* 235, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116152>
- Jing, G., Zhou, Z., Song, L., Dong, M., 2011. Ultrasound enhanced adsorption and desorption of chromium (VI) on activated carbon and polymeric resin. *Desalination* 279, 423–427. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.001>
- Jjagwe, J., Olupot, P.W., Menya, E., Kalibbala, H.M., 2021. Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review. *J. Bioresour. Bioprod.* 6, 292–322. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.03.003>
- Kalam, S., Abu-Khamsin, S.A., Kamal, M.S., Patil, S., 2021. Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *ACS Omega* 6, 32342–32348. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>
- Karaeva, J. V, Timofeeva, S.S., Islamova, S.I., Gerasimov, A. V, 2022. Pyrolysis kinetics of new bioenergy feedstock from anaerobic digestate of agro-waste by thermogravimetric analysis. *J. Environ. Chem. Eng.* 10, 107850. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107850>
- Karagozoglu, B., Tademir, M., Demirbas, E., Kobya, M., 2007. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 147, 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.003>

- Karamipour, A., Khadiv Parsi, P., Zahedi, P., Moosavian, S.M.A., 2020. Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-coated nanofibers based on cellulose acetate/chitosan for adsorption of Cr(VI), Ni(II) and phenol from aqueous solutions. *Int. J. Biol. Macromol.* 154, 1132–1139.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.058>
- Karim, A.B., Mounir, B., Hachkar, M., Bakasse, M., Yaacoubi, A., 2019. Revue des sciences de l'eau clay Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi.
- Karthikeyan, S., Sivakumar, P., Palanisamy, P.N., 2008. Novel activated carbons from agricultural wastes and their characterization. *E-Journal Chem.* 5, 409–426.  
<https://doi.org/10.1155/2008/902073>
- Kavand, M., Eslami, P., Razeh, L., 2020. The adsorption of cadmium and lead ions from the synthesis wastewater with the activated carbon : Optimization of the single and binary systems. *J. Water Process Eng.* 34, 101151. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101151>
- Kaveeshwar, A.R., Kumar, P.S., Revellame, E.D., Gang, D.D., Zappi, M.E., Subramaniam, R., 2018. Adsorption properties and mechanism of barium (II) and strontium (II) removal from fracking wastewater using pecan shell based activated carbon. *J. Clean. Prod.* 193, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.041>
- Kayser, H.G.J., 1881. “Über die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur.” *Ann. Phys.* 250, 450–468.
- Khalil, A.M.E., Eljamal, O., Amen, T.W.M., Sugihara, Y., Matsunaga, N., 2017. Optimized nano-scale zero-valent iron supported on treated activated carbon for enhanced nitrate and phosphate removal from water. *Chem. Eng. J.* 309, 349–365.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.080>
- Khan, T.A., Sharma, S., Ali, I., 2011. Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid activated mango ( *Magnifera indica* ) leaf powder : Equilibrium , kinetic and thermodynamic studies 3, 286–297.
- Khandaker, S., Toyohara, Y., Chandra, G., Awual, R., 2020. Journal of Water Process Engineering Development of synthetic zeolites from bio-slag for cesium adsorption : Kinetic , isotherm and thermodynamic studies. *J. Water Process Eng.* 33, 101055.  
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101055>
- Khuongab, D.A., Nguyen, H.N., Tsubota, T., 2021. Activated carbon produced from bamboo and solid residue by CO<sub>2</sub> activation utilized as CO<sub>2</sub> adsorbents. *Biomass and Bioenergy*

- 148, 106039. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106039>
- Kifuani, K.M., Kifuani Kia Mayeko, A., Noki Vesituluta, P., Ilinga Lopaka, B., Ekoko Bakambo, G., Mbala Mavinga, B., Muswema Lunguya, J., 2018. Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 12, 558.  
<https://doi.org/10.4314/ijbcs.v12i1.43>
- Kilic, M., Apaydin-Varol, E., Pütün, A.E., 2011. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J. Hazard. Mater.* 189, 397–403.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.051>
- Kim, H., Yu, S., Kim, M., Ryu, C., 2022. Progressive deconvolution of biomass thermogram to derive lignocellulosic composition and pyrolysis kinetics for parallel reaction model. *Energy* 254, 124446. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124446>
- Kirubakaran, C.J., Krishnaiah, K., Seshadri, S.K., 1991. Experimental study of the production of activated carbon from coconut shells in a fluidized bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 2411–2416. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie00059a008>
- Koble, R.A., Corrigan, T.E., 1952. Adsorption isotherm for pure hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 4, 383–387. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie50506a049>
- Kowal, P., Ciesielski, S., Godzieba, M., Fitobór, K., Gajewska, M., KołECKA, K., 2021. Assessment of diversity and composition of bacterial community in sludge treatment reed bed systems. *Sci. Total Environ.* 756. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144060>
- Krishnan, K.A., Sreejalekshmi, K.G., Baiju, R.S., 2011. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. *Bioresour. Technol.* 102, 10239–10247. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.069>
- Kubota, M., Atsushi Hata, H.M., 2009. Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating. *Carbon N. Y.* 47, 2805–2811.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.06.024>
- Kumar, A., Jena, H.M., 2016. Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column. *J. Clean. Prod.* 137, 1246–1259. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.177>
- Kumar, A., Kumar, V., Singh, B., 2021. International Journal of Biological Macromolecules Cellulosic and hemicellulosic fractions of sugarcane bagasse : Potential , challenges and

- future perspective. *Int. J. Biol. Macromol.* 169, 564–582.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.175>
- Kumar, N., Kumar, Arvind, Marwein, B.M., Verma, D.K.I.J., Kumar, Agam, Ramamoorthy, D., 2021. Agricultural activities causing water pollution and its mitigation – a review. [https://www.researchgate.net/publication/350276392\\_agricultural\\_activities\\_causing\\_water\\_pollution\\_and\\_its\\_mitigation\\_-\\_a\\_review](https://www.researchgate.net/publication/350276392_agricultural_activities_causing_water_pollution_and_its_mitigation_-_a_review). *Int. J. Mod. Agric.* 10, 590–609.
- Kumari, M., Chaudhary, G.R., Chaudhary, S., Umar, A., 2022. Transformation of solid plastic waste to activated carbon fibres for wastewater treatment. *Chemosphere* 294, 133692. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133692>
- L'élémentarium, 2022. Charbon actif. Ed. 2020 Consult. le 22/05/2023.
- Lafi, R., Montasser, I., Hafiane, A., 2019a. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration. *Adsorpt. Sci. Technol.* 37, 160–181.  
<https://doi.org/10.1177/0263617418819227>
- Lafi, R., Montasser, I., Hafiane, A., 2019b. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration. *Adsorpt. Sci. Technol.* 37, 160–181.  
<https://doi.org/10.1177/0263617418819227>
- Lagergren, S., 1898. About theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. VETENSKAPSAKADEMIENS Handl.* 24, 1–39.
- Langmuir, I., 1918a. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Langmuir, I., 1918b. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica and Platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja01269a066>
- Lankoandé, B., Ouédraogo, A., Kouyaté, A.M., Boussim, J., Lykke, A.M., 2020. Production and morphological traits of *Lophira lanceolata* fruits in natural stands. *For. Trees Livelihoods* 00, 1–11. <https://doi.org/10.1080/14728028.2020.1791261>
- Lawal, A.A., Hassan, M.A., Ahmad Farid, M.A., Tengku Yasim-Anuar, T.A., Samsudin, M.H., Mohd Yusoff, M.Z., Zakaria, M.R., Mokhtar, M.N., Shirai, Y., 2021. Adsorption mechanism and effectiveness of phenol and tannic acid removal by biochar produced from oil palm frond using steam pyrolysis. *Environ. Pollut.* 269.  
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116197>

- Lemraski, E.G., Sharafinia, S., Alimohammadi, M., 2017. Chemistry New Activated Carbon from Persian Mesquite Grain as an Excellent Adsorbent. *Phys. Chem. Res.* 5, 81–98. <https://doi.org/10.22036/pcr.2017.38495>
- Leon y Leon, C., Radovic, L., 1994. Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces. In: Thrower PA, editor. *Chemistry and physics of carbon*. New York USA. New York Dekker. 24, 213–310.
- Lewoyehu, M., 2021. Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 159, 105279. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105279>
- Li, H., Kruteva, M., Mystek, K., Dulle, M., Ji, W., Pettersson, T., Wågberg, L., 2020. Macro- and Microstructural Evolution during Drying of Regenerated Cellulose Beads. *ACS Nano* 14, 6774–6784. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c00171>
- Li, W., Yan, J., Yan, Z., Song, Y., Jiao, W., Qi, G., Liu, Y., 2018. Adsorption of phenol by activated carbon in rotating packed bed: Experiment and modeling. *Appl. Therm. Eng.* 142, 760–766. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.07.051>
- Li, Y. huan, Chang, F. min, Huang, B., Song, Y. peng, Zhao, H. yu, Wang, K. jun, 2020. Activated carbon preparation from pyrolysis char of sewage sludge and its adsorption performance for organic compounds in sewage. *Fuel* 266, 117053. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117053>
- Li, Y., Tang, J., Liu, Y., Xiao, Z., Zhang, Y., 2021. Concentration-driven selective adsorption of Congo red in binary dyes solution using polyacrolein : Experiments , characterization and mechanism studies. *J. Mol. Liq.* 335, 116230. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116230>
- Li, Z., Hanafy, H., Zhang, L., Sellaoui, L., Schadeck Netto, M., Oliveira, M.L.S., Seliem, M.K., Luiz Dotto, G., Bonilla-Petriciolet, A., Li, Q., 2020a. Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations. *Chem. Eng. J.* 388, 124263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124263>
- Li, Z., Hanafy, H., Zhang, L., Sellaoui, L., Schadeck Netto, M., Oliveira, M.L.S., Seliem, M.K., Luiz Dotto, G., Bonilla-Petriciolet, A., Li, Q., 2020b. Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations. *Chem. Eng. J.* 388,

124263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124263>
- Lim, W.C., Srinivasakannan, C., Balasubramanian, N., 2010. Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 88, 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.04.004>
- Liou, T., Wu, S., 2009. Characteristics of microporous / mesoporous carbons prepared from rice husk under base- and acid-treated conditions 171, 693–703. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.056>
- Liu, B., Du, C., Chen, J.J., Zhai, J.Y., Wang, Y., Li, H.L., 2021. Preparation of well-developed mesoporous activated carbon fibers from plant pulp fibers and its adsorption of methylene blue from solution. *Chem. Phys. Lett.* 771. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138535>
- Liu, J., Wang, N., Zhang, H., Baeyens, J., 2019. Adsorption of Congo red dye on  $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$  nanoparticles. *J. Environ. Manage.* 238, 473–483. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.009>
- Liu, Q., Zheng, T., Wang, P., Guo, L., 2010. Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation 31, 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.10.011>
- Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.P., Li, N., 2010. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chem. Eng. J.* 157, 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.11.013>
- Lopatriello, A., Ebstie, Y.A., Guedoung, A.R.T., Hilou, A., Pereira, J.A., Kijjoa, A., Habluetzel, A., Tagliatalata-scafati, O., 2020. Phytochemistry Plasmodium stage-selective antimalarials from *Lophira lanceolata* stem bark. *Phytochemistry* 174, 112336. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2020.112336>
- Lopatriello, A., Soré, H., Habluetzel, A., Parapini, S., Alessandro, S.D., Taramelli, D., Tagliatalata-scafati, O., 2019. Bioorganic Chemistry Identification of a potent and selective gametocytocidal antimalarial agent from the stem barks of *Lophira lanceolata*. *Bioorg. Chem.* 93, 103321. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103321>
- Lopez-ramon, M. V., Stoeckli, F., Moreno-castilla, C., Carrasco-marin, F., 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques 1215–1221.
- Lozano-Castelló, D., Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., 2001.



- Preparation of activated carbons from Spanish anthracite - I. Activation by KOH. Carbon N. Y. 39, 741–749. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00185-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00185-8)
- Lü, G., Hao, J., Liu, L., Ma, H., Fang, Q., Wu, L., Wei, M., Zhang, Y., 2011. The adsorption of phenol by lignite activated carbon. Chinese J. Chem. Eng. 19, 380–385. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60224-X](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60224-X)
- Luo, X., Zhang, L., 2009. High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon. J. Hazard. Mater. 171, 340–347. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.009>
- Lupa, L., Cocheci, L., Pode, R., Hulka, I., 2018. Phenol adsorption using Aliquat 336 functionalized Zn-Al layered double hydroxide. Sep. Purif. Technol. 196, 82–95. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.003>
- Lütke, S.F., Igansi, A. V., Pegoraro, L., Dotto, G.L., Pinto, L.A.A., Cadaval, T.R.S., 2019. Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. J. Environ. Chem. Eng. 7, 103396. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103396>
- Lv, S., Li, C., Mi, J., Meng, H., 2020. A functional activated carbon for efficient adsorption of phenol derived from pyrolysis of rice husk, KOH-activation and EDTA-4Na-modification. Appl. Surf. Sci. 510, 145425. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145425>
- Ma, M., Ying, H., Cao, F., Wang, Q., Ai, N., 2020a. Chinese Journal of Chemical Engineering Adsorption of congo red on mesoporous activated carbon prepared by CO<sub>2</sub> physical activation. Chinese J. Chem. Eng. 28, 1069–1076. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.01.016>
- Ma, M., Ying, H., Cao, F., Wang, Q., Ai, N., 2020b. Adsorption of congo red on mesoporous activated carbon prepared by CO<sub>2</sub> physical activation. Chinese J. Chem. Eng. 28, 1069–1076. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.01.016>
- Mackay, D.M., Roberts, P. V., 1982. The dependence of char and carbon yield on lignocellulosic precursor composition. Carbon N. Y. 20, 87–94. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(82\)90412-2](https://doi.org/10.1016/0008-6223(82)90412-2)
- Mahmood, T., Ali, R., Naeem, A., Hamayun, M., Aslam, M., 2017. Potential of used Camellia sinensis leaves as precursor for activated carbon preparation by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; optimization using response surface methodology. Process Saf. Environ. Prot. 109, 548–563. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.04.024>



- Maia, A.A.D., de Morais, L.C., 2016. Paramètres cinétiques des déchets de poivrons rouges sous forme de biomasse en biocarburant solide. *Technol. des Bioressources* 204, 157–163. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.12.055>
- MAMERI, I., 2017. Etude d'adsorption du rouge congo sur charbon actif préparé à partir des noyaux de jujube. Université Akli Mohand Oulhadj – Bouira.
- Mandal, A., Bar, N., Das, S.K., 2020. Phenol removal from wastewater using low-cost natural bioadsorbent neem (*Azadirachta indica*) leaves: Adsorption study and MLR modeling. *Sustain. Chem. Pharm.* 17, 100308. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100308>
- Manoochehri, M., Khorsand, A., Hashemi, E., 2012. Role of modified activated carbon by  $H_3PO_4$  or  $K_2CO_3$  from natural adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions. *Carbon Lett.* 13, 115–120. <https://doi.org/10.5714/cl.2012.13.2.115>
- Mantell, C., 1951. Adsorption. second ed. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc;
- Market Analysis Report, A.C.M.S.& S., 2030. Activated Carbon Market Size, Share & Trends Analysis Report By Type (Powdered, Granular), By Application (Liquid Phase, Gas Phase) By End Use (Water Treatment, Air Purification), By Region, And Segment Forecasts, 2022 - 2030, Migrant Smuggling Data and Research. <https://doi.org/10.18356/e0636308-en>
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, 2006. "Activated Carbon (1st Ed.)" New York: Elsevier Science and Technology Books .
- Martínez De Yuso, A., Rubio, B., Izquierdo, M.T., 2014. Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons. *Fuel Process. Technol.* 119, 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.10.024>
- Masoumi, S., Dalai, A.K., 2020. Optimized production and characterization of highly porous activated carbon from algal-derived hydrochar. *J. Clean. Prod.* 263, 121427. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121427>
- Mbarki, F., Selmi, T., Kesraoui, A., Seffen, M., 2022. Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$  and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. *Ind. Crops Prod.* 178, 114546. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114546>
- Mermoud, Floriane, Salvador, Sylvain, Steene, Laurent Van De, Golfier, Fabrice, Mermoud, Floriane, Salvador, Sylvain, Steene, Laurent Van De, Golfier, Fabrice, Mermoud, F, Salvador, S, Steene, L Van De, Golfier, F, 2018. Influence of the pyrolysis heating rate on

the steam gasification rate of large wood char particles To cite this version : HAL Id : hal-01846926 Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles.

Miao, Q., Tang, Y., Xu, J., Liu, X., Xiao, L., Chen, Q., 2013. Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44, 458–465.

<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.12.006>

Misran, E., Bani, O., Situmeang, E.M., Purba, A.S., 2021. Banana stem based activated carbon as a low-cost adsorbent for methylene blue removal: Isotherm, kinetics, and reusability.

*Alexandria Eng. J.* <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.07.022>

Mohammed, M.A., Shitu, A., Ibrahim, A., 2014. Removal of Methylene Blue Using Low Cost Adsorbent: A Review. *Res. J. Chem. Sci.* 4, 91–102.

Mohan, D., Sarswat, A., Singh, V.K., Alexandre-Franco, M., Pittman, C.U., 2011. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water.

*Chem. Eng. J.* 172, 1111–1125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.06.054>

Mohd Din, A.T., Hameed, B.H., Ahmad, A.L., 2009. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *J. Hazard. Mater.* 161, 1522–1529.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.009>

Mohd Khorl, N.K.E., Hadibarata, T., Elshikh, M.S., Al-Ghamdi, A.A., Salmiati, Yusop, Z., 2018. Triclosan removal by adsorption using activated carbon derived from waste biomass: Isotherms and kinetic studies. *J. Chinese Chem. Soc.* 65, 951–959.

<https://doi.org/10.1002/jccs.201700427>

Montané, D., Torné-Fernández, V., Fierro, V., 2005. Activated carbons from lignin: Kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid. *Chem. Eng. J.* 106, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.11.001>

Moreno-Castilla, C., 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon N. Y.* 42, 83–94. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>

Morlay, C., Laidin, I., Chesneau, M., Joly, J.-P., 2006. Charbons actifs et traitement des eaux. *l'actualité Chim.* mars-avril, 95–99.

Mourão, P.A.M., Laginhas, C., Custódio, F., Nabais, J.M.V., Carrott, P.J.M., Carrott, M.M.L.R., 2011. Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors. *Fuel Process. Technol.* 92, 241–246.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.013>

- Mouzdahir, Y. El, Elmchaouri, A., Mahboub, R., Gil, A., 2010. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. *Desalination* 250, 335–338. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.052>
- Nabais, J.M.V., Laginhas, C., Carrott, M.M.L.R., Carrott, P.J.M., Amorós, J.E.C., Gisbert, A.V.N., 2013. Surface and porous characterisation of activated carbons made from a novel biomass precursor, the esparto grass. *Appl. Surf. Sci.* 265, 919–924. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.164>
- Naji, S.Z., Tye, C.T., 2022. A review of the synthesis of activated carbon for biodiesel production: Precursor, preparation, and modification. *Energy Convers. Manag.* X 13, 100152. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100152>
- Nakhjiri, M.T., Bagheri Marandi, G., Kurdtabar, M., 2021. Preparation of magnetic double network nanocomposite hydrogel for adsorption of phenol and p-nitrophenol from aqueous solution. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105039. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105039>
- Namasivayam, C., Kavitha, D., 2002. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste 54, 47–58.
- Narnaware, S.L., Panwar, N.L., 2022. Kinetic study on pyrolysis of mustard stalk using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol. Reports* 17, 100942. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100942>
- Ndong, M., Mar-diop, C., Samb, F., Ngom, E. hadji, Sock, O., 2009. L'adsorption du fluor par les os calcinés : Étude de la régénération en batch par l'hydroxyde de sodium après saturation. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 027, 1–7.
- Negara, D.N.K.P., Nindhia, T.G.T., Surata, I.W., Hidajat, F., Sucipta, M., 2020. Textural characteristics of activated carbons derived from tabah bamboo manufactured by using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation, in: *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd., pp. 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.030>
- Nemr, A. El, Aboughaly, R.M., Sikaily, A. El, Ragab, S., Masoud, M.S., Nemr, A. El, 2021. Utilization of Citrus aurantium peels for sustainable production of high surface area type I microporous nano activated carbons.
- Ngakan, D., Putra, K., Gde, T., Nindhia, T., Surata, I.W., 2020a. ScienceDirect Textural characteristics of activated carbons derived from tabah bamboo manufactured by using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation. *Mater. Today Proc.* 22, 148–155.

- <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.030>
- Ngakan, D., Putra, K., Gde, T., Nindhia, T., Surata, I.W., 2020b. ScienceDirect Textural characteristics of activated carbons derived from tabah bamboo manufactured by using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation, in: Materials Today: Proceedings. Elsevier Ltd., pp. 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.08.030>
- Njoku, V.O., Hameed, B.H., 2011. Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption. Chem. Eng. J. 173, 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.075>
- Nodehi, R., Shayesteh, H., Kelishami, A.R., 2020a. Enhanced adsorption of congo red using cationic surfactant functionalized zeolite particles. Microchem. J. 153, 104281. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104281>
- Nodehi, R., Shayesteh, H., Kelishami, A.R., 2020b. Enhanced adsorption of congo red using cationic surfactant functionalized zeolite particles. Microchem. J. 153, 104281. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104281>
- Noll, K.E., Gournaris, V., Hou, W.S., 1992. Adsorption theory in: Adsorption technology for air and water pollution control. Lewis Publ. Inc., USA.
- Nonviho, G., 2015. Valorisation chimique de la biomasse oléagineuse d'origine béninoise : *Lophira lanceolata* et *Carapa procera*.
- Nonviho, G., Paris, C., Muniglia, L., Sohounhloué, D., Brosse, N., 2015. *Lophira lanceolata* seed oil extraction method (ancestral or modern) modifies the properties of the oil. Ind. Crop. Prod. 67, 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.006>
- Nowicki, P., Pietrzak, R., Wachowska, H., 2008. Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons. Fuel 87, 2037–2040. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.008>
- Oberlin, A., 1984. Carbonization and graphitization. Carbon N. Y. 22, 521–541. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223\(84\)90086-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223(84)90086-1)
- Ochu, A., Sani, A., 2023. Comparative bio-energy potential of De-oiled coconut pulp and Coconut shell : Insights from physicochemical characterization , pyrolysis kinetics and thermodynamic studies. Fuel Process. Technol. 243, 107658. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107658>
- Odetoye, T.E., Bakar, M.S.A., Titiloye, J.O., 2019. Pyrolysis and Characterization of *Jatropha Curcas* Shell and Seed Coat. Niger. J. Technol. Dev. 16, 1–7.

- Ogungbenro, A.E., Quang, D. V., Al-Ali, K., Abu-Zahra, M.R.M., 2017. Activated Carbon from Date Seeds for CO<sub>2</sub> Capture Applications. *Energy Procedia* 114, 2313–2321. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1370>
- Ogungbenro, A. E., Quang, D. V., Al-Ali, K.A., Vega, L.F., Abu-Zahra, M.R.M., 2018. Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO<sub>2</sub> capture. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 4245–4252. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.030>
- Ogungbenro, Adetola E, Quang, D. V, Al-Ali, K.A., Vega, L.F., Abu-Zahra, M.R.M., 2018. Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO<sub>2</sub> capture. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 4245–4252. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.030>
- Oladimeji, T.E., Odunoye, B.O., Elehinafe, F.B., Obanla, R., Odunlami, A., 2021. Heliyon Production of activated carbon from sawdust and its efficiency in the treatment of sewage water. *Heliyon* 7, e05960. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e05960>
- Olorundare, O.F., Msagati, T.A.M., Krause, R.W.M., Okonkwo, J.O., Mamba, B.B., 2014. Activated carbon from lignocellulosic waste residues: Effect of activating agent on porosity characteristics and use as adsorbents for organic species. *Water. Air. Soil Pollut.* 225. <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1876-2>
- Olusegun, S.J., Mohallem, N.D.S., 2020. Comparative adsorption mechanism of doxycycline and Congo red using synthesized kaolinite supported CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles \*. *Environ. Pollut.* 260, 114019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114019>
- OMS, 2015. “2,4 milliards de personnes n’auront toujours pas accès à un assainissement amélioré en 2015”. [https://doi.org/http://www.who.int/mediacentre/news/notes/2013/sanitation\\_mdg\\_20130513/fr/](https://doi.org/http://www.who.int/mediacentre/news/notes/2013/sanitation_mdg_20130513/fr/) (juillet 2022)
- ONU-Eau, 2016. Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2016, 7th ed. Place de Fontenoy, 75352 Paris 07-SP.
- ONU, 2019. Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau 2019.
- Oumam, M., Abourriche, A., Mansouri, S., 2020. Comparison of chemical and physical activation processes at obtaining adsorbents from Moroccan oil shale 37, 139–157.
- Ouyang, J., Zhou, L., Liu, Z., Heng, J.Y.Y., Chen, W., 2020. Biomass-derived activated carbons for the removal of pharmaceutical micropollutants from wastewater: A review. *Sep. Purif. Technol.* 253, 117536. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117536>

- Özcan, A.S., Erdem, B., Özcan, A., 2005. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 266, 73–81.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.001>
- Özsin, G., Pütün, A.E., 2019. TGA/MS/FT-IR study for kinetic evaluation and evolved gas analysis of a biomass/PVC co-pyrolysis process. *Energy Convers. Manag.* 182, 143–153.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.060>
- PaperWise, 2023. PaperWise – wise with waste. Consulté, le 13 février 2023.
- Parthasarathy, P., Fernandez, A., Al-Ansari, T., Mackey, H.R., Rodriguez, R., McKay, G., 2021. Thermal degradation characteristics and gasification kinetics of camel manure using thermogravimetric analysis. *J. Environ. Manage.* 287, 112345.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112345>
- Patnukao, P., Pavasant, P., 2008. Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresour. Technol.* 99, 8540–8543.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.049>
- Pauletto, P.S., Lütke, S.F., Dotto, G.L., Salau, N.P.G., 2021. Adsorption mechanisms of single and simultaneous removal of pharmaceutical compounds onto activated carbon: Isotherm and thermodynamic modeling. *J. Mol. Liq.* 336, 116203.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116203>
- Peh, S.B., Farooq, S., Zhao, D., 2022. A metal-organic framework (MOF)-based temperature swing adsorption cycle for postcombustion CO<sub>2</sub> capture from wet flue gas. *Chem. Eng. Sci.* 250, 117399. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117399>
- Perrin, A., Celzard, A., Albinia, A., Jasienko-Halat, M., Marêché, J.F., Furdin, G., 2005. NaOH activation of anthracites: Effect of hydroxide content on pore textures and methane storage ability. *Microporous Mesoporous Mater.* 81, 31–40.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.01.015>
- Pohndorf, R.S., Cadaval, T.R.S., Pinto, L.A.A., 2016. Kinetics and thermodynamics adsorption of carotenoids and chlorophylls in rice bran oil bleaching. *J. Food Eng.* 185, 9–16.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.03.028>
- Polshina, A.E., Puziy, A.M., Polshin, E.V., Faragher, Mikhalovsky, R.G.A., Mossbauer, S.V.A., 1996. Study of iron adsorption on active carbons. *Fundamentals of adsorption*. LeVan, M.D. (ed.), Kluwer Acad. Publ. Boston, MA, 741–748.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S., 2008. Activated carbon from jackfruit peel

- waste by  $H_3PO_4$  chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chem. Eng. J.* 140, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032>
- Priyadarshini, B., Patra, T., Sahoo, T.R., 2021. An efficient and comparative adsorption of Congo red and Trypan blue dyes on MgO nanoparticles : Kinetics , thermodynamics and isotherm studies. *J. Magnes. Alloy.* 9, 478–488.  
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.09.004>
- Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., Tascón, J.M.D., 2005. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon N. Y.* 43, 2857–2868. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.014>
- Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martí, A., Tasco, J.M.D., Castro-mun, A., Sua, F., 2007. Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material 45, 1941–1950. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.06.014>
- Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martinez-Alonso, A., Suarez-Garcia, F., Tascon, J.M.D., 2003. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III . Carbons prepared in air Related papers. *Carbon N. Y.* 41, 1181–1191.
- Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martinez-Alonso, A., Suarez-Garcia, F., Tascon, J.M.D., 2002a. Synthetic carbons activated with phosphoric acid I . Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon N. Y.* 40, 1493–1505.
- Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Martinez-Alonso, A., Suarez-Garcia, F., Tascon, J.M.D., 2002b. Characterization of synthetic carbons activated with phosphoric acid. *Appl. Surf. Sci.* 200, 196–202.
- Qasem, S.M., Haimour, N.M., Sayed, S.A., Akash, B.A., 2004. Salt-catalyzed activation of olive-seed waste residue using fluidized-bed reactor. *Energy Sources* 26, 751–760. <https://doi.org/10.1080/00908310490445580>
- Qu, W., Yuan, T., Yin, G., Xu, S., Zhang, Q., Su, H., 2019. Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption. *Fuel* 249, 45–53.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.058>
- Qureshi, K., Bhatti, I., Kazi, R., Ansari, A.K., 2008. Physical and Chemical Analysis of Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse and Use for Sugar Decolorisation. *Int. J. Chem. Biol. Eng.* 1, 144–148.
- Radenahmad, N., Tasfiah, A., Saghir, M., Taweekun, J., Saifullah, M., Bakar, A., Reza, S., Kalam, A., 2020. A review on biomass derived syngas for SOFC based combined heat and power



- application. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 119, 109560.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109560>
- Radovic, R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2000. Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions. In: Radovic LR, editor. New York, USA: Marcel Dekker. *Chem. Phys. carbon* 27, 227–405.
- Rahim, F., Abdullah, S.R.S., Hasan, H.A., Kurniawan, S.B., Mamat, A., Yusof, K.A., Ambak, K.I., 2022. A feasibility study for the treatment of 1,2-dichloroethane-contaminated groundwater using reedbed system and assessment of its natural attenuation. *Sci. Total Environ.* 814, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152799>
- Rammohan, D., Kishore, N., Uppaluri, R.V.S., 2022. Reaction kinetics and thermodynamic analysis of non-isothermal co-pyrolysis of Delonix regia and tube waste. *Bioresour. Technol. Reports* 18, 101032. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101032>
- Rao, R., Huang, Y., Ling, Q., Hu, C., Dong, X., Xiang, J., Zhou, Q., Fang, S., Hu, Y., Zhang, Y., Tang, Q., 2023. A facile pyrolysis synthesis of Ni doped Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CeO<sub>2</sub>/CN composites for adsorption removal of Congo red: Activation of carbon nitride structure. *Sep. Purif. Technol.* 305, 122505. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122505>
- Rashidi, N.A., Yusup, S., 2017a. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. *Chem. Eng. J.* 314, 277–290.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.059>
- Rashidi, N.A., Yusup, S., 2017b. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. *Chem. Eng. J.* 314, 277–290.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.059>
- Ravikovitch, P.I., Neimark, A. V., 2001. Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 187–188, 11–21. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00614-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00614-8)
- Ray, U., Zhu, S., Pang, Z., Li, T., 2020. Mechanics Design in Cellulose-Enabled High-Performance Functional Materials. *Adv. Mater.* 2002504, 1–22.  
<https://doi.org/10.1002/adma.202002504>
- Reddy, K.S.K., Al Shoaibi, A., Srinivasakannan, C., 2012. A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation from date palm pits. *New Carbon Mater.* 27, 344–351. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(12\)60020-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(12)60020-1)



- Redlich, O., Peterson, D.L., 1959. A Useful Adsorption Isotherm. *J. Phys. Chem.* 63, 102.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/j150576a611>
- Reza, M.S., Yun, C.S., Afroze, S., Radenahmad, N., Bakar, M.S.A., Saidur, R., Taweekun, J., Azad, A.K., 2020. Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review. *Arab J. Basic Appl. Sci.* 27, 208–238.  
<https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1766799>
- Ritchie, A.G., 1977. Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* 73, . 1650-1653.
- Rodriguez-reinoso, F., Rodriguez-reinoso, F., Ahmadpour, A., 2001. Preparation of activated carbon cloth from viscous rayon . Part IV . Chemical activation Related papers. *Carbon N. Y.* 39, 389–398.
- Roosbeh Hoseinzadeh Hesas, Arash Arami-Niya, Wan Mohd Ashri Wan Daud, J.N.S., 2013. Preparation and characterization of activated carbon for separation of CO<sub>2</sub>. *BioResources* 8, 2950–2966.
- Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K., 1994. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.* 66, 1739–1758. [https://doi.org/10.1016/S0022-460X\(03\)00515-7](https://doi.org/10.1016/S0022-460X(03)00515-7)
- Rudzinski, W., Plazinski, W., 2007. Theoretical description of the kinetics of solute adsorption at heterogeneous solid/solution interfaces. On the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetics models. *Appl. Surf. Sci.* 253, 5827–5840.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.038>
- Rudzinski, W., Plazinski, W., 2006. Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. *J. Phys. Chem.* 110, 16514–16525.
- Ruthven, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes. New. York John Wiley Sons.
- Saha, P., Das Mishra, R., Husk, R., 2012. Adsorption of safranin onto chemically modified rice husk in a upward flow packed bed reactor : artificial neural network modeling. *Biotechnol. Adv.* 44, 7579–7583.
- Sahu, J.N., Acharya, J., Meikap, B.C., 2010. Optimization of production conditions for activated

- carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology. *Bioresour. Technol.* 101, 1974–1982. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.031>
- Sahu, J.N., Karri, R.R., Jayakumar, N.S., 2021. Improvement in phenol adsorption capacity on eco-friendly biosorbent derived from waste Palm-oil shells using optimized parametric modelling of isotherms and kinetics by differential evolution. *Ind. Crops Prod.* 164, 113333. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113333>
- Saka, C., 2012. BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 95, 21–24. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.020>
- Sakhiya, A.K., Baghel, P., Anand, A., Vijay, V.K., Kaushal, P., 2021. A comparative study of physical and chemical activation of rice straw derived biochar to enhance Zn<sup>2+</sup> adsorption. *Bioresour. Technol. Reports* 15, 100774. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100774>
- Saleh, T.A., Adio, S.O., Asif, M., Dafalla, H., 2018. Statistical analysis of phenols adsorption on diethylenetriamine-modified activated carbon. *J. Clean. Prod.* 182, 960–968. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.242>
- Salleh, M.A.M., Mahmoud, D.K., Karim, W.A.W.A., Idris, A., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination* 280, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>
- Sancey, B., Trunfio, G., Charles, J., Minary, J.F., Gavaille, S., Badot, P.M., Crini, G., 2011. Heavy metal removal from industrial effluents by sorption on cross-linked starch: Chemical study and impact on water toxicity. *J. Environ. Manage.* 92, 765–772. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.033>
- Sanchez-Silva, L., López-González, D., Villaseñor, J., Sánchez, P., Valverde, J.L., 2012. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. *Bioresour. Technol.* 109, 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.001>
- Santoso, E., Ediati, R., Kusumawati, Y., Bahruji, H., Sulistiono, D.O., Prasetyoko, D., 2020. Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. *Mater. Today Chem.* 16, 100233. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100233>
- Senthil Kumar, P., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P.,

- Sivanesan, S., 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination* 261, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.05.032>
- Seo, Y., Hwang, Y., 2021. Prussian blue immobilized on covalent organic polymer-grafted granular activated carbon for cesium adsorption from water. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105950. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105950>
- Şeyma Seyrek, E., Yalçın, E., Yılmaz, M., Vural Kök, B., Arslanoğlu, H., 2020. Effect of activated carbon obtained from vinasse and marc on the rheological and mechanical characteristics of the bitumen binders and hot mix asphalts. *Constr. Build. Mater.* 240. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117921>
- Shaban, M., Sayed, M.I., Shahien, M.G., Abukhadra, M.R., 2018. Adsorption behavior of inorganic- and organic-modified kaolinite for Congo red dye from water, kinetic modeling, and equilibrium studies. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4719-6>
- Shafizadeh, F., Chin, P.P.S., 1977. Wood technology: chemical aspect. In: Goldstein, I.S., (Ed.). ACS Symp. Series 43.
- Shah, Z.U., Parveen, S., 2021. Pesticides pollution and risk assessment of river Ganga: A review. *Heliyon* 7, e07726. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07726>
- Sharma, G., Naushad, M., 2020. Adsorptive removal of noxious cadmium ions from aqueous medium using activated carbon/zirconium oxide composite: Isotherm and kinetic modelling. *J. Mol. Liq.* 310, 113025. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113025>
- Shen, Y., Zhou, Y., Fu, Y., Zhang, N., 2020. Activated carbons synthesized from unaltered and pelletized biomass wastes for bio-tar adsorption in different phases. *Renew. Energy* 146, 1700–1709. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.167>
- Shimin Kang, Shaohui Jiang, Zhezhe Peng, Yue Lu, Jianfeng Guo, Jianwen Li, W.Z.& X.L., 2018. Valorization of humins by phosphoric acid activation for activated carbon production. *Biomass Convers. Biorefinery* 8, 889–897. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s13399-018-0329-3>
- Shrestha, D., Nyachhyon, A.R., 2021. The effects of different activating agents on the physical and electrochemical properties of activated carbon electrodes fabricated from wood-dust of *Shorea robusta*. *Heliyon* 7, e07917. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07917>

- Silva, M.C., Spessato, L., Silva, T.L., Lopes, G.K.P., Zanella, H.G., Yokoyama, J.T.C., Cazetta, A.L., Almeida, V.C., 2021. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated carbon fibers of high surface area from banana tree pseudo-stem fibers: Adsorption studies of methylene blue dye in batch and fixed bed systems. *J. Mol. Liq.* 324. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114771>
- Singh, R., Naik, D. V., Dutta, R.K., Kanaujia, P.K., 2020. Biochars for the removal of naphthenic acids from water: A prospective approach towards remediation of petroleum refinery wastewater. *J. Clean. Prod.* 266, 121986. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121986>
- Singh, S., Sidhu, G.K., Singh, H., 2019. Removal of methylene blue dye using activated carbon prepared from biowaste precursor. *Indian Chem. Eng.* 61, 28–39. <https://doi.org/10.1080/00194506.2017.1408431>
- Sobkowski, J., Czerwiński, A., 1974. Kinetics of carbon dioxide adsorption on a platinum electrode. *J. Electroanal. Chem.* 55, 391–397. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80433-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80433-X)
- Sogbochi, E., Balogoun, C.K., Dossa, C.P.A., Sohounhloue, D.C.K., 2017. Evaluation of Adsorption Capacity of Methylene Blue in Aqueous Medium by Two Adsorbents: The Raw Hull of *Lophira lanceolata* and Its Activated Carbon. *Am. J. Phys. Chem.* 6, 76–87. <https://doi.org/10.11648/j.ajpc.20170605.11>
- Soltani, M., Zabihi, M., 2020. ScienceDirect Hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride using the nano-bimetallic catalysts supported on the core-shell magnetic nanocomposite of activated carbon. *Int. J. Hydrogen Energy* 45, 12331–12346. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.203>
- Somsesta, N., Sricharoenchaikul, V., Aht-Ong, D., 2020. Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies. *Mater. Chem. Phys.* 240, 122221. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122221>
- Son, Y., Park, S., 2020. Preparation and characterization of mesoporous activated carbons from nonporous hard carbon via enhanced steam activation strategy. *Mater. Chem. Phys.* 242, 122454. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122454>
- Speyer, L., 2016. Élaboration de mousses de graphène par voie solvothermale et modification de leurs propriétés physico-chimiques. UNIVERSITÉ DE LORRAINE. [https://doi.org/file:///C:/Users/elies/Downloads/DDOC\\_T\\_2016\\_0120\\_SPEYER.pdf](https://doi.org/file:///C:/Users/elies/Downloads/DDOC_T_2016_0120_SPEYER.pdf)
- Stoeckli, H.F., 1990. Microporous carbons and their characterization: the present state of the art. *Carbon N. Y.* 28, 1–6.

- Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, W., Hindarso, H., Ismadji, S., 2006. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation 97, 734–739. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.029>
- Sullivan, M.G., Schnyder, B., Bärtsch, M., Alliata, D., Barbero, C., Imhof, R., Kötz, R., 2000. Electrochemically Modified Glassy Carbon for Capacitor Electrodes Characterization of Thick Anodic Layers by Cyclic Voltammetry, Differential Electrochemical Mass Spectrometry, Spectroscopic Ellipsometry, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, FTIR, and AFM. *J. Electrochem. Soc.* 147, 2636. <https://doi.org/10.1149/1.1393582>
- Sun, A.W., Paul, Y., 2011. Preparation of activated carbons with large specific surface areas from biomass corncob and their adsorption equilibrium for methane, carbon dioxide, nitrogen, and hydrogen. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50(), 9286–9294.
- Sun, J., Liu, X., Zhang, F., Zhou, J., Wu, J., Alsaedi, A., Hayat, T., Li, J., 2019. Insight into the mechanism of adsorption of phenol and resorcinol on activated carbons with different oxidation degrees. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 563, 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.11.042>
- Sun, X., Zhu, Z., Zaman, F., Huang, Y., Guan, Y., 2021. Detection and kinetic simulation of animal hair/wool wastes pyrolysis toward high-efficiency and sustainable management. *Waste Manag.* 131, 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.06.018>
- Sun, Y., Zhang, J.-P., Yang, G., Li, Z.-H., 2007. Effect of Hydrothermal Carbonization Reaction Parameters on. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 26, 676–680. <https://doi.org/10.1002/ep>
- Sun, Y.L., Zhang, Q., Anastasio, C., Sun, J., 2010. Insights into secondary organic aerosol formed via aqueous-phase reactions of phenolic compounds based on high resolution mass spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 4809–4822. <https://doi.org/10.5194/acp-10-4809-2010>
- Supiyeva, Z., Avchukir, K., Pavlenko, V., Yeleuov, M., Taurbekov, A., Smagulova, G., 2019. *Materials Today : Proceedings* The investigation of electroreduction of AuCl<sub>4</sub> in the case of gold electrosorption using activated carbon. *Mater. Today Proc.* 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.013>
- Supong, A., Bhomick, P.C., Karmaker, R., Ezung, S.L., Jamir, L., Sinha, U.B., Sinha, D., 2020. Experimental and theoretical insight into the adsorption of phenol and 2,4-dinitrophenol onto *Tithonia diversifolia* activated carbon. *Appl. Surf. Sci.* 529, 147046. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147046>

- Suprianto, T., Winarto, Wijayanti, W., Wardana, I.N.G., 2021. Synergistic effect of curcumin and activated carbon catalyst enhancing hydrogen production from biomass pyrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy* 46, 7147–7164. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.211>
- Swan, N.B., Zaini, M.A.A., 2019. Adsorption of Malachite Green and Congo Red Dyes from Water: Recent Progress and Future Outlook. *Ecol. Chem. Eng. S* 26, 119–132. <https://doi.org/10.1515/eces-2019-0009>
- Tadda, M.A., Ahsan, A., Shitu, A., Elsergany, M., Arunkumar, T., Jose, B., Razzaque, M.A., Daud, N.N.N., 2016. A Review On Activated Carbon: Process, Application And Prospects. *J. Adv. Civ. Eng. Pract. Res.* 2, 7–13.
- Taha, A.A., Shreadah, M.A., Ahmed, A.M., Heiba, H.F., 2016. Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) onto Egyptian Na-activated bentonite; Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 1166–1180. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.025>
- Tang, J., Zhang, Y., Liu, Y., Li, Y., Hu, H., 2020. Separation and Purification Technology Efficient ion-enhanced adsorption of congo red on polyacrolein from aqueous solution : Experiments , characterization and mechanism studies. *Sep. Purif. Technol.* 252, 117445. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117445>
- Tempkin, M., Pyzhev, V., 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys. Chim. USSR* 12, 327.
- Tharaneedhar, V., Kumar, P.S., Saravanan, A., Ravikumar, C., Jaikumar, V., 2017. Prediction and interpretation of adsorption parameters for the sequestration of methylene blue dye from aqueous solution using microwave assisted corncob activated carbon. *Elsevier Sustain. Mater. Technol.* 11, 1–11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.11.001>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 87, 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tiegam, R.F.T., Tchuifon Tchuifon, D.R., Santagata, R., Kouteu Nanssou, P.A., Anagho, S.G., Ionel, I., Ulgiati, S., 2021. Production of activated carbon from cocoa pods: Investigating benefits and environmental impacts through analytical chemistry techniques and life cycle assessment. *J. Clean. Prod.* 288. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125464>

- Tien, C., 1994. Adsorption calculations and modeling. Boston: Butterworth-Heinemann.
- Toles, C.A., Marshall, W.E., Johns, M.M., 1999. Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons. *Carbon N. Y.* 37, 1207–1214. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00315-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00315-7)
- Torres-Mayanga, P.C., Azambuja, S.P.H., Tyufekchiev, M., Tompsett, G.A., Timko, M.T., Goldbeck, R., Rostagno, M.A., Forster-Carneiro, T., 2019. Subcritical water hydrolysis of brewer's spent grains: Selective production of hemicellulosic sugars (C-5 sugars). *J. Supercrit. Fluids* 145, 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.11.019>
- Toth, J., 1961. State equations of the solid–gas interface layers. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung* 69, 311–328.
- Tounsadi, H., Khalidi, A., Machrouhi, A., Farnane, M., Elmoubarki, R., Elhalil, A., Sadiq, M., Barka, N., 2016. Highly efficient activated carbon from *Glebionis coronaria* L. biomass: Optimization of preparation conditions and heavy metals removal using experimental design approach. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 4549–4564. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.020>
- Tracy, D.K., Wood, D.M., Baumeister, D., 2017. Novel psychoactive substances: Types, mechanisms of action, and effects. *BMJ* 356. <https://doi.org/10.1136/bmj.i6848>
- Tran, T.H., Le, H.H., Pham, T.H., Nguyen, D.T., La, D.D., Chang, S.W., Lee, S.M., Chung, W.J., Nguyen, D.D., 2021. Comparative study on methylene blue adsorption behavior of coffee husk-derived activated carbon materials prepared using hydrothermal and soaking methods. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105362. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105362>
- Tripathi, N.K., Singh, V. V., Sathe, M., Thakare, V.B., Singh, B., 2018. Activated carbon fabric: An adsorbent material for chemical protective clothing. *Def. Sci. J.* 68, 83–90. <https://doi.org/10.14429/dsj.68.11734>
- Tsamba, A.J., Yang, W., Blasiak, W., 2006. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells 87, 523–530. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.12.002>
- Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagöz, S., 2009. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Appl. Surf. Sci.* 255, 8890–8896. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.080>
- Verla, A., Horsfall (Jnr), M., Verla, E., Spiff, A., Ekpete, OA, 2012. Preparation and Characterization of Activated Carbon from fluted PUMPKIN (*TELFAIRIA OCCIDENTALIS*



- HOOK.F) seed shell. Asian ,. J. Nat. Appl. Sci. 1, 39–50.
- Vernersson, T., Bonelli, P.R., Cerrella, E.G., Cukierman, A.L., 2002. Arundo donax cane as a precursor for activated carbons preparation by phosphoric acid activation. Bioresour. Technol. 83, 95–104. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00205-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00205-X)
- Villegas, L.G.C., Mashhadi, N., Chen, M., Mukherjee, D., Taylor, K.E., Biswas, N., 2016. A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater. Curr. Pollut. Reports 2, 157–167. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0035-3>
- Vottero, E., Carosso, M., Jiménez-Ruiz, M., Pellegrini, R., Groppo, E., Piovano, A., 2020. How do the graphenic domains terminate in activated carbons and carbon-supported metal catalysts? Carbon N. Y. 169, 357–369. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.033>
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., Luo, Z., 2017. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. Prog. Energy Combust. Sci. 62, 33–86. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>
- Wang, S., Zhu, Z.H., 2007. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. Dye. Pigment. 75, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.06.005>
- Wang, W., Lemaire, R., Bensakhria, A., Luart, D., 2022. Review on the catalytic effects of alkali and alkaline earth metals (AAEMs) including sodium, potassium, calcium and magnesium on the pyrolysis of lignocellulosic biomass and on the co-pyrolysis of coal with biomass. J. Anal. Appl. Pyrolysis 163, 105479. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105479>
- Wang, Y., Wang, S. ling, Xie, T., Cao, J., 2020. Activated carbon derived from waste tangerine seed for the high-performance adsorption of carbamate pesticides from water and plant. Bioresour. Technol. 316, 123929. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123929>
- Wang, Z., Lee, Y.H., Kim, S.W., Seo, J.Y., Lee, S.Y., Nyholm, L., 2020. Why Cellulose-Based Electrochemical Energy Storage Devices? Adv. Mater. 2000892, 1–18. <https://doi.org/10.1002/adma.202000892>
- Wartelle, L. H., Marshall, W.E., 2000. “Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents”. Adv. Environ. Res. 4, 1–7.
- Wato, T., Amare, M., 2020. The Agricultural Water Pollution and Its Minimization Strategies – A Review. J. Resour. Dev. Manag. 64, 10–22. <https://doi.org/10.7176/jrdm/64-02>
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. J. Sanit. Eng. Div. 89, 31–39.
- Weber, W.J., Smith, J.M., 1987. Simulation and Design models for adsorption processes,



- Environment. Sci. Technol. 21, 1040–1050.
- Wen-yue, L.I., Shi-yong, W.U., You-qing, W.U., Sheng, H., Jin-sheng, G.A.O., 2019. Pore structure characterization of coconut shell char with narrow microporosity. J. Fuel Chem. Technol. 47, 297–305. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(19\)30014-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(19)30014-3)
- White, J.E., Catallo, W.J., Legendre, B.L., 2011. Biomass pyrolysis kinetics : A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. J. Anal. Appl. Pyrolysis 91, 1–33. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>
- Wilson, L., Yang, W., Blasiak, W., John, G.R., Mhilu, C.F., 2011. Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. Energy Convers. Manag. 52, 191–198. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.058>
- Wong, S., Ngadi, N., Inuwa, I.M., Hassan, O., 2018. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. J. Clean. Prod. 175, 361–375. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.059>
- Worou, A.R., Toussaint Olou, L., Gaudence Julien, D., 2020. Estimation de la biomasse aérienne et du carbone des arbres de *Lophira lanceolata* dans la forêt classée de l’Ouémé supérieur au Bénin. Afrique Sci. 14(5) 16, 17–31.
- Wu, C., Alawender, W.P., Fan, L.T., 1997. Chemical agents for production of activated carbons from extrusion cooked grain products. In: Proceedings of Carbon’97, Extended Abstracts and Program, vol. II, Carbonization/Industrial/Carbon Growth/Fibers. Carbon’97, 23rd Biennial Conference on Carbon 116–117.
- Xie, B., Qin, J., Wang, S., Li, X., Sun, H., Chen, W., 2020. Adsorption of Phenol on Commercial Activated Carbons: Modelling and Interpretation. Int. J. Environ. Res. Public Health 17. <https://doi.org/10.3390/ijerph17030789>
- Xie, J., Yamaguchi, T., Oh, J., 2021. Journal of Solid State Chemistry Synthesis of a mesoporous Mg – Al – mixed metal oxide with P123 template for effective removal of Congo red via aggregation-driven adsorption. J. Solid State Chem. 293, 121758. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121758>
- Xu, C., Yu, G., Yuan, J., Strømme, M., Hedin, N., 2020. Microporous organic polymers as CO<sub>2</sub> adsorbents: advances and challenges. Mater. Today Adv. 6. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100052>
- Yadav, S., Asthana, A., Singh, A.K., Chakraborty, R., Vidya, S.S., Susan, M.A.B.H., Carabineiro, S.A.C., 2021. Adsorption of cationic dyes, drugs and metal from aqueous solutions using

- a polymer composite of magnetic/ $\beta$ -cyclodextrin/activated charcoal/Na alginate: Isotherm, kinetics and regeneration studies. *J. Hazard. Mater.* 409.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124840>
- Yahya, M.A., Mansor, M.H., Zolkarnaini, W.A.A.W., Rusli, N.S., Aminuddin, A., Mohamad, K., Sabhan, F.A.M., Atik, A.A.A., Ozair, L.N., 2018. A brief review on activated carbon derived from agriculture by-product. *AIP Conf. Proc.* 1972. <https://doi.org/10.1063/1.5041244>
- Yan, X., Li, Y., Hu, X., Feng, R., Zhou, M., Han, D., 2021. Enhanced adsorption of phenol from aqueous solution by carbonized trace ZIF-8-decorated activated carbon pellets. *Chinese J. Chem. Eng.* 33, 279–285. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.06.027>
- Yan, X., Li, Y., Hu, X., Feng, R., Zhou, M., Han, D., 2020. Enhanced adsorption of phenol from aqueous solution by carbonized trace ZIF-8-decorated activated carbon pellets. *Chinese J. Chem. Eng.* 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.06.027>
- Yang, C., Florent, M., Falco, G. De, Fan, H., Bandosz, T.J., 2020. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> / activated carbon as a regenerable adsorbent for catalytic removal of H<sub>2</sub>S from air at room temperature. *Chem. Eng. J.* 394, 124906. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124906>
- Yang, H., Luo, B., Zhang, Y., Zhou, B., Manzoor Ahmed, S., Liu, H., Liu, X., He, Y., Xia, S., 2020. Study of Humic Acid Adsorption Character on Natural Maifan Stone: Characterization, Kinetics, Adsorption Isotherm, and Thermodynamics. *ACS Omega* 5, 7683–7692. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00622>
- Ye, J.S., Liu, X., Cui, H.F., Zhang, W. De, Sheu, F.S., Lim, T.M., 2005. Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors. *Electrochem. commun.* 7, 249–255.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.01.008>
- Yunus, Z.M., Al-Gheethi, A., Othman, N., Hamdan, R., Ruslan, N.N., 2020. Removal of heavy metals from mining effluents in tile and electroplating industries using honeydew peel activated carbon: A microstructure and techno-economic analysis. *J. Clean. Prod.* 251. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119738>
- Yusufu, M.I., Ariahu, C.C., Igbabul, B., 2012. Production and characterization of activated carbon from selected local raw materials. *African J. Pure Appl. Chem.* 6, 123–131. <https://doi.org/10.5897/ajpac12.022>
- Zaini, M.A.A., Zhi, L.L., Hui, T.S., Amano, Y., Machida, M., 2020. Effects of physical activation on pore textures and heavy metals removal of fiber-based activated carbons. *Mater.*

- Today Proc. 3–7. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.815>
- Zekkaoui, C., Berrama, T., Kadmi, Y., Souames, S., Dadou, S., Beriber, A., 2021. Insights into the efficient elimination of veterinary drug from water by adsorption on activated carbon: optimization study. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s13762-020-03105-0>
- Zeldowitsch, J., 1934. Adsorption site energy distribution. *Acta Phys. Chim* 1, 961973.
- Zhai, S., Chen, R., Liu, J., Xu, J., Jiang, H., 2021. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers N-doped magnetic carbon aerogel for the efficient adsorption of Congo red 120. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.03.002>
- Zhang, C., Bao, J., Gao, W., Lu, H., 2021. Facile electrochemical oxidation of activated carbon at low voltage for supercapacitors. *Mater. Lett.* 298, 129976.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129976>
- Zhang, D., Huo, P., Liu, W., 2016. Behavior of phenol adsorption on thermal modified activated carbon. *Chinese J. Chem. Eng.* 24, 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.11.022>
- Zhang, D., Lin, X., Zhang, Q., Ren, X., Yu, W., Cai, H., 2020. Catalytic pyrolysis of wood-plastic composite waste over activated carbon catalyst for aromatics production: Effect of preparation process of activated carbon. *Energy* 212, 118983.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118983>
- Zhang, Z., Moghaddam, L., O'Hara, I.M., Doherty, W.O.S., 2011. Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. *Chem. Eng. J.* 178, 122–128.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.024>
- ZheZhang, Xu, L., Liu, Y., Feng, R., Zou, T., Zhang, Y., Kang, Y., Zhou, P., 2021. Efficient removal of methylene blue using the mesoporous activated carbon obtained from mangosteen peel wastes: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Microporous Mesoporous Mater.* 315. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110904>
- Zhong, Z., Yang, Q., Li, X., Luo, K., Liu, Y., Zeng, G., 2012. Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. *Ind. Crop. Prod.* 37, 178–185.  
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.015>
- Zhou, X., Li, W., Mabon, R., Broadbelt, L.J., 2018. *Environmental. Energy Environ. Sci.* 11, 1240–1260. <https://doi.org/10.1039/C7EE03208K>
- Zoto, C.A., Molinaro, A., Ogilvie-Battersby, J.D., Anderson, E.E., Pomerantz, N.L., Truong, Q.T.,

Orbey, N., 2021. Production and characterization of super activated carbon poly(vinyl alcohol) microcapsules. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 623, 126770. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126770>

Zoulalian, A., Grioui, N., Halouani, K., Halouani, F., 2005. Heat and mass transfer modelling during wood carbonization, in: 14th European Biomass Conference. pp. 22–24.

# Résumé

Les matériaux carbonés occupent une position centrale dans les défis technologiques et environnementaux contemporains, parmi lesquels les charbons actifs se distinguent particulièrement. Leur attrait croissant repose sur leur surface spécifique très importante et leur porosité remarquable, conjuguées à leur fabrication à partir de matières premières d'origine renouvelable. Ces propriétés font des charbons actifs des ressources de plus en plus prisées. Ce manuscrit s'intéresse à l'élaboration de ces matériaux par la pyrolyse et l'activation de coques de *Lophira lanceolata* imprégnées à l'acide orthophosphorique pour le traitement des eaux. Les molécules modèles ciblées sont le bleu de méthylène, le phénol et le rouge Congo. L'étude du procédé d'élaboration, de la caractérisation et de l'application en milieu aqueux des charbons actifs ont été menées à l'aide de techniques complémentaires et multi-échelles. Les conditions d'obtention des charbons actifs de haute performance ont été déterminées, et ont permis la production de charbons actifs possédant une grande surface spécifique et de porosité très développée. Ainsi les performances des matériaux adsorbants élaborés sont favorisées par l'augmentation du taux d'acide orthophosphorique, qui conduit à des matériaux mésoporeux ( $V_{\text{mésoporeux}} > 60\%$ ) avec des surfaces allant jusqu'à  $2139 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les analyses thermogravimétriques ont permis de montrer une teneur en cendres faible (inférieure à 4%) et un taux de carbone fixe élevé, supérieur à 70 %. L'étude de la chimie de surface des charbons actifs a permis de noter que les fonctions de surface sont acides avec des  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  inférieurs à 4. L'analyse spectroscopique Infrarouge à Transformée de Fourier ainsi que le couplage de l'analyse thermogravimétrique sous hélium et la spectrométrie de masse ont révélé la présence des fonctions chimiques de surface telles que les carbonyles, la quinone l'acide carboxylique, la lactone et le phénol. Les matériaux adsorbants se sont révélés favorables à l'élimination efficace du bleu de méthylène, du phénol et un peu moins du rouge de Congo en solution aqueuse. Ainsi, la méthode de gestion de déchets et de traitement de pollution proposée est bien préférable et compétitive économiquement pour la production d'adsorbants de haute qualité à partir de la biomasse lignocellulosique qui donne une plus-value aux agroressources.

**Mots clés** : Environnement, eau, biomasse, charbon actif, adsorption, polluant, bleu de méthylène, phénol, rouge Congo

# Abstract

Carbonaceous materials occupy a central position contemporary technological and environmental challenges, and activated carbons in particular stand out. Their growing appeal is based on their very large specific surface area and remarkable porosity, combined with the fact that they are manufactured from raw materials of renewable origin. These properties make activated carbons an increasingly sought-after resource. The conditions for obtaining high-performance activated carbons have been determined, leading to the production of activated carbons with a large specific surface area and highly developed porosity. The performance of the adsorbent materials produced is enhanced by increasing the level of orthophosphoric acid, leading to mesoporous materials ( $V_{\text{meso}} > 60\%$ ) with surface areas of up to  $2139 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Thermogravimetric analyses showed a low ash content (less than 4 %) and a high fixed carbon content of over 70 %. A study of the surface chemistry of the activated carbons showed that the surface functions are acidic, with  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  below 4. Fourier Transform Infrared spectroscopic analysis and coupled thermogravimetric analysis under helium and mass spectrometry revealed the presence of surface chemical functions such as carbonyls, quinones, carboxylic acids, lactones, and phenols. The adsorbent materials proved favourable for the effective elimination of methylene blue, phenol and, slightly weak, Congo red in aqueous solution. Thus, the proposed waste management and pollution treatment method is much preferable and economically competitive to produce high-quality adsorbents from lignocellulosic biomass, which adds value to agricultural resources.

**Key words:** Environment, water, biomass, activated carbon, adsorption, pollutant, methylene blue, phenol, Congo red