

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

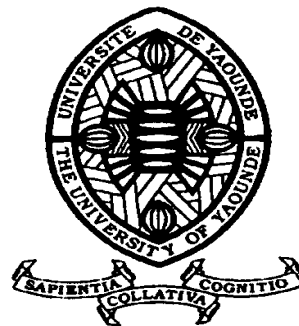
Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

INORGANIQUE



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC

CHEMISTRY

APPLIED PHYSICAL AND

ANALYTICAL CHEMISTRY

LABORATORY

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE

ET ANALYTIQUE APPLIQUEE

**Synthèse et caractérisation des Charbons Actifs
Ferromagnétiques à partir des épluchures de manioc
(manihot dulcis) : Application à l'adsorption du Bleu de
Méthylène en solution aqueuse**

THESE

Présentée et soutenue en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat
/Ph.D en Chimie Inorganique

Par : NDONGO KOUNOU Gervais
Master en Chimie Inorganique

Sous la direction de
KETCHA Joseph MBADCAM
Professeur

Année Académique : 2021



ATTESTATION DE CORRECTION DE THESE

Nous soussigné AGWARA ONDOH Moise (Professeur, président), KETCHA Joseph MBADCAM (Professeur, rapporteur), LAMINSI Samuel (Professeur, examinateur), EMADACK Alphonse (Maître de Conférences, examinateur), ABDOUL NTIECHE RAHMAN (Maître de Conférences, examinateur), certifions que cette thèse de Doctorat PhD défendue le 31 mars 2021 au nouveau bloc pédagogique, salle S01/02 de la faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I par NDONGO KOUNOU Gervais sur le thème 'Synthèse et caractérisation des Charbons Actifs Ferromagnétiques à partir des épiluchures de manioc (*manihot dulcis*): Application à l'adsorption du Bleu de Méthylène en solution aqueuse.', pour l'obtention d'un PhD en Chimie Inorganique, a été corrigée conformément aux recommandations du jury de la défense.

En foi de quoi, cette attestation est publiée

Yaoundé, le 09 AVR 2021

Président



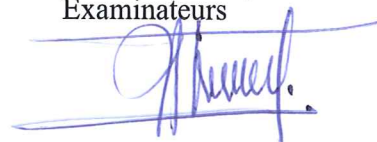
AGWARA ONDOH Moise

Rapporteur



KETCHA Joseph MBADCAM

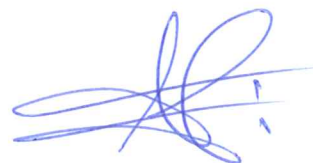
Examineurs



LAMINSI Samuel



EMADACK Alphonse



ABDOUL NTIECHE RAHMAN

DEDICACE

Je dédie cet important travail à :

- Mon épouse, Mme NDONGO née NDZAMA A NTAH Zenebou

En souvenir des sacrifices inoubliables qu'elle a consentis à mon égard ; puisse ce travail être le symbole de mon immense gratitude.

REMERCIEMENTS

Je remercie d'abord mon Directeur de thèse, le **professeur KETCHA Joseph MBADCAM** pour votre grande disponibilité et votre écoute. J'ai toujours senti que vos étudiants sont votre priorité. Vous avez su me guider avec brio dans cet univers académique pas toujours évident. Je vous en suis sincèrement très reconnaissant.

Au **Pr. NDI Julius NSAMI**: la volonté que vous avez mise pour la matérialisation de cet important travail, votre rigueur scientifique et votre aptitude à relever tout défi font de vous un modèle à suivre. Puisse les générations futures profiter de votre expérience.

J'exprime ma vive reconnaissance au Pr. **ABDOUL NTIECHE RAHMAN** pour m'avoir mis en contact avec le **Pr. NDI Julius NSAMI** pour apporter les solutions relatives à l'école et pour avoir été le tout premier enseignant à m'introduire dans un laboratoire pour les travaux pratiques de chimie en première année .

Merci **Dr. BELIBI BELIBI Désiré Placide** pour vos conseils pertinents, votre dynamisme et votre bonne humeur qui font de la recherche un plaisir permanent. Vous m'aviez souvent proposé des pistes de solution qui m'ont sorti de l'impasse à des moments critiques de mon parcours.

Merci **Dr. ABEGA Aimé Victoire** collègue et camarade pour ta présence, ton écoute, ton aide professionnelle et ton intégrité. Rien n'est à ton épreuve.

Merci **M. KOUOH SONE Paul-Michel Adolphe** collègue et camarade qui m'a grandement aidé dans mes analyses. Sans ton aide, je n'y serais pas arrivé.

Mes remerciements vont à l'endroit de tous les membres du jury de ma thèse et tous les enseignants de la faculté des sciences de l'Université de Yaoundé 1 en particulier ceux du département de chimie Inorganique pour la qualité de formation académique qu'ils m'ont donnée depuis la première année jusqu'à la finalisation de ce précieux travail.

Une grande part de mes remerciements va à ma tendre épouse, mes enfants, parents, frères et sœurs pour votre soutien précieux au cours de mon travail.

Enfin Je souhaite associer à ces remerciements tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, et tous les camarades du département de chimie Inorganique de l'université de yaoundé1 en général et ceux du Laboratoire de Chimie physique en particulier.

TABLE DES MATIERES

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIERES	iii
ABREVIATIONS	viii
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xii
RESUME	xiv
ABSTRACT	xv
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE	5
GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS	6
Introduction	6
I-1 - La pollution	6
I-1-1- La pollution de l'eau	6
I-1-2 - La potabilisation des eaux.....	6
I-1-3- Les différentes techniques de traitement des eaux.....	7
I-1-3-1 -Traitements biologiques	7
I-1-3-2 -Traitements chimiques.....	7
I-1-3-3-Traitements thermiques	7
I-1-3-4 -Traitements Physiques	8
I-2- L'adsorption	8
I-2-1- Types d'adsorption.....	8
I-2-1-1- Adsorption physique.....	9
I-2-1-2- Adsorption chimique	9
I-2-2 - Théorie d'adsorption en phase liquide	10
I-2-2-1- Mécanisme de l'adsorption en phase liquide.....	10
I-2-2-2- Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.....	11
I-2-3- Isotherme d'équilibre d'adsorption.....	12
I-2-3-1- Types d'isotherme d'équilibre d'adsorption.....	12
I-2-3-2- Isotherme de Langmuir.....	15
I-2-3-3-Isotherme de Freundlich	16

I-2-3-4-Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-K-R).....	16
I-2-3-5- Isotherme de Temkin :	17
I-2-3-6- Isotherme d'Elovich	18
I-2-3-7- Isotherme de Sips.....	18
I-2-3-8- Isotherme de Redlich-peterson	19
I-2-4- Cinétique de l'adsorption	19
I-2-5- Modèles basés sur la composition du milieu	20
I-3- LES CHARBONS ACTIFS	23
I-3-1- Définition	23
I-3-2- Synthèse du charbon actif	23
I-3-2-1- La carbonisation	23
I-3-2-2- Processus d'activation	24
a) L'activation physique	25
b) Activation chimique	27
I-3-3- Propriétés physico-chimiques des charbons actifs.....	28
I-3-3-1- Microstructure des charbons actifs	28
I-3-3-2- Porosité des charbons actifs.....	29
I-3-3-3- Caractérisation chimique	29
I-4- MODIFICATION ET CARACTERISATION DES FONCTIONS DE SURFACE	31
I-4-1- La neutralisation sélective ou titrage de Boehm	32
I-4-2- Le pH de point de charge nulle (PCN).....	33
I-4-3- La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	33
I-5- Conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique en charbon actif.....	34
I-5-1- Description de la biomasse lignocellulosique.....	34
I-5-2- Les principaux constituants chimiques	34
I-5-2-1- La cellulose.....	34
I-5-2-2- Les hémicelluloses.....	35
I-5-2-3- La lignine.....	36
I-5-3- Analyses élémentaire et immédiate de la biomasse.....	37
I-5-4- La pyrolyse de la biomasse lignocellulosique	37
I-6- Charbons actifs ferromagnétiques	37
I-6-1- Préparation des Charbons Actifs Ferromagnétiques.....	38

I-6-2 – Propriétés magnétiques	38
I-7- Applications des charbons actifs dans le traitement des eaux	39
I-7-1 - Adsorption de composés organiques	39
I- 8- HISTORIQUE DES COLORANTS.....	41
I-8-1- Généralités sur les colorants	42
I-9- BLEU DE METHYLENE.....	43
I-9-1- Caractéristiques du bleu de méthylène.....	43
I-9-2- Toxicité du bleu de méthylène.....	44
I-10- L’IODE.....	44
CHAPITRE II: MATERIEL ET METHODES	47
Introduction	48
II-1 - Produits chimiques utilisés.....	48
II-2- Préparation des charbons actifs ferromagnétiques	49
II-2-1- Prétraitement de matière première.....	49
II-2-2- Activation	49
II-2-3- Carbonisation.....	49
II-3- Techniques de caractérisation des épiluchures de manioc et du charbon actif ferromagnétique.....	50
II-3-1- Adsorption du Bleu de Méthylène.....	50
II-3-1-1- Préparation de la solution mère de Bleu de Méthylène 500 ppm.....	50
II-3-1-2- Indice du bleu de méthylène.....	50
II-3-2- Adsorption de l’iode	51
II-3-2-1- Préparation des solutions I ₂ et de S ₂ O ₃ ²⁻	51
II-4- Analyse immédiate des EM et CAFEM.....	51
II-4-1- Analyse immédiate des EM.....	51
II-4-1-1- Détermination de la teneur en humidité	51
II-4-1-3- Détermination de la teneur en matières volatiles	52
II-4-1-2- Détermination de la teneur en cendres	52
II-4-1-3- Détermination du Taux de carbone fixe.....	53
II-5- pH du point de charge nulle	53
II-6- Méthodes d’analyses physiques	53
II-6-1- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR).....	53
II-6-1-1- Principe.....	53
II-6-1-2- Préparation de l’échantillon	54

II-6-1-3- Echantillon liquide et gazeux	54
II-6-1-4- Échantillon solide	54
II-6-2- La spectrométrie de fluorescence X	54
II-5-3- Analyse au Microscope Electronique de Balayage (MEB) et Rayons-X Dispersifs en Energie (EDX).....	55
II-6-31- Principe.....	55
II-6-3-2- Préparation des échantillons et protocole d'analyse.....	56
II-7 - Adsorption en phase gazeuse.	56
II-7-1- Principe.....	56
II-7-2- Analyseur micromeritique	56
II-7-3- Préparation de l'échantillon.....	57
II-7-4- Détermination de la Surface Spécifique	57
II-8 - Diffraction des rayons-X.....	58
II-8-1- Principe	58
II-8-2- Acquisition et traitement du signal	58
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS	60
Introduction	61
III-1- ANALYSE DES EPLUCHURES DE MANIOC	61
III-1-1- Analyse immédiate des EM.....	61
III-1-2- analyse de dispersion d'énergie de rayons-X (EDX) des épluchures de manioc.....	63
III-2- Préparation et caractérisation des CAFEM.....	64
III-2-1- Rendement et burn -off des CAFEM	66
III-2-2- Indice de bleu de méthylène et l'indice d'iode.....	66
III-2-3- Taux de capture	68
III-2-4- Analyse élémentaire des EM et de CAFEM3	72
III-2-5 - Spectroscopie de Fluorescence X de EM et CAFEM3	73
III-2-6- Analyse de diffraction aux rayons x.....	76
III-2-7- Analyses IR-TF	78
III-2-8- Microscopie électronique à balayage (MEB) des EM et CAFEM3	81
III-2-8-1- Détermination du pH du point de charge nulle (pH _{PCN})	85
III-2-8-2- Propriétés texturales : surface spécifique et volume poreux.....	86
a) La texture poreuse observée par adsorption /désorption de N ₂ à 77.13 K.....	86
b) Paramètres texturaux	88

III-2-8-3- Séparation magnétique de CAFEM3 en milieu aqueux à l'aide d'un aimant permanent	90
IV - APPLICATION DU CHARBON ACTIF FERROMAGNETIC.....	90
IV-1- Elimination du bleu de méthylène	90
IV-1-1- Droite d'étalonnage	90
IV-1-2- Influence du pH.....	91
IV-1-3- Influence du temps d'agitation.....	93
IV-1-4- Influence de la masse de l'adsorbat	94
IV-1-5- Influence de la concentration	95
IV-2- ETUDE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION.....	97
IV-3- ETUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	103
Conclusion.....	112
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	113
REFERENCES	116
ANNEXES.....	134

ABREVIATIONS

Dans ce manuscrit nous avons utilisé les abréviations suivantes :

- EM** : Epluchures de manioc
- CAFEM** : Charbon Actif Ferromagnétique à partir des Epluchures de manioc
- CAFEM1** : Charbon Actif Ferromagnétique (T : 500°C, R : 3.75 %, t : 120 min, V : 10°C/min)
- CAFEM2** : Charbon Actif Ferromagnétique (T : 650°C, R : 3.75 %, t : 120 min, V : 10°C/min)
- CAFEM3** : Charbon Actif Ferromagnétique (T : 800°C, R : 3.75 %, t : 120 min, V : 10°C/min)

Techniques et méthodes de caractérisation

- DRX** : Diffraction des rayons X
- IR-TF** : Spectroscopie d'absorption infrarouge à Transformée de Fourier
- MEB** : Microscopie électronique à balayage
- BET** : Brunauer, Emmett et Teller
- BJH** : Barrett, Joyner et Halenda
- IBM** : Indice de bleu de méthylène
- I₂** : Indice diode
- R** : Ratio d'imprégnation

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Phénomène d'adsorption	8
Figure 2: Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour les systèmes gazeux	13
Figure 3: Les quatre Types d'isothermes en milieu aqueux	13
Figure 4: Schéma du processus le plus usuel pour produire un charbon actif, d'après Bansal ..	28
Figure 5: Représentation de la microstructure d'un charbon actif.....	29
Figure 6: Structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif.	31
Figure 7: Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse.....	31
Figure 8: Structure chimique de la molécule de cellulose	35
Figure 9: Structure moléculaire des hémicelluloses	35
Figure 10: Structure d'une molécule de la lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques.....	36
Figure 11: Structure du bleu de méthylène	44
Figure 12: Racines de manioc	49
Figure13: Epluchures de manioc.....	49
Figure 14: Analyse immédiate des EM.....	62
Figure 15: Spectre EDX des EM.....	63
Figure 16: Représentation schématique du processus de préparation du Charbon Actif Ferromagnétique.....	65
Figure 17: Courbe de l'indice d'iode.....	67
Figure 18: Courbe de l'indice de bleu de méthylène	68
Figure 19: Activité de CAFEM3/30 Sec en milieu sec avec $T_a = 100\%$	69
Figure 20: Activité de CAFEM2/30Sec en milieu sec avec $T_a = 70\%$	71

Figure 21: Activité de CAFEM1/30 Sec en milieu sec avec $T_a = 61\%$	70
Figure 22: Activité d'EM/30 Sec en milieu sec avec $T_a = 00\%$	71
Figure 23: Taux de capture	71
Figure 24: Fluorescence x des épiluchures de manioc EM.....	74
Figure 25: Fluorescence x du charbon actif ferromagnétique CAFEM3.....	74
Figure 26: DRX des EM	77
Figure 27: DRX du CAFEM.....	78
Figure 28: Spectre IR des EM.....	79
Figure 29: Spectre IR du CAFEM3	80
Figure 30: Images SEM des EM pour différentes résolutions.....	82
Figure 31: Images SEM du CAFEM3 pour différentes résolutions.....	84
Figure 32: Détermination du pH _{pzc}	85
Figure 33: Isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur l'EM	86
Figure 34: Isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur le CAFEM3	87
Figure 35: Volume des pores du CAFEM(Adsorption Barret Joyner Halenda B.J.H.).....	88
Figure 36: Activité du CAFEM3 en milieu aqueux.....	90
Figure 37: courbe d'étalonnage de la solution aqueuse du bleu de méthylène.....	91
Figure 38: Influence du pH	92
Figure 39: Influence du temps d'agitation	93
Figure 40: Influence de la masse de l'adsorbat.....	95
Figure 41: Influence de la concentration initiale	96
Figure 42: Transformée linéaire du modèle cinétique Pseudo premier ordre, $C_0 = 50\text{mg/L}$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05\text{g}$;pH=5.....	98
Figure 43: Transformée linéaire du modèle cinétique Pseudo premier ordre, $C_0 = 50\text{mg/L}$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05\text{g}$;pH=5.....	99
Figure 44: Transformée linéaire de Elovich $C_0 = 50\text{mg/L}$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05\text{g}$;pH=5.....	100

Figure 45: Transformée linéaire de la diffusion intraparticulaire, $C_0 = 50\text{mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05\text{g}$;.....	101
Figure 46: Transformée linéaire de la diffusivité intraparticulaire, $C_0 = 50\text{mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05\text{g}$;.....	101
Figure 47: Type d'isotherme H	104
Figure 48: Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir, $C_0 = 50\text{mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05\text{mg}$; $t = 30\text{min}$	105
Figure 49: Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich, $C_0 = 50\text{mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05\text{mg}$; $t = 30\text{min}$	106
Figure 50: Transformée linéaire de l'isotherme de D.K.R., $C_0 = 50\text{mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $m_{\text{CAFEM3}} =$ 0.05mg ; $t = 30\text{min}$	107
Figure 51: Transformée linéaire de l'isotherme de TEMKIN, $C_0 = 50\text{mg/L}$; $\text{pH} = 5$; m_{CAFEM3} $= 0.05\text{mg}$; $t = 30\text{min}$	107
Figure 52: Transformée linéaire de l'isotherme de ELOVIHC, $C_0 = 50\text{mg/L}$; $\text{pH} = 5$; m_{CAFEM3} $= 0.05\text{mg}$; $t = 30\text{min}$	108

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.....	10
Tableau II: Classification de la taille des différents pores des Cas selon IUPAC	29
Tableau III: Susceptibilité magnétique des principaux matériaux magnétiques	39
Tableau IV: Propriétés du BM.....	43
Tableau V: Propriétés de l'iode	45
Tableau VI: Produits chimiques utilisés.....	48
Tableau VII: Caractéristiques des Charbons Actifs Ferromagnétiques	66
Tableau VIII: Compositions élémentaires d'EM et CAFEM3.....	72
Tableau IX: Composition minérale des EM et CAFEM3	75
Tableau X: Surfaces spécifiques et volumes des pores d'EM et CAFEM3.....	88
Tableau XI: Valeurs des paramètres cinétiques	102
Tableau XII: Valeurs des paramètres des isothermes	109
Tableau XIII: Résultats de l'analyse immédiate sur les EM.....	135
Tableau XIV: Taux de capture	135
Tableau XV: pH au point de charge nulle	135
Tableau XVI: Valeurs de l'indice du BM et de l'iode par les CAFEM obtenus.....	135
Tableau XVII: Valeurs pour la droite la droite d'étalonnage de BM.....	136
Tableau XVIII: Variation de la quantité adsorbée en fonction du PH.....	136
Tableau XIX: Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps.....	136
Tableau XX: Variation de la quantité adsorbée en fonction de la masse	136
Tableau XXI: Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration.....	136
Tableau XXII: Valeurs de l'isotherme	136
Tableau XXIII: Données de la transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir.....	136

Tableau XXIV: Données de la Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich.....	137
Tableau XXV: Données de la transformée linéaire de l'isotherme de D.K.R.....	137
Tableau XXVI: Valeurs du modèle cinétique pseudo premier ordre	137
Tableau XXVII: Valeurs du modèle cinétique pseudo second ordre.....	137
Tableau XXVIII: Valeurs du modèle cinétique d'Elovich	137
Tableau XXIX: Valeurs de la diffusion intraparticulaire	137

RESUME

Le présent travail porte sur la préparation des Charbons Actifs Ferromagnétiques. Ils ont été préparés par activation chimique des épluchures de manioc qui sont des déchets agricoles imprégnés par le Fer(III) chlorure pour une température variant de (500 ; 650 ; 800) °C, le ratio d'imprégnation (R=3.750%) en masse et le temps de séjour (120) min .Nous avons d'abord procédé à la caractérisation des épluchures de manioc : caractérisation (Analyse Immédiate et Elémentaire, Fluorescence X, Microscopie Electronique à Balayage(MEB) associé à l'EDX, Spectroscopie Infrarouge, Diffraction des rayons X et Adsorption de l'azote à 77 K).Les matériaux susceptibles d'applications environnementales (Charbons Actifs Ferromagnétiques) obtenus ont été caractérisés par les techniques suscitées plus l'indice d'Iode, l'indice de Bleu de méthylène et le taux de capture. Il a été démontré que la synthèse du Charbon Actif Ferromagnétique par la méthode d'activation chimique conduit à un carbone de porosité mixte c'est-à-dire présence des micropores et mésopores avec une surface spécifique BET égale à 405.890 m²/g et de volume total des pores égal à 0.108 cm³/g pour un rapport d'imprégnation égal à 3.750% FeCl₃, le temps de séjour 120 min, Température 800°C, vitesse de chauffe 10°C/min comparativement à notre précurseur qui a une surface spécifique BET égale à 2.4965 m²/g et de volume poreux égal à 0.004 cm³/g. Il ressort de cette étude que la température de pyrolyse a un effet très remarquable sur les propriétés magnétiques du CAFEM3. Ces propriétés magnétiques sont dues aux particules d'oxydes de fer tels que la magnétite (Fe₃O₄) et la maghémite (γ -Fe₂O₃) formées pendant la pyrolyse de la biomasse imprégnée avec le FeCl₃. La performance de ce matériau a été évaluée sur l'élimination de colorants (bleu de méthylène) en milieu aqueux en étudiant l'influence de certains paramètres (temps de contact, pH, la masse d'adsorbant, la concentration) sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène. Il ressort donc des résultats que, le pseudo second ordre est bien adapté pour simuler les cinétiques d'adsorption du BM. La valeur de facteur de séparation de Langmuir comprise entre 0 < R_L < 1 et n=1.548 de Freundlich indiquent une adsorption favorable. Ainsi, le CAFEM3 possédant une structure poreuse induisant une grande capacité d'adsorption. Il apparait donc comme un matériau très prometteur pour le traitement à moindre coût des eaux usées dans la mesure où il est facile à préparer, provient de la matière végétale largement disponible à faible coût et facilement récupérable en milieu aqueux par simple application d'un champ magnétique.

Mots clés: Charbon Actif, Ferromagnétisme, épluchures de manioc, Adsorption, Taux de capture.

ABSTRACT

This work aimed at preparing Ferromagnetic Activated Carbon from Cassava Peel. It has been prepared by chemical activation of cassava peel powder impregnated by FeCl_3 in a temperature range of 500, 650 and 800°C, an impregnation ratio of (R=3.750%) by weight and a resident time of 120 min. Some characterization have been done on the raw material namely: proximate and ultimate analysis, X- Ray Fluorescence (XRF), Scanning Electron Microscope (SEM) associated to Energy Dispersive X ray (EDX), Fourier Transform Infra red Spectroscopy (FTIR), X ray Diffraction (XRD) and nitrogen adsorption at 77 K. The ferromagnetic activated carbon obtained has been characterized by the aforementioned methods followed by Iodine number method, Methylene Blue number, and the capture rate. It has been shown that the synthesis of ferromagnetic activated carbon by the chemical activation method led to activated carbon with mixed porosity, in other words, it contained micropores and mesopores with a specific surface (BET) of 405.890 m^2/g and a total pore volume of 0.1076 cm^3/g for an impregnation report of 3.750% of FeCl_3 , a resident time of 120 min, temperature of 800°C, heating rate of 10°C/min compared to the precursor that has a specific surface area of 2.496 m^2/g and a pore volume of 0.004 cm^3/g . It has been found from this study that the pyrolysis temperature has an important effect on the magnetic properties of CAFEM3. These magnetic properties might be due to the presence of iron oxides such as magnetite (Fe_3O_4) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) formed during the pyrolysis of biomass impregnated with FeCl_3 . The efficacy of the material has been tested on the removal of dyes (Methylene blue) from aqueous solution by varying some parameters such as contact time, pH, adsorbent dose and concentration. From the results obtained, pseudo-second order model fitted well for the adsorption kinetic of Methylene blue. The separation factor value (R_L) from Langmuir model was between $0 < R_L < 1$ and $n = 1.548$ from Freundlich model indicated a favourable adsorption. Hence, CAFEM3, possessing a porous structure, induced a good adsorption capacity. It could be find then as a good low cost material for the treatment of waste water because it is easy to prepare and is available and can be recover easily from aqueous solution by simple application of a magnetic field.

Keywords: Activated Carbon, Ferromagnetic, Cassava peel, Adsorption, Capture rate.

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème (**Barka, 2008**). L'une des conséquences la plus fréquente est l'épidémie de choléra. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé (**Schwarzenbach et al., 2006**)

Les colorants et adjuvants utilisés par les industries (pharmaceutiques et textiles) peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles est visible et indésirable ; par ailleurs, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et inhibe ainsi l'activité photosynthétique. Ils ont également une tendance à complexer les ions métalliques en produisant une micro-toxicité pour la faune et d'autres organismes (**MacKay et al., 1980**).

Il est donc nécessaire voir impératif de trouver des stratégies pour la résolution et la prévention des problèmes liés à la pollution des colorants. Spécifiquement, la prévention de la population repose sur les trois aspects suivants :

- L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes ;
- L'aspect sanitaire que constitue en particulier le contrôle technique des installations ;
- L'aspect scientifique et technologique qui correspond à l'amélioration des procédés de dépollution.

C'est dans ce dernier aspect que s'inscrit notre travail. De nombreuses techniques d'élimination des composés organiques et inorganiques ont été développées. Notamment, l'oxydation naturelle, la précipitation chimique, l'échange d'ions par les résines, la dégradation par plasma, le procédé d'acidification, de volatilisation, d'adsorption, de reneutralisation, etc. (**Bansal et al., 1988**). Cependant, ces méthodes sont pour la plupart coûteuses et exposent parfois l'environnement à une pollution secondaire. Actuellement, l'adsorption qui est un procédé physique est largement utilisée pour la dépollution des eaux

contaminées par les colorants car, c'est une méthode simple et peu coûteuse du point de vue énergétique.

Plusieurs matériaux peuvent être utilisés dans la mise en œuvre du processus d'adsorption ; on peut entre autre citer : les zéolites, les argiles, la poudre de biomasse, les oxydes de fer, les nanotubes de carbone et les charbons actifs (CA) commerciaux. Parmi ces matériaux, le CA est connu comme étant le plus efficace et le plus utilisé en industrie dans le processus d'adsorption.

Le CA est connu comme un adsorbant efficace causé par la combinaison d'un réseau de pores très développés. Les applications principales du charbon activé sont entre autres la purification, la décoloration, la désodorisation, la désintoxication des eaux ainsi que la purification de l'air et des produits alimentaires. Le CA est non seulement utilisé comme adsorbant, mais il est aussi utilisé comme support pour catalyseur (**Moreno-Castilla, 2004 ; Kartel et al., 2006 ; Ania Bandosz, 2006**). Malgré toutes ces caractéristiques, l'utilisation du CA qui est pour la majeure partie du temps issu des matières fossiles à l'échelle industrielle reste limitée à cause de son coût de production très élevé. Par ailleurs, la valorisation des déchets alimentaires, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandée pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché issus des déchets de la biomasse tels que: les épis de maïs (**El-Hendawy, 2001**) et le marc de café (**Attia et al., 2008**), possédant une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production du CA. Dès lors, des recherches se développent afin de trouver des précurseurs moins chers (de faible coût) pour contrôler la pollution des eaux où plusieurs facteurs économiques entrent en jeu.

En outre, les produits provenant de la biomasse tels que les tubercules sont vendus et les dérivées de ces dernières telles que les épiluchures considérées comme déchets sont rejetées dans la nature. Or, l'exploitation de ces épiluchures par des procédés chimiques tels que la carbonisation en présence d'un agent activant, permet la préparation du CA nécessaire à la purification des eaux. Parmi ces tubercules, le manioc est une variété largement consommée en Afrique en général et au Cameroun en particulier. La valorisation des épiluchures issues de cette biomasse pourrait contribuer à un gain sur la valeur ajoutée de ce produit.

L'objectif principal de ce travail est donc d'élaborer une méthode de préparation, de caractériser et d'évaluer la performance d'un charbon actif ferromagnétique à partir de la

biomasse disponible localement, particulièrement les épluchures de manioc. La méthode d'élaboration mise en œuvre est l'activation chimique par le Fer(III) chlorure dans le but de former des particules magnétiques sur la surface du charbon actif.

Pour atteindre cet objectif, il faudra faire varier des paramètres tels que la Température, le temps de séjour et la concentration de l'agent activant de manière à optimiser :

- Le rendement ;
- Le degré d'activation ;
- L'indice d'iode ;
- L'indice de bleu de méthylène ;
- le taux de capture (Ta) du charbon.

L'intérêt de mettre en place des charbons actifs ferromagnétiques (CAFEM) est de faciliter leur récupération en solution après traitement à l'aide de séparateurs magnétiques. De plus, cette technique permet d'éviter des problèmes de colmatage des filtres souvent rencontrés lors de l'utilisation de charbons actifs traditionnels en poudre, et enfin si le charbon actif est uniformément ferromagnétique, il est possible de l'utiliser sous forme de fine poudre afin d'optimiser les surfaces de contact au sein du milieu réactionnel.

L'originalité de ce travail réside dans la combinaison des épluchures de manioc camerounais et le Fer(III) Chlorure dont le but final est d'obtenir un CAFEM avec une méthode de préparation nouvelle, dont le taux de capture est de 100%, efficace pour l'élimination des colorants en milieu aqueux et facilement récupérable dans son milieu d'utilisation par simple application d'un champ magnétique qui à notre connaissance n'avait pas encore fait l'objet d'une synthèse ou d'une étude particulière..

Ce travail a été structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre est intitulé "Revue de la littérature" revisite les généralités sur les CA et les phénomènes d'adsorption. Ce chapitre fait une présentation des composés organiques, leurs sources de contamination et les conséquences liées à la pollution de ces composés. Nous présentons de façon complète le précurseur choisi. Il présente également une synthèse des interactions qui interviennent pour expliquer des facteurs qui influencent l'adsorption des composés organiques sur les charbons actifs.
- Le second chapitre intitulé "Matériel et Méthodes" présente le mode opératoire et les réactifs utilisés. La méthode d'activation chimique des EM adoptée y est présentée de

façon détaillée, ainsi que les techniques et procédures expérimentales employées dans ce travail.

- Le troisième chapitre intitulé "Résultats et Discussions" est subdivisé en trois sous parties. La première sous partie traite des résultats de la caractérisation des épluchures de manioc, notamment par l'analyse de la spectroscopie infrarouge (IR), analyse élémentaire et immédiat, la fluorescence X, la diffraction aux rayons-X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) associée à l'énergie dispersive des rayons-X (EDX), l'analyse des surfaces spécifiques (BET) et de la porosité. Quant à la deuxième sous partie, elle s'intéresse aux caractérisations essentielles du charbon actif obtenu dans les conditions optimales en plus des analyses effectuées sur les EM, nous avons l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène, le Taux de capture, le pH de point de charge nulle (PCN), la MEB et la BET. Enfin, la troisième sous partie concerne l'application du CAFEM. Elle est entièrement consacrée à tester l'efficacité d'adsorption des CAFEM préparés. Les tests d'élimination se font sur le BM couramment rencontré dans les rejets des effluents des industries textiles du Cameroun. Les isothermes d'adsorption sont présentés ainsi que la détermination des paramètres cinétiques y afférents ; afin de comprendre les différents types d'interaction entre le polluant et les groupements fonctionnels de surface du CAFEM.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE

GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS

Introduction

Ce chapitre est consacré premièrement à une revue de la littérature sur la pollution des eaux, l'adsorption, ensuite sur les méthodes de préparation des charbons actifs ferromagnétiques, leurs caractéristiques, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications, et enfin une description des colorants, ainsi que leurs toxicités seront présentées.

I-1 - La pollution

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement.

I-1-1- La pollution de l'eau

La pollution de l'eau connaît différentes origines : industrielle, agricole, naturelle et domestique (Crini *et al.*, 2007; Ayrat, 2009). L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie. Ici, l'eau de ruissèlement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore, lorsque les précipitations entraînent des polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne des eaux usées ménagères (cuisine, salle de bain etc...), les eaux des vannes, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux etc... L'origine agricole et industrielle concerne des eaux surchargées par des produits issus de l'épandage des pesticides, engrais ou encore des eaux contaminées par des résidus du traitement métallurgique tels que les métaux lourds et les hydrocarbures (Marchand, 1989 ; Crini *et al.*, 2007).

I-1-2 - La potabilisation des eaux

La production de l'eau potable correspond à l'action permettant de produire une eau consommable à partir d'eau naturelle. Le traitement nécessaire dépend de la qualité et de la source en eau. Il varie aussi avec le niveau d'exigence et les normes appliquées suivant les différents pays.

I-1-3- Les différentes techniques de traitement des eaux

Le terme traitement d'eau englobe à la fois l'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau pour la rendre propre à la consommation humaine. Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée. Il existe donc plusieurs procédés différents pouvant être classés en trois catégories : traitements chimiques, physiques et biologiques. Le plus souvent un même rejet est soumis à plusieurs de ces traitements en série (Ayrat, 2009).

I-1-3-1 -Traitements biologiques

Les traitements biologiques réalisent la dégradation des contaminants par des microorganismes et comprennent notamment les procédés anaérobies et aérobies. Les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne, voire d'une destruction des microorganismes pour les composés les plus toxiques (Uygur & Fikret, 2004).

I-1-3-2 -Traitements chimiques

Le traitement chimique est une voie qui utilise les réactifs chimiques pour dépolluer l'eau et comprend des techniques d'oxydations avancées (ozonation, photocatalyse, peroxydation...). Ces techniques d'oxydation chimique sont efficaces pour le traitement des eaux contenant des polluants organiques dangereux présents en faibles concentrations avant les procédés biologiques (Dolfing et al., 2008).

I-1-3-3-Traitements thermiques

Les traitements thermiques utilisent les hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau (Cloirec, 1998).

I-1-3-4 -Traitements Physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer des polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles, les polluants organiques dissouts et les polluants inorganiques.

Comme exemple nous avons la coagulation-floculation, la décantation, la sédimentation, la filtration sur membrane, l'échange d'ions et l'adsorption (**Khan et al., 2004**).

De tous ces procédés de potabilisation, l'adsorption reste l'approche émergente grâce à sa simplicité de conception, sa facilité de mise en œuvre et son faible coût (**Kurniawant et al., 2006**). Ceci explique le choix de cette méthode dans ce travail de thèse qui est une contribution à la valorisation des sous-produits agricoles pour l'élimination d'un polluant organique (le Bleu de Méthylène) en solution aqueuse.

I-2- L'adsorption

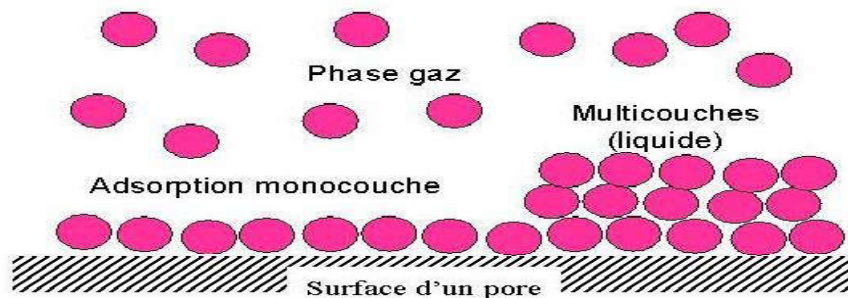


Figure 1:Phénomène d'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté-solide est le phénomène chimique ou physique par lequel les molécules présentes en phase liquide ou gazeuse se fixent à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type Van Der Waals ou chimique. L'adsorption est donc un phénomène de surface à ne pas confondre avec l'absorption qui, elle est définie par le remplissage d'un corps poreux par le liquide sans que ce dernier soit retenu par une force autre que la capillarité (**Mbadcam et al., 2012**).

I-2-1- Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I-2-1-1- Adsorption physique

Dans ce cas, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait principalement par les forces de Van der Waals, ainsi que par liaisons hydrogènes et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation (coulombiennes), dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. Ces forces sont de nature physique et interviennent quelle que soit la nature du solide et des molécules. Elles sont attractives ou répulsives. Les forces dispersives, caractérisées par London, sont dues à la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque atome, qui induit un moment électrique chez les voisins et conduit ainsi à une attraction entre les deux atomes. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire. Des auteurs affirment qu'elle est parfaitement réversible (Vlaev *et al.*, 2003). Les énergies mises en jeu sont faibles. Les sites d'adsorption ne sont pas spécifiques. Ce type d'adsorption se caractérise par (Smail, 2009) :

- la rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide,
- la diminution de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température,
- une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- l'énergie d'interaction est faible, il n'y a pas formation de liaisons chimiques.

I-2-1-2- Adsorption chimique

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. Les liaisons ainsi formées sont à caractère covalent ou ionique. Le processus est identique à une réaction stœchiométrique. En effet, l'espèce adsorbée peut réarranger de manière importante ses liaisons et donc sa structure moléculaire mais, l'adsorbant peut également subir des changements du même type. La structure de ce dernier peut être légèrement affectée par la présence des molécules adsorbées. Les atomes de surface peuvent aussi tendre vers de nouvelles positions d'équilibre en se déplaçant perpendiculairement ou parallèlement à la surface. Par ailleurs, les modifications du taux de recouvrement et la coadsorption influencent fortement l'état de la liaison, la position et l'orientation des espèces adsorbées. Augmenter le taux de recouvrement en espèces adsorbées ne mène pas seulement au remplissage séquentiel des sites de liaisons, mais aussi à

l'affaiblissement marqué de l'état de liaison adsorbat-adsorbant. (La chimisorption se caractérise par (Smail, 2009) :

- un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température ;
- la non réversibilité ;
- l'énergie d'interaction est forte, environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique, donc il y'a formation de liaisons chimiques.

Ces deux modes d'adsorption présentent des différences telles que mentionnées dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Liaison entre liquide et solide	Physique, De type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
ΔH d'adsorption	$< 40 \text{ KJ.mol}^{-1}$	$> 80 \text{ KJ.mol}^{-1}$
Distance d'équilibre	$4-6 \text{ \AA}$	$< 3 \text{ \AA}$
Nombres de couches	≥ 1	1
Spécificité	Non-spécifique	Spécifique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Cinétique	Très rapide	Très lente
Quantité Adsorbée	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés	Déterminée par le nombre des sites de la surface monocouche au maximum
Désorption	Facile	Difficile

I-2-2 - Théorie d'adsorption en phase liquide

I-2-2-1- Mécanisme de l'adsorption en phase liquide

L'adsorption en phase liquide sur un adsorbant se déroule en quatre étapes :

- La diffusion des ions de la solution au film entourant la surface ;
- La diffusion des ions du film entourant la surface aux particules de la surface (diffusion externe) ;

- La diffusion des ions de la surface aux sites internes de l'adsorbant (diffusion interne) ;
- L'adsorption proprement dite impliquant plusieurs mécanismes (complexation, échange d'ions, précipitation...) (Yu et al., 2007) ;

I-2-2-2- Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après.

➤ La surface spécifique de l'adsorbant

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption, la surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale.

➤ La Porosité

La Porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants (Njoya, 2004). Suivant la largeur des pores exprimée en angström (Å) on distingue : les micropores (de largeur inférieure à 2 nm), les mésopores (de largeur comprise entre 2 et 50 nm) et les macropores (de largeur supérieure à 50 nm). Les macropores sont des tunnels qui conduisent les molécules dans les micropores où elles sont adsorbées par l'intermédiaire des mésopores, ils ne contribuent pas de manière efficace au processus d'adsorption car ils ont une surface spécifique relativement faible.

➤ Les espèces chimiques à la surface de l'adsorbant

Le pouvoir d'adsorption d'un adsorbant est déterminé non seulement par sa surface spécifique, la distribution des pores mais aussi par la présence des groupes fonctionnels qui se retrouvent à sa surface. Le type et la charge nette des groupements fonctionnels peuvent affecter l'adsorption d'un soluté et leur connaissance permet de comprendre le mécanisme mis en jeu.

➤ La Polarité du soluté

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution

aqueuse est importante avec des adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux...), elle est par contre très insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...).

➤ **La taille des particules de l'adsorbant**

La taille des particules de l'adsorbant est également un paramètre très important lors de l'adsorption car dépend de la taille des pores et de la taille des atomes ou des molécules de l'adsorbat. La diminution de la taille des particules augmente la vitesse de diffusion.

➤ **Le pH de la solution**

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des cations métalliques sur des substrats minéraux, en effet il agit sur la solubilité des ions métalliques, la concentration des contre ions, le groupement fonctionnel des adsorbants et le degré d'ionisation de l'adsorbat pendant la réaction. Dans l'adsorption, on doit tenir compte de l'influence du pH sur l'adsorbant caractérisé par la mesure du point de charge nulle qui est le point pour lequel il n'existe aucune charge discernable sur la surface de l'adsorbant. Si le pH d'une solution est inférieur au PCN de l'adsorbant, la surface de ce dernier possède des charges positives, dans le cas contraire elle est chargée négativement (**Slasli, 2002**),

➤ **La Température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

I-2-3- Isotherme d'équilibre d'adsorption

Le transfert des polluants est régi par trois facteurs physico-chimiques : L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant et l'adsorbat ; La cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide lorsqu'elles sont mises en contact. Une isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide.

I-2-3-1- Types d'isotherme d'équilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption physique d'un gaz sur un solide peuvent être classés en cinq catégories selon la classification de Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller appelée

couramment classification BDDT (figure 2). Ces différentes formes d'isothermes sont caractéristiques de la texture du solide examiné, et l'allure de ces courbes permet de définir le type de porosité présente au niveau de l'échantillon analysé.

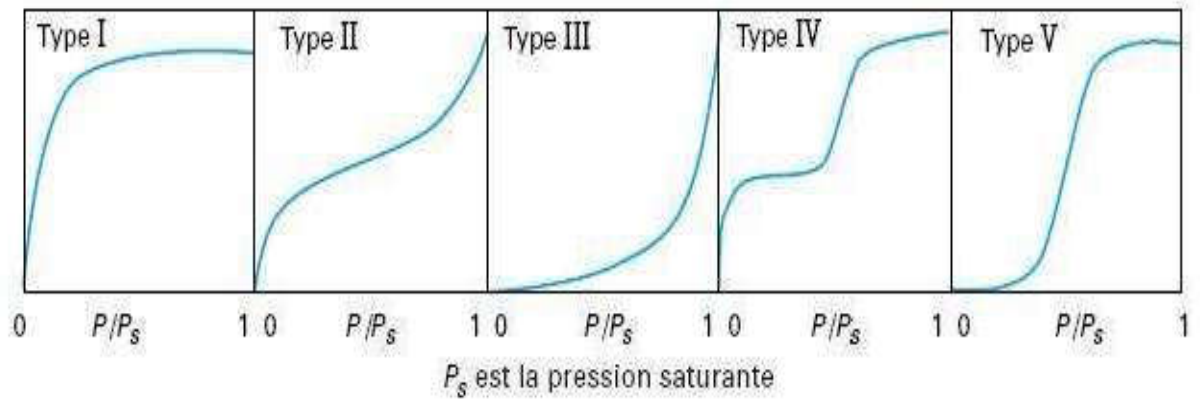


Figure 2: Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption pour les systèmes gazeux

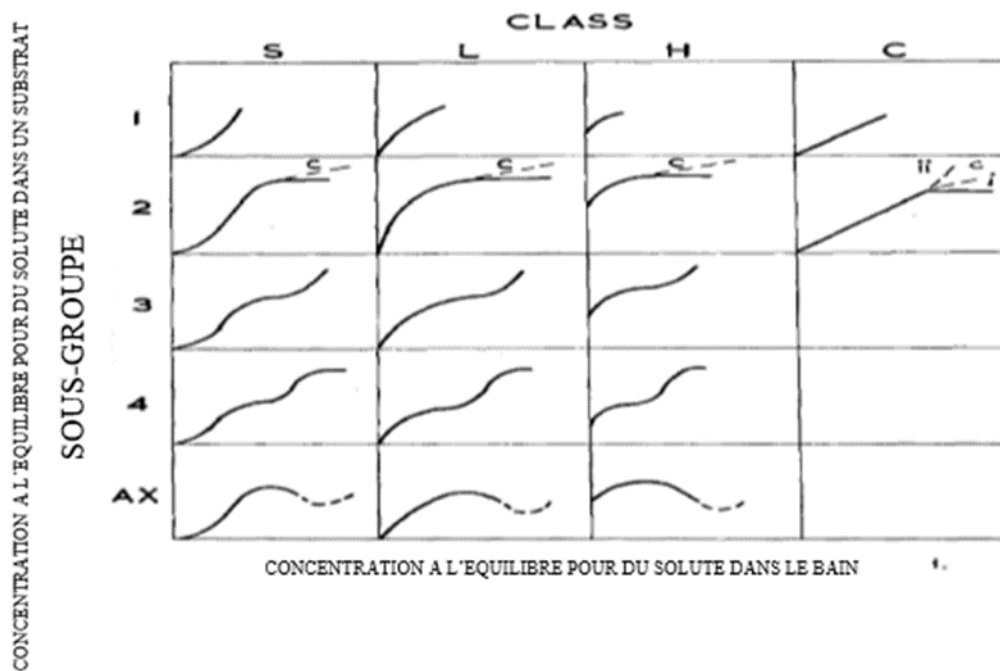


Figure 3: Les quatre Types d'isothermes en milieu aqueux (Gilles, 1974)

❖ **Interprétations des isothermes d'équilibre d'adsorption pour les systèmes gazeux**

• **Courbe de type I :**

Le milieu ne contient que des micropores saturés pour des faibles valeurs de P/P_s , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir

les mésopores. Cette forme est à rapprocher du modèle de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont équivalents.

- **Courbe de type II :**

Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à la condensation capillaire, ce qui traduit l'existence des interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

- **Courbe de type III :**

Le milieu est du même type que pour les isothermes de type II, mais les interactions milieu poreux/gaz adsorbés sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

- **Courbe de type IV :**

Les isothermes de type IV sont associés aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbant à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

- **Courbe de type V :**

Le milieu est du même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions du milieu poreux/gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

❖ **Interprétations des isothermes d'équilibre d'adsorption en milieu aqueux**

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

- **La forme « H »** est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.
- **La forme « L »** correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau.

L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

- **La forme « S »** présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes

d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

- **La forme « C »** est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

Plusieurs modèles mathématiques permettent de représenter les isothermes. Les plus répandus sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

I-2-3-2- L'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir fût la première à être développé en 1916 et est valable pour l'adsorption en phase gazeuse et en phase liquide. Il est basé sur une approche cinétique et thermodynamique. Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface d'un adsorbant. Ce modèle est simple et utilisé quand les conditions suivantes sont remplies:

- Chaque site d'adsorption peut fixer une seule entité;
- Les entités adsorbées sont liées à la surface à des sites spécifiques et localisés;
- L'énergie d'adsorption d'une entité est la même pour tous les sites;
- L'adsorption se fait en monocouche;
- Il n'existe pas d'interaction entre molécules adsorbées.

Le modèle de Langmuir peut être modélisé par l'équation :

$$Q_E = Q_m \frac{KC_E}{1+KC_E} \dots\dots\dots (1)$$

Où,

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre ($mg.g^{-1}$)

Q_m : Quantité maximale adsorbable ($mg.g^{-1}$)

K : constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$)

C_e : concentration en phase liquide à l'équilibre ($mg.L^{-1}$)

On peut réécrire l'équation 1 sous la forme :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K C_e} + \frac{1}{Q_m} \dots\dots\dots (2)$$

Le facteur de séparation R_L de Langmuir qui est un facteur essentiel caractéristique de son isotherme est calculé par la relation : **(Saifuddin and Raziah, 2007)**,

$$R_L = \frac{1}{1+k_L Q_m C_0} \dots\dots\dots (3)$$

Où,

C_0 est la concentration initiale de la solution la plus élevée.

I-2-3-3-L'isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle utilisé pour décrire l'adsorption sur les surfaces hétérogènes pour des sites d'adsorption non équivalents. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante **(Mbadcam et al., 2011)**

$$Q_e = F C_e^{1/n} \dots\dots\dots(4)$$

Le logarithme népérien de cette équation donne,

$$\ln Q_e = \ln F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots(5)$$

Où ,

F = Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$)

n = Coefficient de Freundlich

F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbé à chaque température.

Le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permet d'avoir n et F

I-2-3-4- Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-K-R)

Le modèle de D-K-R fut développé pour des substances à l'état de traces en phase aqueuse sur les solides poreux. Ce modèle est plus général que celui de Langmuir car il est applicable même pour les sites d'adsorption non homogènes **(Benhammou et al., 2005)**.

Cette isotherme suppose que la surface est hétérogène et est exprimée comme suit :

$$Q_e = Q_m \exp(-K' \epsilon^2) \dots \dots \dots (6)$$

Où,

Q_e : quantité de polluant adsorbé par unité de masse d'adsorbant en mmol.g^{-1} ;

Q_m : capacité d'adsorption de l'adsorbant par unité de masse mmol.g^{-1} ;

ϵ : est le potentiel de Polanyi, $\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_E)$;

R : constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ;

T : température absolue (K) ;

K' : constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2\text{K.J}^2$).

La forme linéaire de l'isotherme de D-R est donnée comme suit :

$$\ln Q_E = \ln Q_m - K' \epsilon^2 \dots \dots \dots (7)$$

Où,

K' est obtenue à partir de la pente du tracé de $\ln Q_e$ en fonction de ϵ^2 , et l'énergie moyenne d'adsorption E (KJ.mol^{-1}) peut être obtenue à partir de la valeur de K' en employant l'équation suivante.

$$E = (2K')^{-1/2} \dots \dots \dots (8)$$

I-2-3-5- Isotherme de Temkin :

Le modèle de Temkin (**Temkin and Pyzhev, 1940**) repose sur l'hypothèse selon laquelle la chaleur due aux interactions avec l'adsorbant décroît linéairement avec le taux de recouvrement θ . C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergiquement homogène.

Son expression mathématique est donnée par la relation :

$$\theta = \frac{RT \ln(A_T C_e)}{b_T} \dots \dots \dots (9)$$

Avec $\theta = q_e/q_m$ et $b_T = q_m RT / \Delta Q$ qui donne des renseignements sur l'énergie de liaison et sur l'affinité adsorbant-adsorbé (b_T en $J.mol^{-1}$).

I-2-3-6- Isotherme d'Elovich

Ce modèle est Basé sur le développement cinétique faisant l'hypothèse selon laquelle les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouches (**Hamdaoui and Naffrechoux , 2007**).

Son expression est la suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \theta = K_E C_e \exp - \left(\frac{Q_e}{Q_m} \right) \dots\dots\dots(10)$$

Où K_E est la constante l'Elovich (en $L.mg^{-1}$).

Son expression linéaire s'écrit :

$$\ln \frac{Q_e}{C_e} - \left(\frac{Q_e}{Q_m} \right) + \ln(K_E Q_m) \dots\dots\dots(11)$$

I-2-3-7- Isotherme de Sips

Cette isotherme a été développé pour décrire les systèmes d'adsorption hétérogènes et contourner les limites de l'isotherme de Freundlich aux fortes concentrations (**Ho et al.,2002 ; Foo et Hameed, 2010 ; Akpa et Unuabonah, 2011**). A faible concentration d'adsorbé, il se rapproche de l'isotherme de Freundlich, alors qu'à la forte concentration il se rapproche de l'isotherme de Langmuir, présumant la formation d'une monocouche d'adsorbé à la surface de l'adsorbant. Comme règle générale, les valeurs des paramètres de cette équation sont influencées par plusieurs conditions opératoires telles que l'altération du pH, la température et la concentration (**Pérez-Marín et al.,2007**). Cet isotherme s'exprime de la façon suivante :

$$Q_e = \frac{K_S C_e^n}{(1 + a_S C_e^n)} \dots\dots\dots(12)$$

Le paramètre a_S est ici la constante d'affinité d'adsorption exprimé en $(L.mg^{-1})$; n est l'index d'hétérogénéité du système. L'hétérogénéité peut provenir soit du solide, soit du soluté ou bien des deux à la fois (**Febrianto et al .,2009**).

Sa forme linéaire est la suivante :

$$\frac{Q_m}{Q_e} = \left(\frac{1}{a_S C_e^n} \right) + 1 \dots\dots\dots(13)$$

Cet isotherme est généralement mieux validé quand $n > 1$.

I-2-3-8- Isotherme de Redlich-peterson

C'est une isotherme hybride caractérisant les isothermes de Langmuir et Freundlich et qui incorpore trois paramètres. Ce modèle permet de représenter l'équilibre d'adsorption sur un vaste domaine de concentration d'adsorbat. Elle peut également être appliquée pour une adsorption des solides tant homogène qu'hétérogènes (**Kumar et Sivanesan, 2005 ; Gimbert et al., 2008 ; Ghaee et al., 2012**).

L'équation de ce modèle est la suivante :

$$Q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \dots\dots\dots(14)$$

K_R et a_R sont les constantes de Redlich-peterson.

Ici g qui est l'exposant de Redlich-peterson présente les propriétés suivantes :

- Aux faibles concentrations en soluté, ce modèle s'approche de l'isotherme de Freundlich ($g \rightarrow 0$)
- Aux fortes concentrations, cette isotherme est similaire à celle de Langmuir ($g \rightarrow 1$)

Une linéarisation de la forme mathématique de ce modèle est de la forme suivante :

$$\ln \left(K_R \frac{C_e}{Q_e} - 1 \right) = \beta \ln (C_e) + \ln (a_R) \dots\dots\dots(15)$$

I-2-4- Cinétique de l'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus s'opère en trois étapes:

- Le transfert de matières externes : la diffusion de l'adsorbat à travers le film liquide entourant les particules de l'adsorbant.
- Le transfert de matières internes macroporeux : la diffusion dans les macropores du solide de l'extérieur des grains vers les sites actifs à l'intérieur des grains;
- Le transfert de matières internes microporeux : les molécules diffusent dans les micropores;

❖ Transfert externe

La diffusion est provoquée par un gradient de concentration due à la migration d'un soluté d'une zone de forte concentration vers une zone de plus faible concentration ou à concentration initiale nulle. La cinétique de transfert dépend de la surface externe des grains d'adsorbant et donc de leur diamètre.

❖ **Transfert interne macroporeux**

Le transfert de matière macroporeux met en jeu divers mécanismes dont l'importance varie selon les propriétés de l'adsorbant. Ainsi, on peut distinguer les phénomènes suivants pouvant réagir parallèlement : la diffusion de Knudsen; la diffusion de surface; la diffusion moléculaire et la diffusion de Poiseuille.

❖ **Transfert interne microporeux**

La diffusion a lieu de la même manière que la diffusion de surface, les molécules adsorbées sur les parois des pores peuvent migrer en passant d'un site actif à un autre. Alors que la diffusion de surface dans les macropores et les mésopores est un phénomène bidimensionnel, la diffusion microporeuse est tridimensionnelle car les parois des pores sont proches les unes des autres. Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés :

- **Modèles à plusieurs sites d'adsorption**

Ces modèles sont le plus souvent rencontrés en adsorption multicouches. Ils permettent de prendre en compte l'hétérogénéité des surfaces face aux sites d'adsorption.

- **Modèles à un seul type de site d'adsorption**

Ce modèle est basé sur le même principe que celui de Langmuir. Il a permis d'expliquer la cinétique d'adsorption d'anions orthophosphates sur une illite et de gel de silice.

I-2-5- Modèles basés sur la composition du milieu

- **Modèle de pseudo-premier ordre**

Quelques réactions chimiques admettent les ordres simples ($V=KC^n$ avec $n=1$ ou 2). Mais en 1898, Lagergren (**Axtell et al., 2003**) a suggéré que l'équation de vitesse d'ordre 1 pour l'adsorption est donnée par la loi de vitesse suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \dots \dots \dots (16)$$

Où

K_1 : paramètre de vitesse (constante de vitesse d'adsorption) en min^{-1} .

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en mol.g^{-1} ;

Q_t : quantité adsorbée à l'instant t en mol.g^{-1} ;

L'intégration de l'équation 10 donne à $t = 0$ et $Q_t = 0$:

$$\ln(Q_e - Q_t) = -K_1 t + \ln Q_e \dots\dots\dots(17)$$

- Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption. L'équation de vitesse de la cinétique d'adsorption est donnée par :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots(18)$$

K_2 ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse de pseudo-second ordre.

En appliquant les conditions initiales, $t=0$ et $Q_t=0$, on a :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \dots\dots\dots (19)$$

Qui donne encore ;

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \dots\dots\dots (20)$$

La vitesse d'adsorption initiale, h ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$) est donnée par :

$$h = K_2 Q_e^2 \dots\dots\dots (21)$$

Modèle basé sur la diffusion moléculaire.

- Modèle de diffusion intraparticule

L'équation est donnée par : **(Mbadcam et al., 2011)**

$$\ln R = \ln K_{id} - \alpha \ln t \dots\dots\dots(22)$$

Où

R : est le pourcentage du polluant adsorbé ;

K_{id} : constante de vitesse de la diffusion intra particule ;

α : est un gradient dont sa valeur dépend du mécanisme d'adsorption.

- **Diffusivité intra particulaire**

L'équation générale de ce modèle qui décrit le mécanisme de diffusion d'un soluté à l'intérieur des pores d'un matériau est la suivante :

$$q_t = k_{id}.t^a + C \dots\dots\dots(23)$$

Où « C » représente l'épaisseur de la double couche (mg.g^{-1}), k_{id} la constant de diffusion intra-particulaire et a la constante exponentielle.

Webster et Morris ont observé que le tracé de la capacité d'adsorption (q_t) en fonction de la racine carré du temps ($t^{1/2}$) conduit à une droite passant par l'origine lorsque la diffusion intraparticulaire est l'étape déterminante. L'équation permettant d'y parvenir est la suivante :

$$q_t = k_{dif}.t^{1/2} + C \dots\dots\dots(24)$$

Afin de déterminer la prédominance du mécanisme de diffusion intra particulaire, **Ho et al., 2005** ont suggéré d'autres critères. La constante K_{dif} doit varier linéairement avec le diamètre des particules et avec le produit de la constante K_{diff} et la masse de l'adsorbant.

- **Modèle d'Elovich**

Ce modèle est représenté par l'expression

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta Q_t) \dots\dots\dots(25)$$

où

α : vitesse d'adsorption initiale en $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$;

β : constante de désorption en g.mg^{-1} .

Chien et Clayton ont simplifié l'équation d'Elovich en supposant que $\alpha\beta t \gg 1$ et dans les conditions initiales, ils ont trouvé :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \dots\dots\dots(26)$$

I-3- LES CHARBONS ACTIFS

I-3-1- Définition

Les charbons actifs sont des matériaux adsorbants constitués essentiellement de matières carbonées. Ils sont dotés d'une porosité très développée (**Bastami et Entezari, 2012**). Cette porosité, ainsi que la nature chimique de la surface permettent de fixer certains composés de manière préférentielle, dans une phase liquide ou gazeuse (**Dias et al., 2007**). Les charbons actifs sont obtenus à partir des bois, les coques de fruits ou de noyaux (**Dimitrios et al., 2008 ; Demiral et al., 2011 ; Jusoh et al., 2011**), ou alors le charbon fossile, le charbon de terre dégagé par la distillation des substances fluides et gazeuses qu'il contenait, la matière spongieuse et légère (**Demiral et al., 2011**).

I-3-2- Synthèse du charbon actif

Le charbon actif est fabriqué à partir de tout matériau contenant un faible pourcentage en matière inorganique et un fort pourcentage de carbone. Il est donc un matériau peu coûteux. Les matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation physique ou chimique (**Rio et al., 2005**).

I-3-2-1- La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéroatomes notamment l'oxygène et l'hydrogène sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau s'enrichit en carbone. La matière initiale, constituée d'une structure organique macromoléculaire, se décompose pour donner :

- Une fraction gazeuse riche en goudron, hydrocarbures légers, et hydrogène;
- Une fraction solide riche en carbone, appelée charbon.

Les gaz et les vapeurs qui se dégagent dans un premier temps du solide sont les produits primaires. Ces vapeurs proviennent des fragments de la structure de la matière de départ contenant ainsi plusieurs radicaux. Et la phase gazeuse consiste principalement à stabiliser les produits gazeux primaires. Quand la température est élevée, les réactions secondaires deviennent plus importantes produisant à des conditions extrêmes le méthane, l'hydrogène et la suie. La connaissance de ce qui se passe en termes de réaction chimique au cours de la carbonisation est importante pour comprendre les propriétés finales du charbon. Les atomes

de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Les différents paramètres (variables externes et internes) déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont :

- Variables externes : la Vitesse de chauffage (°C/min), la Température finale (°C) et le Temps de résidence (en heure ou minute) ;

- Variables internes ; Conductivité thermique ($J.m^{-1}.S^{-1}.C^{-1}$), les traitements préalables réalisés dans le matériau original.

Le produit d'une carbonisation est fortement influencé par la vitesse de chauffage et par la température finale. La température finale détermine la perte de masse et l'aspect de la surface du charbon. Pour déterminer la température finale idéale, on tiendra compte des paramètres suivants:

- La température finale minimale ;
- Le volume du produit qui présente une microporosité maximale à une température fixe mais différente pour chaque matériau.

Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement ci-dessous reste constant.

$$\text{rendement}(\%) = \frac{\text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100 \dots\dots\dots(27)$$

La valeur de conductivité thermique est directement liée à la taille de la particule.

En conclusion, la carbonisation est un processus durant lequel les matériaux initiaux vont être modifiés (**Parra et al., 2006**) comme suit :

- Perte des composés volatils et enrichissement en carbone ;
- Perte des composés volatils et développement de la porosité interne ;
- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone qui de cette manière, crée un solide rigide ;
- Une tendance vers l'aromatisation en deux dimensions avec l'incrément de la température et logiquement vers la fermeture de la porosité initiale.

I-3-2-2- Processus d'activation

La carbonisation donne des matériaux qui ont une structure poreuse limitée ayant pour conséquence une faible capacité d'adsorption. L'activation a pour but de développer la

structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et de créer des fonctions de surface généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées (**Girgis et El-Hendawy, 2002**). L'activation peut être soit physique soit chimique. D'une manière général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de façon à donner un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation ou taux d'activation habituellement appelé « burn-off ».

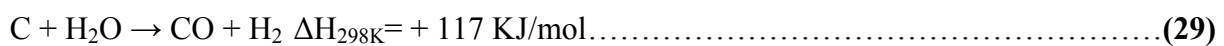
$$\text{Burn - off (\%)} = \frac{\text{masse initiale} - \text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \dots\dots\dots (28)$$

Le degré d'activation augmente avec la durée de la réaction d'activation.

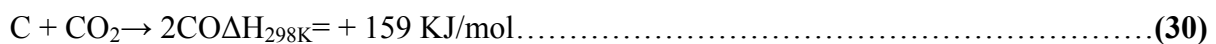
Si le Burn-off est inférieur à 50%, il y a production de micropores et s'il est compris entre 50 et 75 % il ya production des mésopores. Une activation supérieure conduit à la formation de macropores au détriment d'une microporosité.

a) L'activation physique.

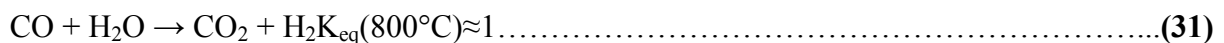
La gazéification d'un charbon est principalement réalisée entre 800-1000°C avec du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau ou un mélange des deux. La réaction de base du carbone avec la vapeur d'eau est endothermique avec la stœchiométrie suivante :



Il en va de même pour la réaction du carbone avec le dioxyde de carbone :

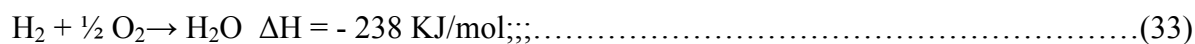


Aux conditions signalées autour de 800°C, l'eau, sous la forme de gaz rend possible l'équilibre suivant :



La molécule de CO₂ est beaucoup plus grosse que H₂O. La réactivité dépend aussi de leur dimension. Par conséquent, le CO₂ a une diffusion lente à travers le système poreux, une faible accessibilité aux micropores et possède en général une cinétique de réaction plus lente. Les réactions de gazéification, (30) et (31), ont des enthalpies positives. Grâce aux hautes températures et aussi à la combustion des produits gazeux: CO et H₂, formés in situ, selon les réactions suivantes (32) et (33), vont les rendre favorables:





Indépendamment du type de gaz utilisé dans la gazéification, la combustion du carbone a toujours lieu selon la réaction (34) :



Pour améliorer la porosité au sein d'un charbon poreux, le mécanisme d'activation diffère selon les procédures adoptées. L'utilisation du dioxyde de carbone ou de la vapeur d'eau, pour enlever des atomes de carbone sous forme de monoxyde de carbone, ne produit pas des résultats identiques. Les mécanismes chimiques d'activation thermique ne sont pas aussi simples que les équations stœchiométriques ci-dessus suggérées. On peut constater que le CO₂ ou la vapeur H₂O ne donne pas lieu à une rétro-formation pendant le processus de formation. On constate également qu'à des températures voisines de 800°C, O₂ réagit plus de 100 fois plus vite que le H₂O ou CO₂ (**Dubin, 1965**). Le processus d'activation a effectivement lieu, mais une explication plus détaillée doit être donnée. La réaction d'activation a lieu dans le film de surface qui entoure la particule. A cet endroit, la réaction est contrôlée par un processus de transfert de masses qui implique une diffusion du CO₂ ou de la vapeur d'eau vers le volume de la particule (bulk), même dans le cas du CO₂ et H₂O rétro-formés. L'égalité entre le transfert de masses et le transfert d'énergies a pour conséquence le fait que la température réelle à la surface du charbon est notamment plus basse que celle dans le flux gazeux. Cette réaction de gazéification peut aussi être étudiée cinétiquement. On obtient deux expressions analogues de type Langmuir Hinshelwood pour la vitesse de réaction v de la vapeur d'H₂O et du CO₂:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{K.p_{\text{CO}_2}}{1+K_1.p_{\text{CO}}+K_2.p_{\text{CO}_2}} \dots\dots\dots(35)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K.p_{\text{H}_2\text{O}}}{1+K_1.p_{\text{H}_2\text{O}}+K_2.p_{\text{H}_2}} \dots\dots\dots(36)$$

Où P_{CO₂}(atm.), P_{CO}(atm.), P_{H₂O}(atm.) et P_{H₂}(atm.) sont les pressions partielles des gaz, K la constante de vitesse et K₁ et K₂ les constantes d'équilibre d'adsorption. En résumé la réaction d'activation physique dépend des facteurs suivants :

- Les caractéristiques du matériau de départ : le contenu en cendres et en matières volatiles ;

- Les conditions de la pyrolyse ;
- Le gaz utilisé et sa composition ;
- La température et le temps d'activation.

b) Activation chimique

Des recherches antérieures ont montré que la méso et la macroporosité dans les charbons actifs préparés à partir de matières ligno-cellulosiques, tiennent compte de la texture botanique du précurseur. L'activation thermique permet de développer les micropores formés pendant la carbonisation. Dans le procédé chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 900°C en présence de catalyseurs d'oxydation. Ces agents chimiques favorisent la déshydratation. Le matériau brut est imprégné de ces agents mis sous forme de pâte puis ce mélange est chauffé. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Ce procédé donne un charbon actif à pore large. Le diamètre des pores dépend également des pores existant dans la matière première utilisée (**Rodriguez et Linares, 1989 ; Teng et al., 1998**).

Le schéma du processus pour la production du charbon actif, est représenté à la Figure 4.

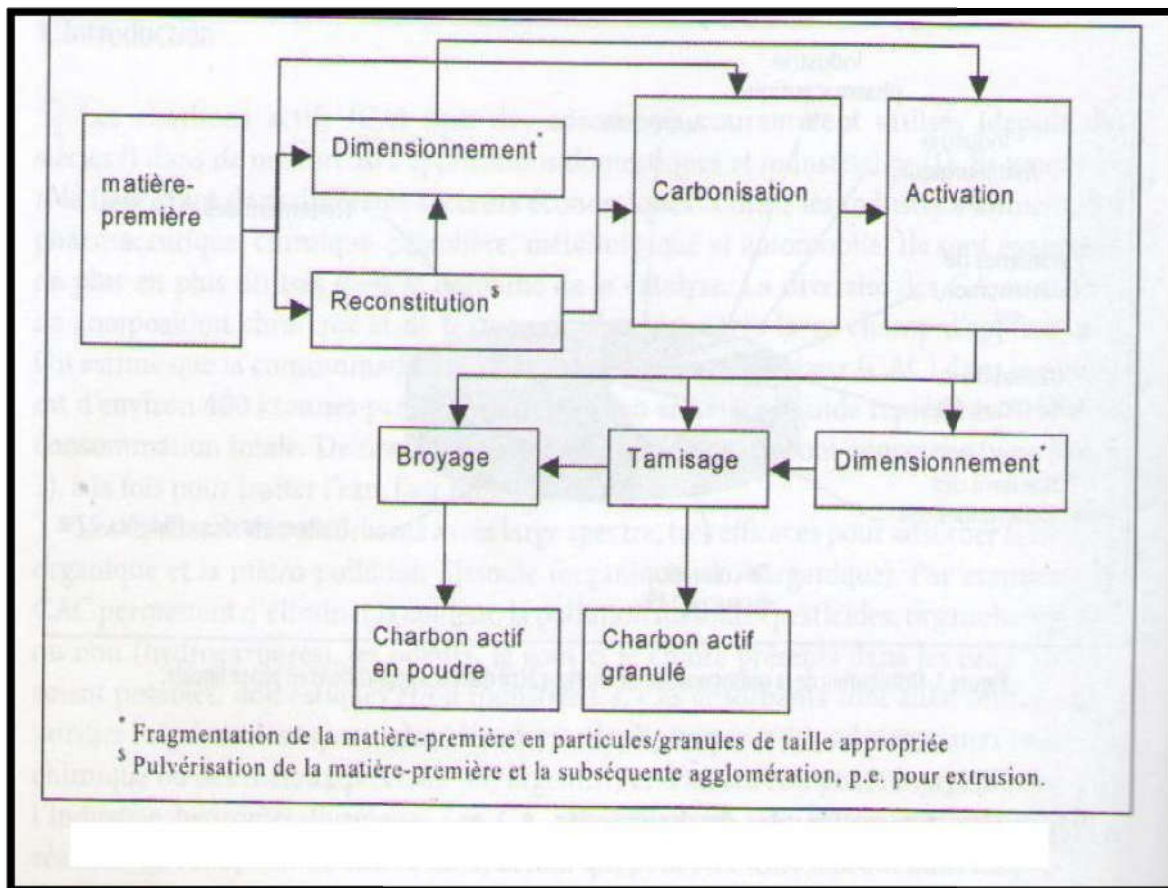


Figure 4: Schéma du processus le plus usuel pour produire un charbon actif, d'après Bansal et al. (Timur et al., 2010).

I-3-3- Propriétés physico-chimiques des charbons actifs

I-3-3-1- Microstructure des charbons actifs

La microstructure des charbons actifs contient des unités structurales de Base qui sont proches de celles du graphite pur (Jusoh et al., 2011). Cette microstructure se présente sous la forme d'un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers voir Figure 5. Les charbons actifs présentent une structure amorphe faite des unités structurales de base et proche du graphite plus ou moins relié entre eux (Jusoh et al., 2011). Ils se caractérisent par une grande diversité de taille des pores, avec une microstructure poreuse qui est un réservoir potentiel pour adsorber de nombreuses molécules simples ou complexes dans une phase gazeuse ou liquide.

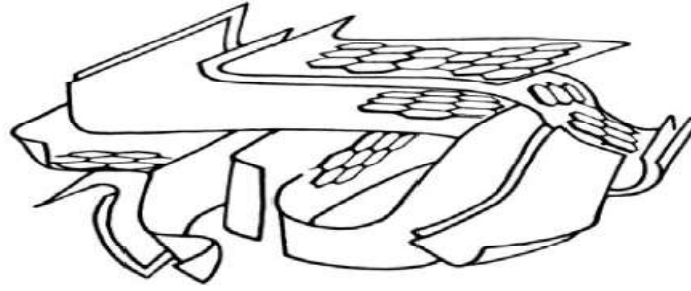


Figure 5: Représentation de la microstructure d'un charbon actif

I-3-3-2- Porosité des charbons actifs

La porosité des charbons actifs est caractérisée par la mesure de la surface spécifique exprimée en m^2/g , le volume des pores exprimé en cm^3/g , la forme géométrique et la distribution de la taille des pores. La surface spécifique des charbons actifs correspond à l'étendue de la surface externe et interne accessible par un atome ou une molécule sonde par unité de masse du solide. Classiquement la mesure de la surface spécifique se fait avec l'azote qui sert de molécule sonde de référence. Cette surface spécifique peut aller au-delà de $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ (Chen et al., 2011). Le volume poreux correspond à l'espace intra granulaire et le vide des pores au sein de la particule. Ce volume poreux peut atteindre $1,2 \text{ cm}^3/\text{g}$. En fonction de la nature du précurseur et du mode de préparation, les charbons actifs ont une masse volumique qui peut varier de $0,1 \text{ g}/\text{cm}^3$ jusqu'à $0,6 \text{ g}/\text{cm}^3$ (Flood, 1967) avec des pores intra granulaires qui peuvent varier en taille et en forme. La connaissance du diamètre des pores et leur volume ont un intérêt particulier. Une classification des pores en fonction de leur diamètre moyen a été adoptée par l'Union Internationale de la Chimie Pure Appliquée (IUPAC) (Sing et al., 1985).

Tableau II: Classification de la taille des différents pores des Cas selon IUPAC (Rouquerol F. and Rouquerol J. 1999).

Taille des pores	Diamètre (Å)	Volume poreux (cm^3/g)
Macropores	Supérieur à 500	0.2 – 0.5
Mésopores	Comprise entre 20-500	0.1 – 0.4
Micropores	Inférieur à 20	0.2 – 0.6

I-3-3-3- Caractérisation chimique

La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe, soit hydrophile, ceci dépend du mode de préparation. Le matériau pourra ainsi présenter un caractère acido-basique. En effet, les charbons actifs peuvent avoir des quantités considérables d'oxygène et d'hydrogène, et

également des atomes de chlore, de soufre et d'azote, mais en quantités plus petites. Ces éléments sont normalement présents dans le matériau précurseur et deviennent partie intégrante de la structure chimique des charbons pendant les processus de carbonisation, d'activation ou de traitements postérieurs, sous la forme de fonctions de surface. Il est donc indispensable de caractériser les propriétés de surface des charbons, en particulier il faut connaître la nature des liaisons entre les hétéroatomes et les atomes de carbone. L'hétéroatome prédominant en bordure des plans de graphène est, le plus souvent, l'oxygène sous différentes formes on parle de groupes fonctionnels de surface. Les premiers travaux portant sur l'identification et la quantification des fonctions de surface ont été réalisés par les groupes de Boehm (**Boehm et al., 1965; Boehm, 1966**) dans les années 1960. Dans des articles plus récents, Boehm (**Boehm, 1990; Boehm, 1994**) a mis en évidence les fonctions acides de surface suivantes voir Figure 6 : (a) acide carboxylique, (b) anhydride carboxylique, (c) lactone, (d) lactol, (e) hydroxyle, (f) carbonyle, (g) quinone et (h) type éther (xanthène). Les liaisons du carbone à ces groupes présents en surface sont très influencées par la structure du substrat auquel ils sont liés et par la nature des groupes voisins, de telle façon qu'une description des fonctions de surface basée sur des formes mésomériques serait certainement plus réaliste (**Ehrburger et Vix-Guterl, 2001**). Il existe également des charbons à caractère basique dont les fonctions peuvent être dosées par un acide fort comme l'acide chlorhydrique. Ces charbons résultent d'un dégazage à température ambiante puis d'une mise en contact avec l'oxygène en dessous de 200 °C ou au dessus de 700 °C. Certains auteurs attribuent cette basicité à des fonctions de surface. C'est le cas de (**Garten et al., 1957 ; Zawadzki, 1978**) qui suggèrent la présence de fonctions du type chromène, alors que (**Boehm et al., 1970**) proposent la fonction pyrone. Cependant, d'autres auteurs, comme (**Morterra et al., 1984**), pensent que ce caractère basique ne peut pas être expliqué par une fonction de surface, mais avancent plutôt que la fixation des acides serait due à des forces physiques ou à des coordinations de Lewis.

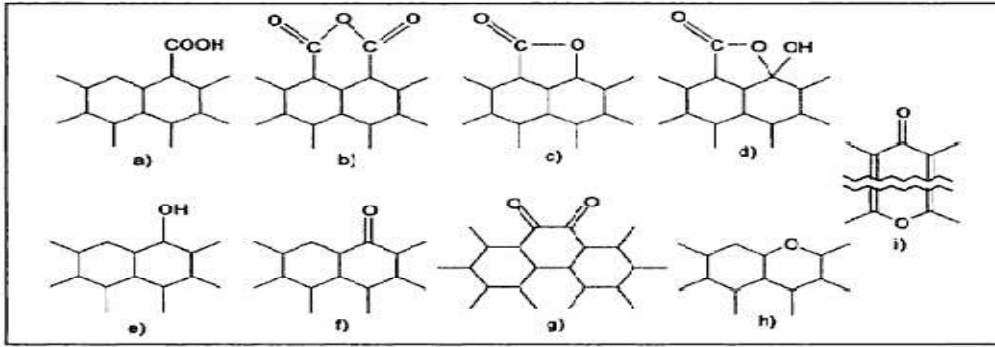


Figure 6: Structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif (Boehm, 1994).

Les fonctions de surface, en majorité de caractère acide, sont responsables du caractère amphotère des charbons actifs, qui dépend du pH du milieu. La surface d'un charbon peut donc développer soit des charges positives soit des charges négatives, comme on peut l'observer dans la figure 7. Ces charges sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou répulsion entre le soluté et l'adsorbant.

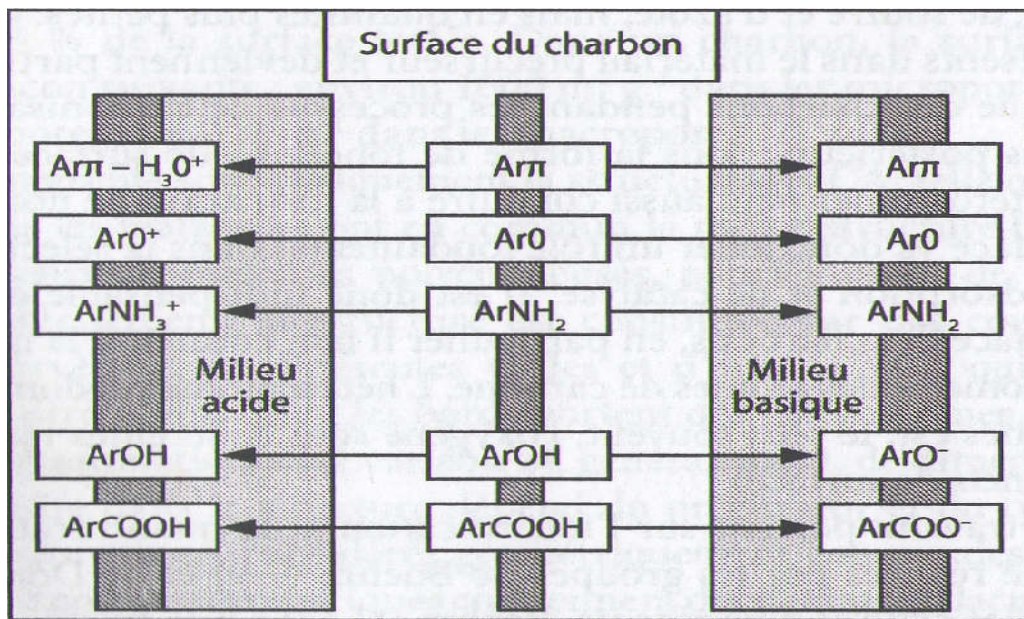


Figure 7: Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse. (Radovic et al., 2000).

I-4- MODIFICATION ET CARACTERISATION DES FONCTIONS DE SURFACE

La porosité et la chimie de surface des charbons actifs sont les facteurs prépondérants de leurs performances. Le contrôle de ces facteurs va donc jouer un rôle fondamental dans les phénomènes d'adsorption. Ces deux facteurs peuvent être optimisés : d'une part, la texture des charbons peut être modifiée en changeant les processus d'activation. Il est possible alors de préparer des matériaux présentant des porosités variées (différentes proportions de micro,

méso et macropores). D'autre part, la nature et la concentration des fonctions chimiques de surface des charbons peuvent être modifiées soit par traitement thermique ou chimique (**Figueiredo et al., 1999**). Selon le type de traitement appliqué, on obtiendra des charbons actifs avec des surfaces plus acides ou plus basiques (**Derbyshire, 2001**). Les différentes études montrent que l'oxydation en phase gazeuse augmente principalement la concentration des fonctions hydroxyles et carbonyles, tandis que l'oxydation en phase liquide provoque une augmentation de la concentration des fonctions acides carboxyliques dans la surface des charbons. Les traitements oxydants par HNO_3 et H_2O_2 permettent d'obtenir des matériaux avec des caractéristiques acides (**Figueiredo et al., 1999; Moreno-Castilla et al., 2000**). L'acide nitrique produit de grandes quantités de fonctions acides principalement acides carboxyliques, et en teneur plus faible des groupes lactones, anhydrides et phénoliques (**Figueiredo et al., 1999**). L'oxydation par l'eau oxygénée rend les charbons actifs moins acides que l'oxydation par l'acide nitrique (**Pereira et al., 2003**). Bien que le caractère basique des charbons puisse être associé à quelques fonctions de surface oxygénées fonctions par exemple les chromènes ou pyrones, la principale contribution est attribuée aux centres basiques de Lewis, libres d'oxygène, qui existent dans les plans de base des charbons. Les traitements thermiques qui permettent d'enlever ces fonctions de surface, sont utilisés pour obtenir des charbons de nature basique.

I-4-1- La neutralisation sélective ou titrage de Boehm

La méthode de neutralisation sélective, appelée titrage de Boehm (**Boehm et al., 1965 ; Boehm, 1966**), consiste à neutraliser les fonctions de surface oxygénées selon leur caractère acide avec des bases, en utilisant une gamme élargie de valeurs de pK_a de l'acide conjugué: une base ayant une valeur donnée de pK_a pour l'acide conjugué neutralisera seulement les fonctions de surface qui ont des valeurs de pK_a inférieures à celle-là. Les bases normalement utilisées sont des solutions de bicarbonate de sodium (NaHCO_3), de carbonate de sodium (Na_2CO_3), d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'éthoxyde de sodium (NaOC_2H_5). Chaque base utilisée se comportera alors de façon sélective : l'utilisation de bases de différentes forces pour neutraliser les fonctions acides en surface permet de proposer une distribution de constantes d'acidité. Le NaHCO_3 titre seulement les fonctions carboxyliques, le Na_2CO_3 les fonctions carboxyliques et les lactones, le NaOH titre les fonctions carboxyliques, lactones et phénoliques, et le NaOC_2H_5 titre les fonctions carboxyliques, lactones, phénoliques et carbonyles. La quantité de chaque fonction peut être alors estimée à partir des différences appropriées.

L'acide chlorhydrique est utilisé pour déterminer la quantité des groupements avec caractère basique.

I-4-2- Le pH de point de charge nulle (PCN)

Le pH de point zéro charge (pH_{PZC}) d'un matériau adsorbant est une caractéristique très importante de celui-ci car il détermine le pH auquel la charge nette de surface est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Il est déterminé en introduisant dans différents erlenmeyers 0,1 g d'adsorbant préalablement séché et 20 mL d'une solution décimolaire de $NaNO_3$. Le pH des solutions est ajusté entre 2 et 11 (pH_i) à l'aide d'un pH-mètre (Insmark IS128, Chine) en utilisant les solutions décimolaires de NaOH et de HCl, puis mis sous agitation pendant 48 heures à température ambiante (**Mehrabi et al., 2015**). Au terme de l'agitation, les solutions sont filtrées et le pH des filtrats sont mesurés. La différence entre les pH initiaux et finaux ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) est tracée en fonction de pH_i . Le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses correspond au pH_{PZC} (**Deng et al., 2010**).

I-4-3- La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'utilisation de l'IRTF permet l'étude des fonctions de surface des charbons actifs par l'identification des fonctions présentes, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface. Cependant, la méthode présente plusieurs inconvénients: le charbon est un matériau noir qui absorbe la plus grande partie de l'énergie; il y a une bande d'absorption complète dans toute la région du visible, en terminant dans la région de l'infrarouge (**Zawadzki, 1988**); et l'interprétation des spectres reste délicate en raison d'une superposition des bandes d'absorption et d'une intensité du signal faible en raison du caractère de corps noir du charbon. De plus, l'identification par cette technique est aussi compliquée car il est irréaliste de considérer les fonctions de surface comme des groupements isolés, comme dans la chimie organique classique (**Papirer et al., 1978; Ishizaki et Marti, 1981**). Dans la majorité des travaux publiés, on trouve généralement trois bandes à $\approx 1750\text{ cm}^{-1}$, $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ et une bande plus large centrée à 1250 cm^{-1} (**Papirer et al., 1978; Ishizaki et Marti, 1981**). La bande à 1750 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=O dans les acides carboxyliques, anhydrides et lactones. La bande à 1250 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-O dans les acides carboxyliques, anhydrides, phénols, lactones et éthers. La bande à 1600 cm^{-1} est attribuée aux fonctions carbonyle/quinone (**Papirer et al., 1978 ; Driel, 1983,**) bien que certains auteurs l'associent

aussi à la vibration d'élongation C=C dans des systèmes polyaromatiques (Pereira et al.,2007) .

I-5- Conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique en charbon actif

Une grande partie des charbons actifs du commerce sont produits à partir de la biomasse lignocellulosique notamment les coques, le bois, résidus agricoles, agro-alimentaires etc...

I-5-1- Description de la biomasse lignocellulosique

La composition chimique de la biomasse peut s'étudier à deux niveaux qui apportent des informations complémentaires : l'analyse des principaux constituants chimiques d'une part, et l'analyse élémentaire et immédiate d'autre part.

I-5-2- Les principaux constituants chimiques

La paroi cellulaire végétale est constituée principalement, de trois types de polymères : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Elle contient également de faibles quantités de matières minérales et d'extractible.

I-5-2-1- La cellulose

La cellulose est un glucide, polymère linéaire de glucose ou polysaccharide du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. Ce polysaccharide est constitué par un enchaînement de cycles glucopyranoses, avec une liaison glycosidique du type β (1→4), comme le montre la Figure 8. La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre (plus 50 % de la biomasse). La quantité synthétisée par les végétaux est estimée à 50-100 milliards de tonnes par an (Rouquerol et al., 2003).

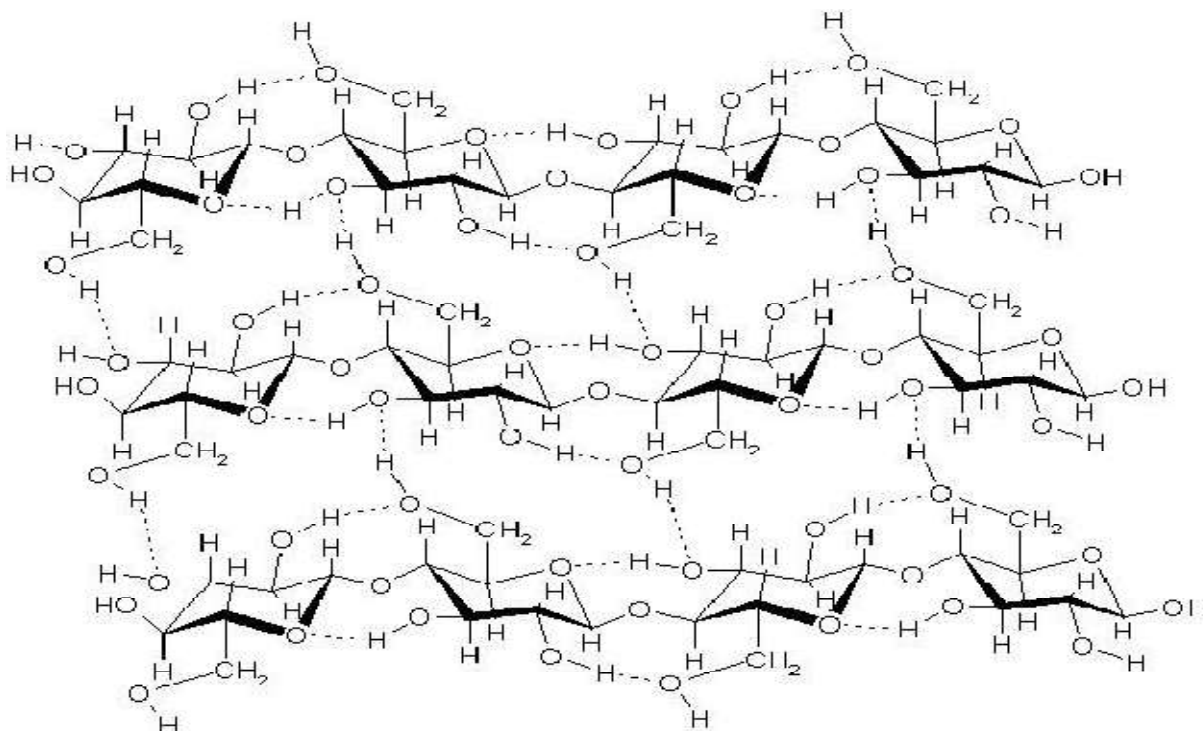


Figure 8: Structure chimique de la molécule de cellulose (Sjostrom, 1993)

I-5-2-2- Les hémicelluloses

Les hémicelluloses, polysaccharides plus complexes que la cellulose, se retrouvent également dans le tissu de certains végétaux c'est aussi un constituant majeur dans la paroi cellulaire. L'hémicellulose est un polyholoside ramifié dont la chaîne principale peut être formée de motifs xylose, galactose, ou glucose et mannose (Arnaud, 1997). Les hémicelluloses sont constituées d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant dominant est le xylane, liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques. Dans la Figure 9 est représentée la structure des molécule des hémicelluloses.

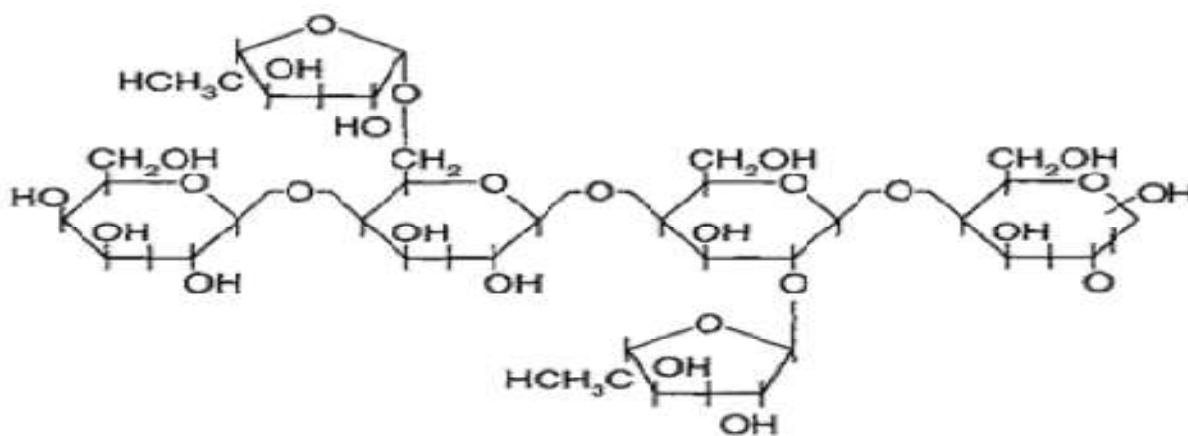


Figure 9: Structure moléculaire des hémicelluloses (Mohan et al., 2005)

I-5-2-3- La lignine

La lignine est un polymère polyphénolique tridimensionnel jouant le rôle de ciment intercellulaire permettant de rigidifier la structure des végétaux. La lignine est constituée par trois types de monomères : le coniféryle, les alcools sinapiques et le p-coumaryle. La structure d'une molécule de lignine représentée dans la Figure 10 et celle ci est le troisième biopolymère après la cellulose et les hémicelluloses, synthétisée par les végétaux. La production mondiale de lignine est estimée à 63×10^3 tonnes métriques/an (**Second Edition. Scientific American Books, D.b.W.H.F. and Company., eds. 1990**). La biomasse cumulée entre la cellulose et la lignine représente environ 70% de la biomasse totale. La fraction de chaque monomère varie de façon importante en fonction de: la lignée végétale, l'espèce, l'organe, le tissu. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certaines biomasses, pour être utilisée dans la rétention de polluants.

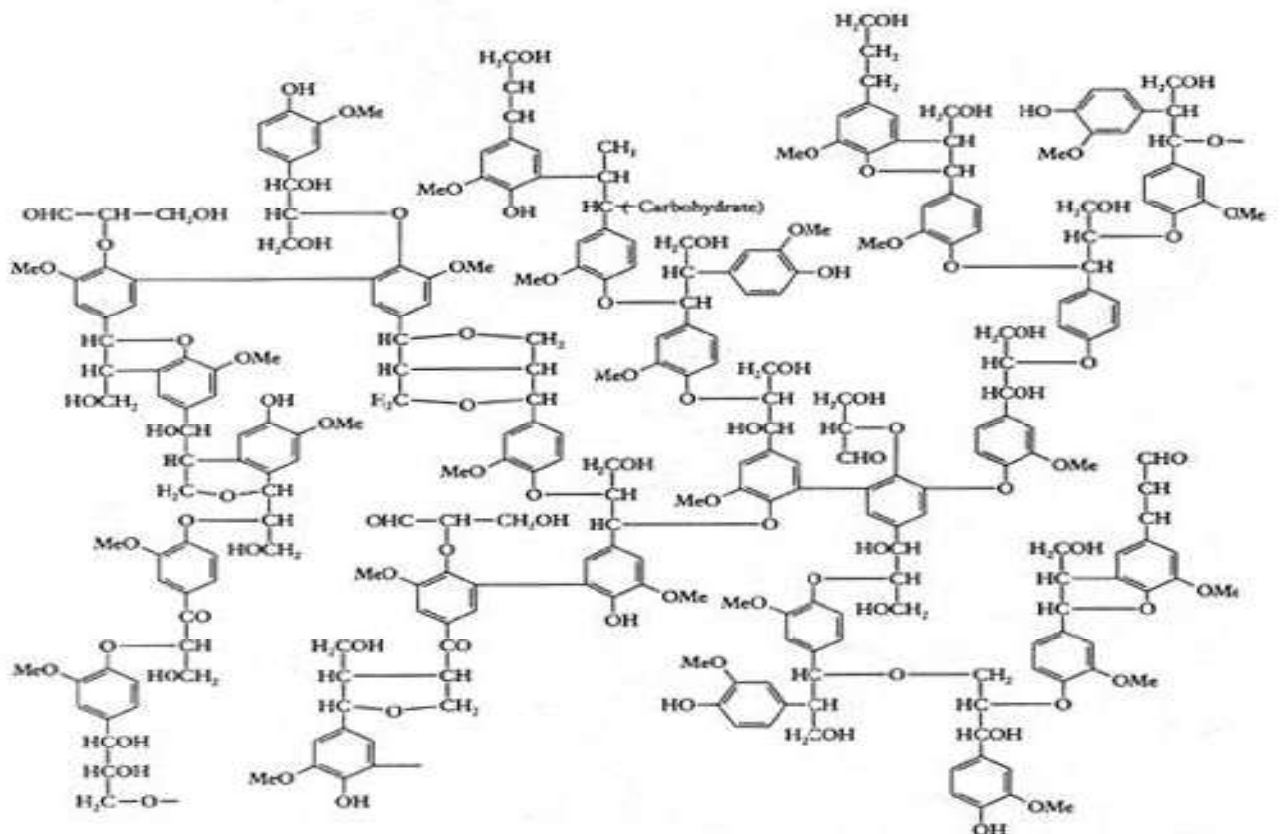


Figure 10: Structure d'une molécule de la lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques (Mohan and Pittman, 2005).

I-5-3- Analyses élémentaire et immédiate de la biomasse

La biomasse lignocellulosique est un matériau organique essentiellement constitué de carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O), azote (N), de soufre (S) et de matières minérales. L'analyse élémentaire et l'analyse immédiate sont des méthodes qui permettent de fournir des connaissances sur la nature chimique de la biomasse (**Seredych et Bandosz, 2009**). Ces techniques ne fournissent pas de détails sur les groupes fonctionnels, mais donnent des informations sur le contenu des hétéroatomes et il peut fournir des informations approximatives sur la structure chimique des charbons actifs (**Chingombe et al., 2005 ; Durán-Valle et al., 2006**) .

I-5-4 - La pyrolyse de la biomasse lignocellulosique

La pyrolyse est la décomposition thermique de matières organiques en l'absence d'oxygène ou en atmosphère pauvre en oxygène (**Williams et Reed, 2003**). Il s'agit du premier stade de la transformation thermique après le séchage. Elle permet de transformer la biomasse initiale préalablement traitée ou non en une fraction solide carbonée ou charbon ou encore appelé char, une fraction liquide (huile ou gaz condensable) et une fraction gazeuse composée de gaz incondensable.

I-6- Charbons actifs ferromagnétiques

Les charbons actifs ferromagnétiques sont des matériaux carbonés poreux ayant des propriétés ferromagnétiques. L'incorporation de nanoparticules magnétiques dans le squelette de la structure carbonée permet de conférer au charbon actif des propriétés magnétiques permanentes qui sont mises à profit pour faciliter considérablement sa récupération dans son milieu d'utilisation par simple application d'un champ magnétique. Les premiers matériaux poreux magnétiques ont été mis au point à partir de polymères ou de silice (**Zhang et al., 2012**), mais ceux à base de carbone appelés charbons actifs ferromagnétiques (**Bastami et Entezari, 2012**) ont récemment été mis au point en raison des avantages du carbone meilleur stabilité thermique, propriétés chimiques intéressantes par rapport aux polymères et aux silices. Les matériaux poreux magnétiques sont importants et utilisés dans divers domaines: par exemple comme catalyseurs (**Mohan et al., 2011**) dans certaines réactions chimiques ou bien comme adsorbants pour l'élimination de certains composés organiques et les métaux lourds et autres polluants (**Han et al., 2013**). L'intérêt de mettre en place des charbons actifs ferromagnétiques est de faciliter d'une part leur récupération en solution après traitement à

l'aide de séparateurs magnétiques, d'autre part cette technique permet d'éviter des problèmes de colmatage des filtres souvent rencontré lors de l'utilisation de charbons actifs traditionnels en poudre, et si le charbon actif est bien uniformément ferromagnétique il est possible de l'utiliser sous forme de fine poudre afin d'optimiser les surfaces de contact avec le milieu. La séparation magnétique est une technologie récente dans le procédé de traitement des eaux usées qui suscite un intérêt croissant en raison de son efficacité et de sa simplicité par rapport aux autres méthodes utilisées telles que la filtration ou la décantation. Elle permet une élimination rapide des contaminants adsorbés dans le milieu aqueux par une simple application d'un champ magnétique externe (Mohan et al., 2011). Les charbons actifs ferromagnétiques sont facilement récupérables en solution à l'aide d'un séparateur magnétique même en présence d'une forte concentration de matières solides. Par contre, dans le cas des charbons actifs traditionnels, la filtration soulève souvent les problèmes de colmatage des filtres, ce qui est difficile de mettre en œuvre. Aussi dans les procédés d'épuration des eaux usées, le charbon actif en poudre est perdu et n'est pas récupéré. Les charbons actifs ferromagnétiques peuvent par contre être récupérés et donc réutilisés.

I-6-1- Préparation des Charbons Actifs Ferromagnétiques

L'obtention de Charbons Actifs Ferromagnétiques peut se faire suivant deux approches: la première consiste à fixer des particules magnétiques telles que le Fe_3O_4 sur des Charbons Actifs (González et al., 2009). L'autre approche est basée sur l'imprégnation préalable de la biomasse avec des sels de métaux de transition donnant des oxydes ou des métaux aux propriétés magnétiques telles que le nickel ou le fer (nitrate de nickel, nitrate de fer, chlorure de fer etc.) (Yulu Diao and Fan ,2002). Suivant cette seconde méthode, l'origine des propriétés magnétiques découle des conditions de pyrolyse et d'imprégnation.

I-6-2 – Propriétés magnétiques

Les matériaux magnétiques sont classés en générale en trois catégories suivantes : les matériaux paramagnétiques, les matériaux diamagnétiques et les matériaux ferromagnétiques. Les matériaux magnétiques sont classés sur la base de leur comportement en présence d'un champ magnétique d'excitation. La susceptibilité magnétique qui est une propriété physique des solides, représente la capacité des matériaux à être aimantés par application d'un champ magnétique externe (Wang et al., 2011). Le Tableau III donne la susceptibilité magnétique de différents matériaux magnétiques.

Tableau III: Susceptibilité magnétique des principaux matériaux magnétiques (Cyr, 2007)

Matériaux magnétiques	Susceptibilité magnétique	Exemples
Diamagnétique	-1×10^{-5}	Cu, Au
Paramagnétique	10^{-5} à 10^{-3}	Al, Pt
Ferromagnétique	50 à 10^4	Fe, Ni, Co

I-7- Applications des charbons actifs dans le traitement des eaux

I-7-1 - Adsorption de composés organiques

De nombreux composés organiques toxiques peuvent être retrouvés dans les eaux potables de consommation ou dans les effluents industriels (Dubey *et al.*, 1996 ; Karanfil *et al.*, 1999). On peut citer par exemple les colorants qui font l'objet de polémiques actuellement. Différentes méthodes d'élimination de ces molécules organiques ont été développées (Tchobanoglous, 1991). Il est actuellement admis que l'adsorption sur charbon actif est une méthode de choix. En effet, le nombre de publications sur l'adsorption de composés organiques sur charbons actifs est très important (Radovic *et al.*, 2000 ; Moreno-Castilla, 2004). Le charbon actif peut être appliqué sous forme de poudre en processus discontinu ou sous forme de granulaire en colonnes. Bien que l'utilisation du charbon actif en poudre soit suffisamment flexible, elle permet d'ajuster les doses de charbon selon les nécessités, cette forme présente quelques difficultés dans la récupération du charbon. Le charbon actif en graine est normalement utilisé en lits fixes ou fluidisés, ce qui permet des opérations cycliques permettant une régénération relativement plus facile. La capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend des caractéristiques du charbon comme les propriétés texturales, la chimie de surface, la présence de cendres (Gregg et Sing, 1982 ; Bansal *et al.*, 1988 ; Radovic *et al.*, 1997). La capacité d'adsorption dépend, en particulier, de la surface spécifique et de la distribution des tailles des pores: par exemple, l'adsorption des petites molécules comme le phénol se fait dans les micropores, celle de la matière organique naturelle et des colorants plutôt dans les mésopores et dans les macropores pour les bactéries.

La capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend aussi des caractéristiques du polluant à adsorber comme sa masse molaire, sa solubilité, son pKa, sa taille moléculaire et ses groupements fonctionnels. Les conditions de la solution à dépolluer comme le pH, la

concentration du polluant, et la présence possible d'autres solutés sont aussi des paramètres importants à prendre en compte (**Nouri et Haghseresh, 2002 ; Haghseresht et al., 2002**). L'influence de la texture et de la chimie de surface des charbons actifs sur l'adsorption de composés organiques a fait l'objet de nombreuses recherches depuis plusieurs décennies. L'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur les charbons actifs en a été étudiée (**Faust et Aly, 1987 ; Radovic et al., 2000**). Et il a été montré que les mécanismes spécifiques sont encore ambigus, faisant l'objet de débats contradictoires. Toutes les études, depuis celles des travaux pionniers de (**Coughlin et Ezra, 1968 ; Matson et al., 1969**) jusqu'à celles publiées plus récemment (**Boehm, 1994 ; Rodriguez, 1998 ; Villacañas et al., 2000**), montrent que la capacité d'adsorption est significativement influencée par la chimie de surface du charbon. Cette surface est usuellement divisée en trois zones : en plans de bases, en fonctions de surface (surtout oxygénés) et en cendres inorganiques. Pour les composés aromatiques, la majorité de l'adsorption a lieu dans les plans de bases qui correspondent à $\approx 90\%$ de la surface du charbon (**Franz et al., 2000**). Néanmoins, les fonctions de surface ont une plus grande activité et elles définissent les caractéristiques chimiques de la surface du charbon. Différentes études ont montré que les fonctions acides oxygénées en surface diminuent l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse, tandis que leur absence favorise l'adsorption, indépendamment de la polarité des composés. (**Mahajan et al., 1980 ; Pendleton et al., 1997 ; Franz et al., 2000**). Ceci a été justifié parce que l'eau est surtout adsorbée en surface via des liaisons hydrogène avec les fonctions de surface oxygénées, ce qui peut produire des clusters qui peuvent alors bloquer le passage des molécules de l'adsorbat aux micropores. Une autre justification implique le fait que les fonctions oxygénées réduisent l'hydrophobicité de la surface, et par conséquent les interactions hydrophobes. Les forces d'attractions entre les solutés organiques (hydrophobes) et la surface hydrophobe du charbon actif sont fortes : ceci peut être démontré en utilisant la règle de Traube (**Moreno-Castilla, 2004**) qui implique l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la chaîne hydrocarbonée des molécules des acides aliphatiques. Une revue de la littérature permet de dégager un schéma général d'interprétation du mécanisme d'adsorption des charbons actifs. Ce mécanisme fait appel à deux types d'interactions adsorbat-adsorbant : les interactions sont, soit de type ionique (forces coulombiennes agissant entre les espèces en solution et les charges à la surface du charbon actif), soit de type non ionique (forces de van der Waals, liaisons hydrogène, interaction π - π). Il faut également ajouter des interactions de type donneur ou accepteur d'électrons car les groupements fonctionnels modifient la densité électronique

graphitique. L'adsorption d'un soluté organique sur un charbon actif peut faire intervenir des interactions ioniques ou non ioniques. Si l'adsorbat est ionisé, les premières sont prépondérantes sauf si le pH de la solution est égal au PCN. Dans le cas contraire seuls des interactions non ioniques sont possibles. C'est pourquoi, de nombreux auteurs font la distinction entre des interactions électrostatiques et les forces dispersives (**Radovic et al., 1997; Radovic et al., 2000 ; Moreno-Castilla, 2004**). En effet, les solutés aromatiques ont une grande affinité pour les plans de base en raison d'une possible interaction π - π qui est considérée comme une interaction dispersive. Les interactions électrostatiques interviennent quand le soluté est dissocié dans les conditions expérimentales utilisées (fonction du pH notamment). Pour les interactions dispersives, différents mécanismes ont été proposés : un mécanisme d'interaction π - π , un mécanisme de formation de liaisons hydrogène proposé par (**Coughlin et Ezra, 1968**) et un mécanisme de complexation donneur-accepteur d'électron proposé par (**Mattson et al., 1969**). Le mécanisme π - π est le plus cité (**Radovic et al., 2000 ; Haydar et al., 2003 ; Villacañas et al., 2006**).

Les fonctions de surface et le pH de la solution sont les facteurs les plus importants qui contrôlent le processus d'adsorption (**Moreno-Castilla et al., 1995**). La plupart des polluants aromatiques se trouvent en solution aqueuse dans une forme moléculaire donnée dans une large gamme de valeurs de pH. Dans ce cas, les interactions dispersives sont prédominantes, surtout en raison des attractions entre les orbitales π dans les plans de base du charbon et la forte densité électronique des anneaux aromatiques du soluté (interaction π - π). Cependant, lorsque le pH de la solution est très élevé ou très faible, des formes ioniques peuvent être présentes, ce qui entraîne alors la présence d'interaction électrostatiques entre les différentes formes, d'où le rôle important de la surface chargée (**Nouri et Haghseresh, 2002**).

I- 8- HISTORIQUE DES COLORANTS

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des

colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels (**Encyclopédie universalis, Les colorants, 2003**).

I-8-1- Généralités sur les colorants

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène (**Pagga et al., 1986**). Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique

conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyper conjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Zhenwang et al.,2000).

I-9- BLEU DE METHYLENE

I-9-1- Caractéristiques du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène qui est un composé chimique aromatique hétérocyclique est présenté à la Figure11, sa formule moléculaire est $C_{16}H_{18}ClN_3S$ qui est appelée 3,7-bis (diméthylamino) phénazathionium chlorure ou téraméthylthionine chlorure. A température ambiante il apparait comme un solide inodore et de poudre vert foncée qui donne une couleur bleue dans l'eau. Les propriétés du BM sont présentées dans le Tableau IV.

Tableau IV: Propriétés du BM

Propriétés générales	
Formule Moléculaire	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
masse Molaire (g/mol)	319.85
Apparence	Solide
Propriétés Physiques	
point d'ébullition (°C)	100-110
Solubilité dans l'eau (g/1000 mL)	40 (20°C)
Densité (g/mL)	1.0 (20°C)
point de fusion (°C)	45 (20°C)
Merck	6060
Colour index	52015

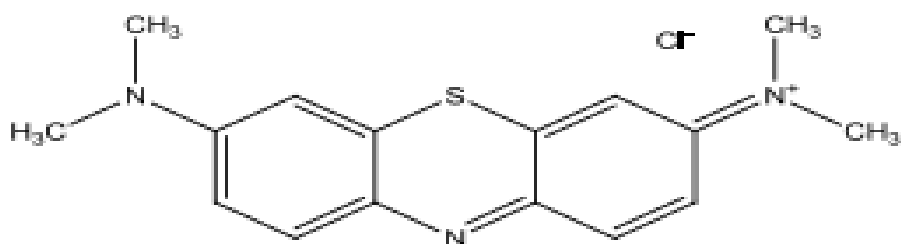


Figure 11: Structure du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est grandement utilisé comme un indicateur redox en chimie analytique et photo sensibilisateur, en médecine il est utilisé comme colorant. La production et l'utilisation du bleu de méthylène comme colorant pour papier, teinture microscopique, intermédiaire chimique, agent médicinal et colorant cosmétique peut résulter de son émission dans l'environnement à travers les vapeurs d'eau (Ndi et Ketcha, 2013)

I-9-2- Toxicité du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est nuisible s'il est avalé, inhalé, ou en contact avec la peau. Il cause des sévères irritations des yeux y compris la carcinogénicité, le bleu de méthylène est généralement produit par les industries textiles en termes d'eaux usées qui contiennent un taux élevé de composés organiques et colorés. Par conséquent les effluents déversés par les industries de teinture sont fortement colorés et dans lesquels le bleu de méthylène peut être toxique pour les être vivants aquatiques qui reçoivent ces eaux. La présence du bleu de méthylène dans les systèmes aqueux est inacceptable et sont généralement visibles aux concentrations inférieures à 1ppm affectant ainsi le système aquatique. Il inhibe ainsi la diffusion de la lumière du soleil dans l'eau, par conséquent réduit le processus photosynthétique des plantes aquatiques (Ndi et Ketcha 2013). D'où l'élimination ou la réduction du taux de bleu de méthylène avant décharge dans des eaux environnementales est importante. Cependant, une étude de la littérature révèle que le bleu de méthylène a été utilisé pour les études de l'adsorption, pas seulement des soucis environnementaux, mais aussi pour le fait qu'il a été reconnu comme un adsorbat modèle pour l'élimination des composés organiques comme un résultat pour la connaissance du taux d'adsorption des charbons actifs (Ndi et Ketcha, 2013).

I-10- L'IODE

L'iode dans les conditions standards est un solide gris flambant. Il peut se sublimer à température ambiante en un gaz de couleur rose violacée ayant une odeur irritante. Cet

halogène forme des composés avec beaucoup d'éléments mais il est moins réactif que les autres membres de son groupe et il a des caractéristiques brillantes des métaux. L'élément iode se dissout facilement dans le chloroforme et le carbone tétrachlorure. La solubilité de l'élément iode dans l'eau peut être augmentée par addition du potassium iodure (KI). L'iode moléculaire (I₂) réagit réversiblement avec l'ion négatif (I⁻) pour donner l'anion triiodure (I₃⁻) qui se dissout bien dans l'eau. Les propriétés de l'iode sont montrées dans le Tableau V.

Tableau V: Propriétés de l'iode

Propriétés Générales	
Apparence	Violet-gris noir, brillant
Masse Atomique (g/mol)	126.90447
configuration Electronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
Nombre d'électrons par orbitale	2, 8, 18, 18, 7
propriétés physiques	
Phase	Solide
Densité (g/cm ³)	4.933
point de fusion (°C)	113.7
point d'ébullition (°C)	184.3
chaleur de fusion (KJ/mol)	15.52
chaleur de vaporisation (KJ/mol)	41.57
Propriétés atomiques	
structure Cristalline	Orthorhombique
Etat d'Oxydation	±1, 5, 7
Electronégativité	2.66
premier niveau d'ionisation (KJ/mol)	1.008

Deuxième niveau d'ionisation (KJ/mol)	1.845
Troisième niveau d'ionisation (KJ/mol)	3.180
rayon atomique (pm)	140
Rayon Covalent (pm)	133
rayon de van der Waals (pm)	198

Les composés iodés sont rares dans la croûte terrestre. Ils sont très solubles dans l'eau et cet élément est concentré dans les eaux de mer. En outre, l'iode et ses composés sont premièrement utilisés en médecine, en photographie et dans les colorants. Cependant le contact direct de l'iode avec la peau peut causer des lésions. Les vapeurs d'iode sont très irritantes pour les yeux et les membranes des muqueuses.

La concentration de l'iode ne doit pas excéder $1\text{mg}/\text{m}^3$ dans l'air (**Cheol-Min et Katsumi, 2002**). Quand il est mélangé avec l'ammoniac, peut former l'azote triiodure qui est extrêmement sensible et peut exploser de façon inattendue. L'iode est fatal pour les humains si 2 à 3 g de celui-ci sont consommés. Les ions iodures ont une toxicité similaire à ceux des ions bromures (**Cheol-Min et Katsumi, 2002**).

CHAPITRE II: MATERIEL ET METHODES

Introduction

Ce chapitre constitue la partie expérimentale de ce travail. Nous présenterons brièvement les différentes techniques de caractérisation, les instruments et les protocoles expérimentaux utilisés au cours de ces travaux.

II-1- Produits chimiques utilisés

Tableau VI: Produits chimiques utilisés

Nom et formule chimique	Pureté(%)	fournisseur
Hydroxide de Sodium (NaOH(s))	≥ 98	Fluka
Acide Chlorhydrique(HCl)	36	Fluka
Bleu de Méthylène(C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S)	Pure	Merck
Pastilles du diode (I ₂)	Pure	Merck
Iodure de Potassium (KI)	Pure	Fluka
Thiosulphate Sodium(Na ₂ S ₂ O ₃)	Pure	Fluka
Chlorure de sodium (Na Cl)	pure	Merck
Amidon (C ₆ H ₁₂ O ₆)	Pure	Merck
Fer(III) Chlorure (FeCl ₃)	98	Merck
Chlorure de Sodium (NaCl)	pure	LOBA Chemie

II-2- Préparation des charbons actifs ferromagnétiques

Dans le but d'élaborer des matériaux récupérables, moins coûteux et efficaces pour l'adsorption des substances organiques toxiques en milieu aqueux, nous proposons dans cette étude la préparation des charbons actifs ferromagnétiques à partir des déchets agricoles notamment les épiluchures de manioc.

II-2-1- Prétraitement de matière première

Le protocole expérimental est présenté comme suit : Les déchets agricoles (épluchures de manioc) proviennent de la région du Centre, Département du Mbam et kim ; plus précisément dans l'arrondissement de Mbangassina, puis, transportées pour le Laboratoire de Chimie Physique de l'université de Yaoundé 1. Ces épluchures de manioc ont été nettoyées, séchées, broyées puis tamisées dans le but d'obtenir des particules de diamètres inférieures à 0,9 mm.



Figure13: Racines de manioc (image par Ndongo, Fev.2017)



Figure 12:Epluchures de manioc (image par Ndongo, Fev.2017)

II-2-2- Activation

L'étape d'activation permet de développer la structure poreuse et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne. L'oxydation des atomes de carbone des cycles aromatiques produit des sites actifs et des pores de diamètre important. Ici nous avons retenu l'activation chimique parmi les types d'activation connus. Dans cette étape, nous avons d'abord mélangé la biomasse de manière homogène avec le fer(III) chlorure de pourcentage 3,75% pour une durée de 3h d'agitation, ensuite filtré puis séché à l'étuve à 110°C jusqu'à évaporation complète de l'eau pendant 24 h.

II-2-3- Carbonisation

La carbonisation a commencé de la température ambiante avec une vitesse de 10°C/min jusqu'à une température de (500 ; 650 ; 800) °C, après un temps de résidence de (120) min. Le charbon actif ferromagnétique obtenu a été lavé à l'eau distillée et enfin séché dans une étuve à 110 °C. Tous les charbons ont été broyés et les fractions retenues (diamètre=75 µm) ont été placées pendant 24 h dans une étuve à 110 °C ; puis conservées dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation.

II-3- Techniques de caractérisation des épluchures de manioc et du charbon actif ferromagnétique

Ces matériaux ont été caractérisés par plusieurs techniques notamment, l'analyse immédiate et élémentaire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectrométrie de fluorescence X, la diffractométrie des rayons-X, l'adsorption du diazote, la microscopie électronique à balayage (MEB) et rayons-X dispersifs en énergie (EDX).

II-3-1- Adsorption du Bleu de Méthylène

Le bleu de méthylène, colorant cationique, est une molécule organique, elle a été choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. Le bleu de méthylène absorbe habituellement à la longueur d'onde 664 nm.

II-3-1-1- Préparation de la solution mère de Bleu de Méthylène 500 ppm

Une masse de 0,5g de bleu de méthylène a été pesée, puis introduite dans une fiole de 1000 mL, ensuite nous avons complété à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge pour obtenir une solution de concentration 500 ppm. La solution a été laissée sous agitation pendant une journée. Nous avons prélevé 150 mL de cette solution pour introduire dans une fiole de 250mL et afin d'obtenir une solution fille de 300 ppm qui nous permettra de déterminer l'indice du bleu de méthylène.

II-3-1-2- Indice du bleu de méthylène

Nous avons placé 0,1g de charbon actif ferromagnétique avec 100 mL de solution fille de bleu de méthylène préparée précédemment dans un réacteur ; puis l'ensemble a été porté sous agitation pendant 4 h. Après agitation, on a prélevé 1 mL de filtrat que nous avons dilué dans une fiole de 100 mL. Puis, nous avons passé au spectrophotomètre dans le domaine d'UV-Visible l'échantillon préparé pour mesurer l'absorbance, afin de déterminer la quantité de colorant adsorbée donnée par la relation suivante:

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_r) V}{m} \dots\dots\dots (37)$$

Q_{ads} : Quantité du BM adsorbée par unité de masse de charbon actif (en mg.g⁻¹),

C_0 : Concentration initiale du bleu de méthylène (mg.L^{-1}),

C_r : Concentration résiduelle du BM à l'équilibre (mg.L^{-1}),

V : Volume de l'adsorbat (L),

m : masse de l'adsorbant (en g).

II-3-2- Adsorption de l'iode

Le but de cette manipulation est de déterminer la quantité d'iode adsorbée par le charbon actif ferromagnétique. L'indice d'iode (en mg.g^{-1}) permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif grâce à une solution de I_2 qui peut être corrélée avec la surface spécifique BET. Elle traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour de petites molécules. L'adsorption des molécules de I_2 donne des renseignements sur la microporosité des charbons actifs.

On place 0.1g de charbon actif ferromagnétique dans un réacteur puis on ajoute 30 mL de solution de I_2 (0.02N). On laisse sous agitation pendant 3 h. Ensuite, on dose le filtrat avec la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.005N).

II-3-2-1- Préparation des solutions I_2 et de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

On mélange 2.53 g de I_2 et 5.06 g de KI dans un mortier en porcelaine puis, on les broie. Le mélange est introduit dans une fiole de 1000 mL qu'on complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La fiole est ensuite placée sous agitation à l'abri des rayons solaires.

Dans une fiole de 100 mL on introduit 1.24 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ puis on complète à l'eau distillée. 25 mL de cette solution sont ensuite dilués dans une fiole de 500 mL.

II-4- Analyse immédiate des EM et CAFEM

II-4-1- Analyse immédiate des EM

L'analyse immédiate consiste en la détermination des taux d'humidité, de matière volatile, de cendre et de carbone fixe. Ceux-ci ont été déterminés suivant les protocoles ci-dessous :

II-4-1-1- Détermination de la teneur en humidité

Le taux d'humidité est déterminé par simple séchage à l'étuve. Une masse d'échantillon est pesée et placée dans un creuset sec et de masse bien connue. L'ensemble est ensuite séché à l'étuve à $120\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h, refroidie jusqu'à température ambiante dans un

dessiccateur puis pesé (ASTM). Le taux d'humidité est alors calculé à partir de l'équation ci-dessous : (Ndi et al. 2014)

$$\text{Humidité} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \dots\dots\dots(38)$$

Où, m_i et m_f (g) représentent respectivement les masses de l'échantillon avant et après le séchage.

II-4-1-3- Détermination de la teneur en matières volatiles

Le Taux de matière volatile est déterminé par la méthode standard (ASTM). Environ 1,0 g d'échantillon est placé dans un creuset avec couvercle (de masse connue) et placé dans un four puis chauffé jusqu'à 900 °C pendant 7 min. Une fois le creuset refroidi jusqu'à température ambiante, il est pesé et le taux de matière volatile est donné par l'équation suivante : (Ndi et al. 2014)

$$\text{matière volatile} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \dots\dots\dots(39)$$

Où, m_i et m_f (g) représentent respectivement les masses de l'échantillon avant et après le séchage.

II-4-1-2- Détermination de la teneur en cendres

Le Taux de cendre est déterminé selon la méthode standard (ASTM). Ainsi, 0,1 g d'échantillon préalablement séché (celui obtenu après la détermination du taux d'humidité) est mis dans un creuset sec de masse connue et placé au four à 650 °C pendant 3 heures. Une fois le creuset refroidi jusqu'à température ambiante, il est pesé et la masse obtenue est celle de la cendre. Le taux de cendre est alors donné par l'équation suivante. (Ndi et al. 2014)

$$\text{Cendre} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \dots\dots\dots(40)$$

Où, m_i et m_f (g) représentent respectivement les masses de l'échantillon avant et après la carbonisation.

II-4-1-3- Détermination du Taux de carbone fixe

Le taux de carbone est une valeur calculée, résultant de la somme des pourcentages d'humidité, matières volatiles et cendre ôtées de 100. (Ndi et al. 2014)

$$\text{Carbonfixe} = 100 - (\% \text{Humidité} + \% \text{Matière volatile} + \% \text{Cendre}) \dots \dots \dots (41)$$

II-5- pH du point de charge nulle

Le pH du point de charge nulle (pH_{PCN}) d'un matériau adsorbant est une caractéristique très importante de celui-ci, car il détermine le pH auquel la charge nette de surface est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Il est déterminé en introduisant dans différents erlenmeyers 0,1 g d'adsorbant préalablement séché et 20 mL d'une solution décimolaire de NaNO_3 . Le pH des solutions est ajusté entre 2 et 11 (pH_i) à l'aide d'un pH-mètre (Insmark, Chine) en utilisant les solutions décimolaires de NaOH et de HCl, puis mis sous agitation pendant 48 h à température ambiante (Mehrabi et al., 2015). Au terme de l'agitation, les solutions sont filtrées et le pH des filtrats sont mesurés. La différence entre les pH initiaux et finaux ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f$) est tracée en fonction de pH_i . Le point d'intersection entre la courbe et l'axe des abscisses correspond au pH_{PCN} (Deng et al., 2010).

II-6- Méthodes d'analyses physiques

II-6-1- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(IR)

Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. La région du spectre IR s'étend de 0.75 à 300 μm , soit un nombre d'onde de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence qui dépend du type de liaison. Seules les vibrations qui font varier le moment dipolaire de la molécule absorbent les radiations infrarouges.

II-6-1-1- Principe

Un faisceau de lumière IR traverse l'échantillon à analyser. La lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une

substance, quelle que soit sa nature physique. Comme c'est souvent le cas, l'échelle de la transmittance, en ordonnée est linéaire, le nombre d'onde exprimé en cm^{-1} est porté en abscisse selon une échelle, elle est aussi linéaire. La plupart des appareils modernes sont contrôlés par un ordinateur dont le logiciel polyvalent permet une représentation variée des résultats telles que, la transmittance en fonction de la longueur d'onde ou encore l'absorbance en fonction du nombre d'onde par exemple.

II-6-1-2- Préparation de l'échantillon

Le protocole varie avec l'état physique de l'échantillon, les principaux réactifs utilisés sont les pastilles à base de KBr, les cuves ou une goutte de liquide entre deux lames de KBr.

II-6-1-3- Echantillon liquide et gazeux

L'échantillon liquide peu visqueux et volatil est introduit dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée, soit le liquide visqueux et peu volatil est déposé entre les deux lames de KBr.

Pour les échantillons gazeux, les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides.

II-6-1-4- Échantillon solide

Pour des solides cristallisés, si on ne les dissout pas, on peut les mettre en suspension dans un liquide visqueux, dont les bandes sont aussi plus gênantes que possible, comme l'huile de vaseline. Un autre moyen d'étude consiste à évaporer une goutte de solution concentrée sur une lame d'halogénure optiquement plane, mais le plus habituellement, on utilise la technique de pastille. Une petite quantité de substance est triturée avec du bromure de potassium ou chlorure alcalin pur et sec. Le mélange homogène est ensuite comprimé sous une forte pression et sous vide pour former une lame face parallèle (Coleman, 1993). Cette lame ou pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

II-6-2- La spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire qui permet de déterminer non seulement la nature mais de quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon. Cette technique utilise les phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique,

émission spontanée, diffraction des rayons X). Cependant elle ne peut détecter les éléments légers (faible numéro atomique) tels que : l'hydrogène(H), lithium(Li) et le béryllium(Be). De plus la détection du carbone(C), du bore (B), de l'azote(N), du fluor(F) et de l'oxygène (O) est délicate (Bechhoff et al., 2006). Le principe de l'analyse est le suivant : L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique. (Valérie, 2014) nous excitons notre échantillon avec un rayonnement standard et nous analysons le rayon propre réémis par l'échantillon.

II-5-3- Analyse au Microscope Electronique de Balayage (MEB) et Rayons-X Dispersifs en Energie (EDX)

II-6-31- Principe

Le microscope électronique à Balayage (MEB ou SEM pour scanning electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matières, capables de produire des images de la surface d'un échantillon. Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de désexcitation). Le volume d'émission des photons X, de l'ordre du μm^3 , dépend de l'énergie des électrons incidents du numéro atomique moyen de l'échantillon cible et de l'énergie du niveau initialement ionisée.

L'analyse chimique par EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) consiste à une détection de ces photons en utilisant un détecteur solide Si-Li (détection par dispersion d'énergie). L'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire. On obtient un spectre des raies (en réalité une succession des pics), chacune correspondant à des photons X d'énergie donnée, donc à un élément donné. L'intensité des raies caractéristiques étant proportionnelle à la concentration de l'élément dans le volume analysé, cette analyse est une théorie quantitative. Cependant interviennent des facteurs de correction qui dépendent des paramètres de l'échantillon, et qu'il

est donc difficile de calculer. C'est pourquoi on parle le plus souvent d'analyse semi-quantitative. La limite de détection se situe aux alentours de 0.1% à 1% de concentration (pour les éléments à poids atomiques moyens ou légers, et sauf superposition malheureuse de pics caractéristiques). Les détecteurs permettent de détecter les éléments légers (C, O, N ...) et même à la limite le bore. Mais le rendement est très faible car les photons de bore sont absorbés par la fenêtre qui protège le détecteur.

II-6-3-2- Préparation des échantillons et protocole d'analyse

On disperse la poudre de l'échantillon sur une pastille adhésive de carbone placée sur un support d'échantillon. Les conditions de travail pour l'analyse EDX sont les suivants : tension d'accélération de 20kv, courant de sonde de 1 A, distance de travail fixée à 19 mm. On vérifie que le temps mort (durée pendant laquelle le détecteur traite une impulsion et ne peut pas accepter de nouveaux photons) est compris entre 15 et 30% du temps total. La composition de chaque échantillon est mesurée 5 fois minimum en sélectionnant différents grains présent dans la poudre. Comme indiqué plus haut, ces analyses restent cependant semi-quantitatives car pour une étude quantitative, il faudrait un échantillon plan, poli et massif (non poreux). Elles peuvent cependant doubler les analyses élémentaires détaillées précédemment.

II-7 - Adsorption en phase gazeuse.

II-7-1- Principe

Cette méthode est basée sur la mesure à basse pression de l'adsorption-désorption du gaz à basse température constante et de l'évaluation des isothermes. Les gaz utilisés sont ceux qui peuvent être liés par physisorption à la surface du solide, en particulier N₂ à 77,4 K; Ar à 77,4K ou à 87,3K et le CO₂ à 195 K ou 273,15K. Les résultats obtenus dépendent soit des différentes tailles des molécules de gaz, et donc, de leurs différentes accessibilité aux pores, soit de leur température de mesure.

II-7-2- Analyseur micromeritique

La caractérisation d'un charbon actif nécessite la connaissance de sa surface spécifique et sa porosité. Cette surface est généralement déterminée par la méthode élaborée par Brunauer, Hemmet et Teller communément appelée méthode BET et la porosité avec un porosimètre ou par la distribution de la taille des pores selon la méthode Barrett, Joyner et Halenda ou BJH.

II-7-3- Préparation de l'échantillon

Le but est d'évacuer les molécules d'eau, de CO₂, d'huile qui se sont déposées dans la structure poreuse de l'échantillon. Pour cela, on procède à un dégazage de l'échantillon sous vide et à température appropriée (en prenant soin de respecter les propriétés physiques de l'échantillon). La préparation de l'échantillon s'effectue avec le four et la pompe à vide intégrés. Avant l'analyse, on cherche à connaître le volume du porte échantillon à l'aide d'hélium (dans un bain réfrigéré). L'azote a été utilisé comme adsorbat l'azote à -196°C, elle emploie des mesures volumétriques pour déterminer les quantités de gaz adsorbées en fonction de la pression d'équilibre afin de construire l'isotherme d'adsorption et l'équation de BET correspondante ; ce qui donne enfin accès à la valeur de la surface spécifique de l'échantillon.

II-7-4- Détermination de la Surface Spécifique

La relation définissant l'isotherme B.E.T. d'adsorption en multicouches peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_0} \dots\dots\dots(42)$$

V et V_m sont respectivement le volume adsorbé et le volume nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche, P et P₀ la pression et la pression de liquéfaction du gaz à la température de l'isotherme. En portant $\frac{1}{V(P-P_0)}$ en fonction de P/P₀ on obtient une droite de pente $\frac{C-1}{V_m C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$.

A partir de V_m on peut, grâce à la loi de Mariotte (PV_m = N_m RT), calculer le nombre N_m de molécules nécessaires pour recouvrir la surface d'une monocouche d'adsorbat. La surface totale S de l'échantillon est égale à N_m multiplié par la surface σ₀ occupée par une molécule d'adsorbat. σ₀ peut être calculée à partir de la relation suivante: (Ndi et al., 2014)

$$\sigma = 2 \sqrt{3 \left(\frac{M}{4\sqrt{2}DN_0} \right)} \dots\dots\dots (43)$$

Avec N₀ le nombre d'Avogadro, M et D respectivement la masse molaire et la densité du gaz liquide.

Connaissant V_m , on peut alors déterminer la surface spécifique S_{BET} avec la relation (44):

$$S_{BET} = \sigma \frac{V_m N}{V_M} \dots\dots\dots (44)$$

Avec σ : surface occupée par une molécule de vapeur

N : Nombre d'Avogadro ($6.025 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

V_m : volume molaire (22.4 L/mole pour les gaz parfaits)

Le gaz utilisé est l'azote à 77 K donc $\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$.

II-8 - Diffraction des rayons-X

II-8-1- Principe

Le principe physique qui est à la base de cette technique se décompose en trois étapes :

- Excitation et ionisation en couche profonde de l'atome cible ;
- Remplissage de la lacune électronique ainsi créée par un électron provenant d'une couche externe ;
- Relâchement de l'excédent d'énergie par émission d'un rayon-X caractéristique de l'atome en question.

L'émission des rayons-X caractéristiques dépend des transitions électroniques orbitales des atomes du matériau analysé. Quand un électron est éjecté par une particule chargée (le proton), l'atome s'ionise et est laissé dans un état excité. Cette énergie peut être libérée par la transition d'un électron d'une couche supérieure vers une couche interne s'accompagnant de l'émission d'un photon X (**Jenkins et al., 1995**).

II-8-2- Acquisition et traitement du signal

On utilise généralement un détecteur à semi-conducteur (Si dopé ou Li) dont l'efficacité et la résolution sont largement supérieures à celle des anciens détecteurs scintillations et à flux gazeux : résolution comprise entre 140 et 180 ev sur la raie k alpha du manganèse $E=5,90 \text{ kev}$; efficacité (pourcentage due photons X incidents produisant des impulsions) limitée à basse énergie (1kev ; facteur limitant = fenêtre d'entrée) et haute énergie ($>100\text{kev}$ facteur limitant = épaisseur du cristal). La gamme de détection de ce type de détecteur s'étend de 150 ev à 6kev généralement. Sa surface de détection (10 à 100 mm²),

ainsi que la distance échantillon /détecteur détermine l'angle solide de détection. Pour chaque photon X détecté, la chaîne d'acquisition génère une impulsion électrique d'amplitude proportionnelle à l'énergie du photon, le signal analogique est alors amplifié, puis converti en valeur numérique, ce qui permet d'obtenir un spectre.

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Ce chapitre est divisé en deux grandes parties dont la première présente des résultats obtenus au cours de la caractérisation préliminaire du précurseur ; les résultats obtenus lors de l'optimisation des conditions de préparation des CAFEM par activation chimique ainsi que les résultats des caractérisations des CAFEM obtenus dans des conditions optimales. La seconde partie traite de l'étude des mécanismes mis en jeu au cours du processus d'adsorption du BM par le CAFEM obtenu dans les conditions optimales. Cette troisième partie est divisée en deux sections : la première présente les résultats obtenus au cours de l'exploitation des modèles basées sur les isothermes d'adsorption et la seconde ceux obtenus au cours de l'exploitation des modèles basées sur la cinétique d'adsorption.

III-1- ANALYSE DES EPLUCHURES DE MANIOC

III-1-1- Analyse immédiate des EM

L'analyse immédiate nous a permis d'évaluer les taux d'humidité, de cendre, de matières volatiles et de carbone fixe présents du précurseur. Parmi les différents paramètres de l'analyse immédiate, le taux de cendre et le taux d'humidité sont ceux qui influencent les propriétés d'adsorption d'un charbon actif. La détermination du taux de cendre est le critère utilisé pour la détermination du taux de composés inorganiques dans le matériau de départ. Il est également connu que le taux de cendre a un effet significatif sur la qualité du charbon. Le taux de cendre élevé diminue la surface spécifique des charbons actifs obtenus par activation chimique. Ce phénomène s'explique par le simple fait que les cendres, par leur nature inorganique, ne se décomposent pas pendant la pyrolyse et qu'en outre elles rendent difficiles le processus de l'activation du charbon actif (**Demirbas et al., 2004**). En effet, la présence des matières inorganiques rendent difficile le processus d'activation puisque ces dernières s'intercalent dans la structure carbonée, bouchent les pores et entraînent une diminution de la porosité du charbon actif. Pour que le charbon actif soit considéré comme un bon adsorbant, son taux de cendre ne doit pas être trop élevé <12% (**Ayral, 2009**). Plus le taux de cendre est faible, meilleur est le charbon actif. Le taux d'humidité représente la quantité d'eau physiquement liée au charbon actif. La valeur classique de la teneur en humidité varie entre 1

et 5% en masse (Belkebir, 2007). Quand la teneur en humidité est élevée dans le charbon actif, elle influence son pouvoir d'adsorption. Les résultats de l'analyse immédiate sont représentés par la Figure 14 :

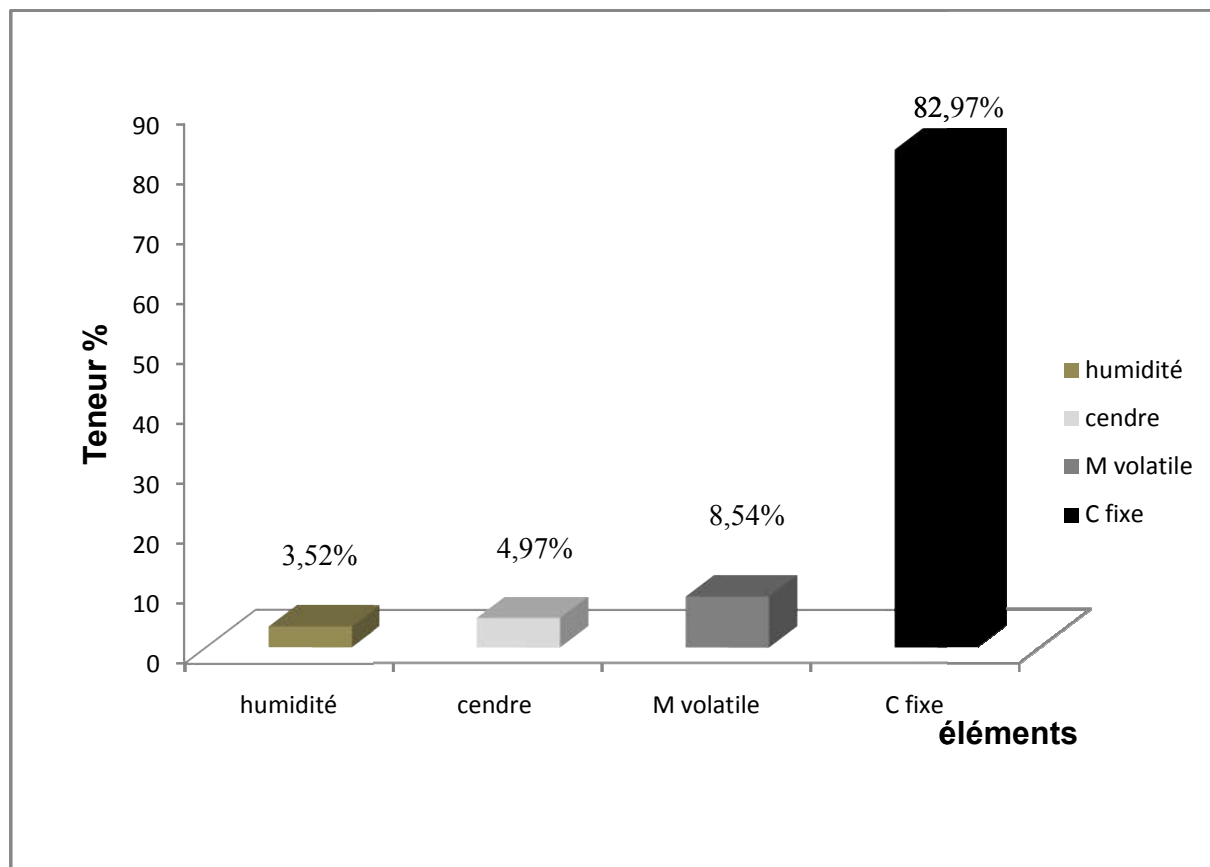


Figure 14: Analyse immédiate des EM

A partir des résultats de la Figure 14, nous remarquons que le taux de cendre assez faible qui est de 4.97% pourrait être un avantage pour synthétiser un charbon actif de surface spécifique élevée. Au vu de la teneur en cendre assez faible pour la biomasse, on peut dire qu'elle est constituée quasi-entièrement de matière organique et particulièrement d'élément carbone avec la teneur de 82.97%. En outre, le taux de carbone fixe élevé permet d'affirmer que les conditions opératoires pour l'obtention du CAFEM permettent préalablement l'obtention de la cellulose anhydre ; ce composé associé avec la lignine confère donc une teneur plus importante en carbone. La valeur observée est comparable aux charbons actifs préparés à partir d'autres matériaux lignocellulosiques tels que les coques de noix de cola (Ndi et al., 2014) et les balles de riz (Scoulou et Zabaniotou, 2007). Le taux d'humidité quant à lui est de 3.52% et celui de matière volatile 8.54%. D'après ce qui a été détaillé

précédemment, cela est un bon indicateur pour l'obtention de charbon actif de bonne qualité (Demirbas et *al.*, 2004 ; Belkebir, 2007 ; Ayrat, 2009 ; Ndi et *al.*, 2014).

III-1-2- analyse de dispersion d'énergie de rayons-X (EDX) des épiluchures de manioc

Une analyse chimique complémentaire des EM a été réalisée par microsonde à dispersion d'énergie de rayons-X (EDX) associée à un microscope électronique à balayage. Cet instrument conduit plutôt à une analyse en surface des échantillons à cause de la faible épaisseur de pénétration des électrons (de l'ordre du micron). Par ailleurs il s'agit surtout d'une analyse qualitative du fait des défauts de surface (aspérités, pores) et de l'hétérogénéité des grains de poudre. Le spectre relatif aux EM est présenté par la Figure 15.

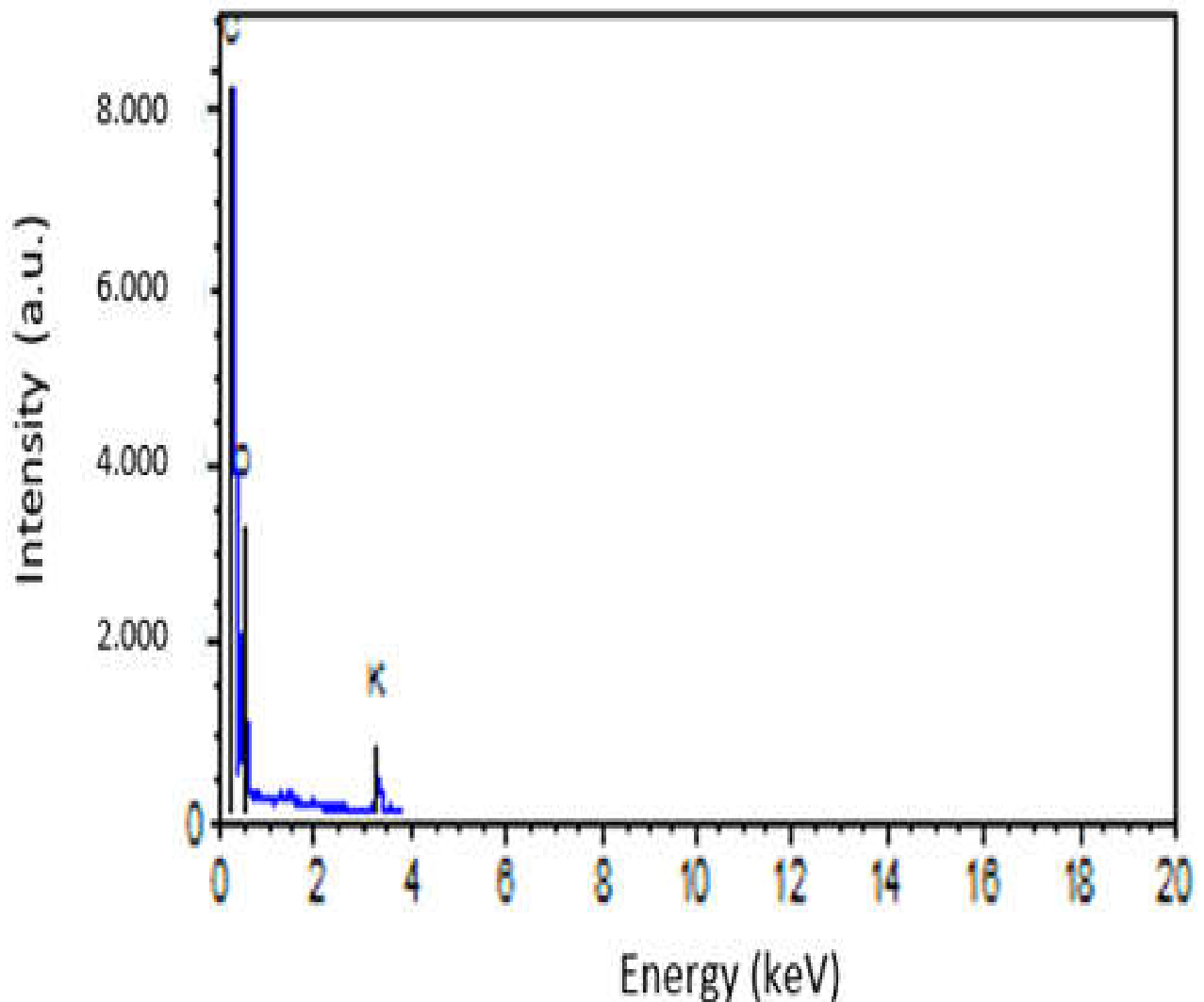


Figure 15: spectre EDX des EM

Il ressort donc de cette Figure que le précurseur EM est riche en carbone, en potassium et en oxygène. Ce qui fait de ce matériau un bon précurseur pour la préparation du charbon actif. Ceci est en parfait accord avec les résultats obtenus par l'analyse élémentaire et l'IR.

III-2- Préparation et caractérisation des CAFEM

Le processus de préparation des charbons actifs ferromagnétiques à partir des épluchures de manioc (qui est une matière lignocellulosique) par activation chimique est représenté par la Figure 16 ci-dessous dans le pourcentage 3.75%. La caractérisation des adsorbants poreux a été réalisée suivant plusieurs méthodes décrites dans le chapitre I. Caractériser ces matériaux adsorbants revient à déterminer leurs propriétés physico-chimiques. Concrètement, il s'agit de déterminer la surface spécifique des matériaux par la méthode BET, évaluer la texture interne du CAFEM à partir de l'indice d'iode et la texture externe par l'adsorption du bleu de méthylène, identifier les groupements fonctionnels à la surface des matériaux à partir de la spectroscopie infrarouge, l'analyse par la diffraction des rayons-X qui a permis de déterminer la structure cristalline, la fluorescence X.

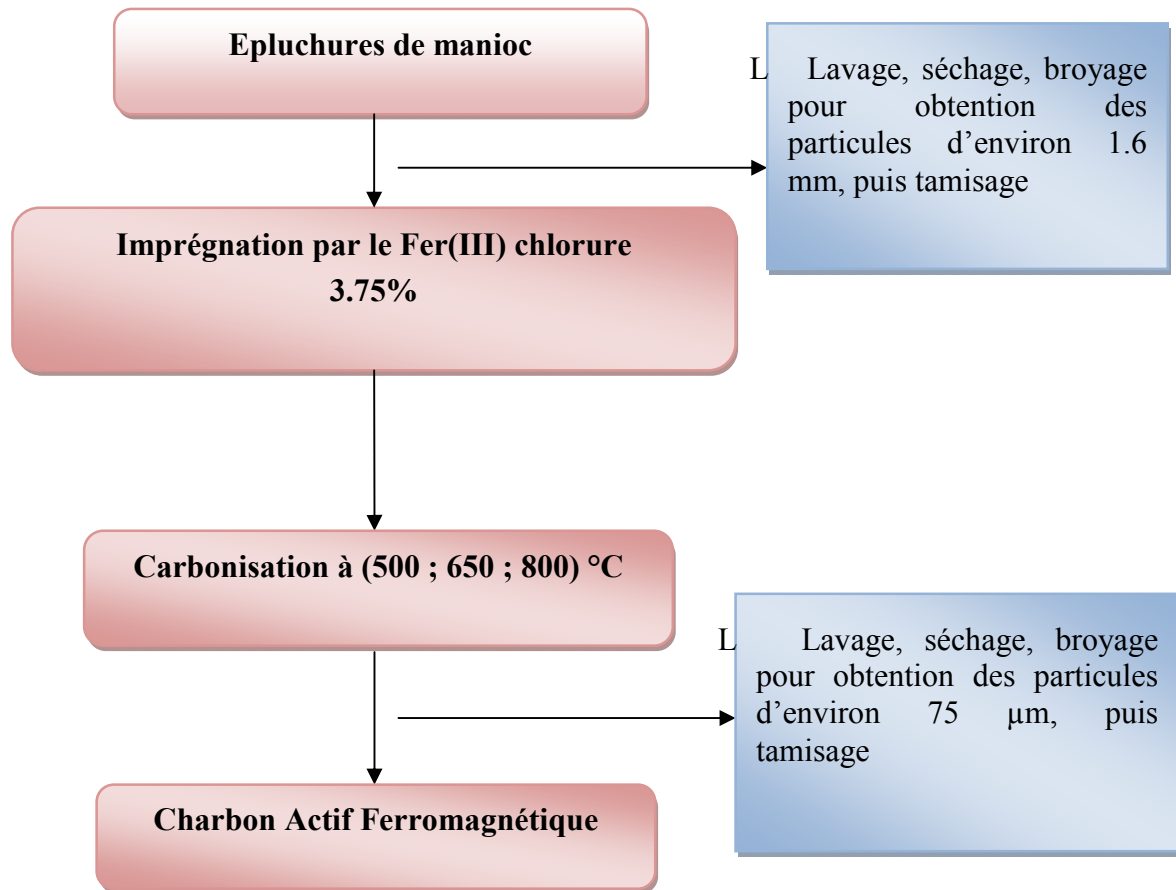


Figure 16: Représentation schématique du processus de préparation du Charbon Actif Ferromagnétique.

La localisation des conditions opératoires pouvant conduire aux meilleures caractéristiques du charbon actif devrait être retenue également comme l'un des objectifs à atteindre.

Afin de voir l'effet de la Température de carbonisation sur le rendement, burn –off, Indice de bleu de méthylène, l'indice d'iode et le taux de capture, les épluchures de manioc ont été imprégnées avec une solution de FeCl_3 3.75%, la température de carbonisation a été variée de 500°C à 800°C.

III-2-1- Rendement et burn -off des CAFEM

Les charbons actifs microporeux sont produits lorsque le degré du burn-off est inférieur à 50% tandis que les macropores sont produits quand le burn-off est supérieur à 75%. Par contre si le burn-off est compris entre 50 et 75%, il a une structure poreuse mixte et contient tous les types de pores (**Dubin**,1965 ; **Abdoul et al.,2013**).Les résultats de cette analyse sont consignés dans le Tableau VII.

Tableau VII: Caractéristiques des Charbons Actifs Ferromagnétiques

Echantillon	t (min)	T (°c)	Ratio(%)	Rendement (%)	Burn -off (%)	Structure
CAFEM1		500		38.98	61.05	
CAFEM2	120	650	3.75	32.00	68	Mixte
CAFEM3		800		30.43	69.6	

Nous remarquons que tous les échantillons présentent des rendements acceptables compris entre]30 , 40]%, c'est-à-dire CAFEM1 (38.98%), CAFEM2 (32.00%) et CAFEM3 (30.43%)et ont également un degré de burn-off compris entre]50,75]%, avec CAFEM1 (61.05%), CAFEM2 (68%) et CAFEM3(69.6%), on doit s'attendre ainsi à une structure poreuse mixte présentant les trois types de pores, c'est-à-dire le micro, meso et macropores.

III-2-2- Indice de bleu de méthylène et l'indice d'iode

Les résultats du test d'adsorption de l'iode et du bleu de méthylène sont décrits par les Figures 17 et 18 ci-dessous. Il est à rappeler que le colorant (la molécule de bleu de méthylène) et l'iode renseignent sur la capacité d'adsorption des charbons vis à vis des molécules de grandes tailles et petites tailles respectivement et peuvent donner d'utiles informations sur l'ouverture des pores (**Awwa, 1991**). Le Bleu de méthylène et l'iode sont considérés comme des indicateurs de mésoporosité et de microporosité respectivement et l'étude de leur adsorption sur un support poreux traduit la capacité de ce matériau à adsorber les molécules de poids moléculaire moyen et petite respectivement (**Bestani et al., 2008; Rafatullah et al., 2010**).

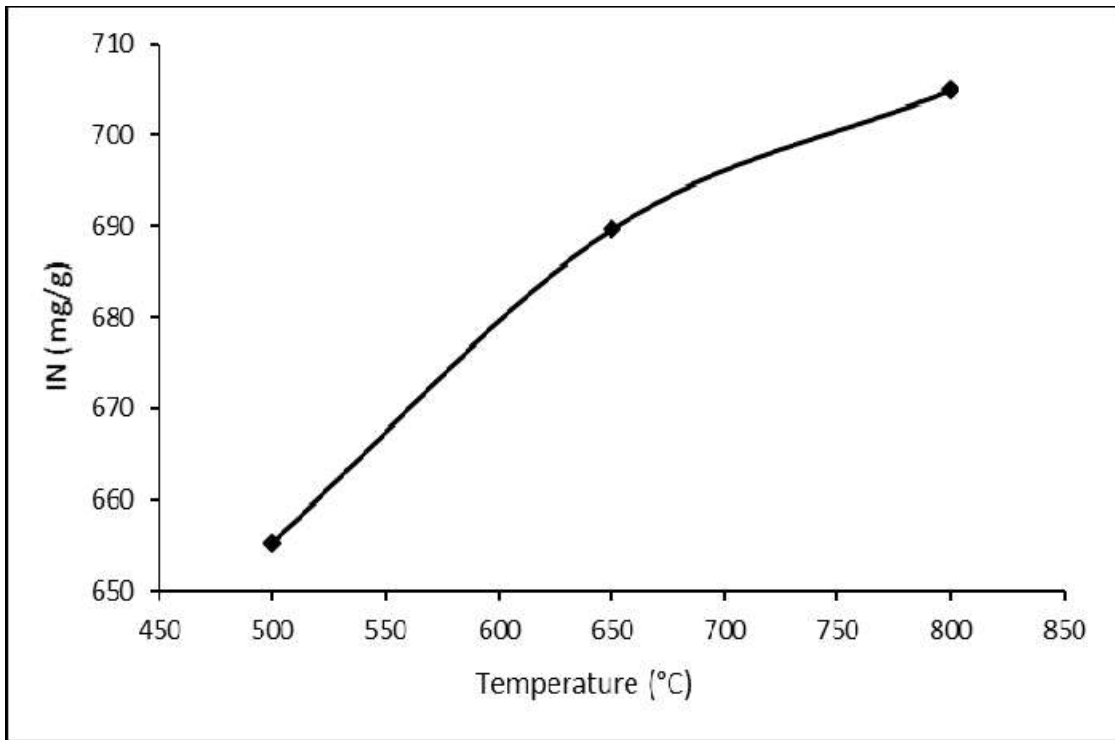


Figure 17: Courbe de l'indice d'iode

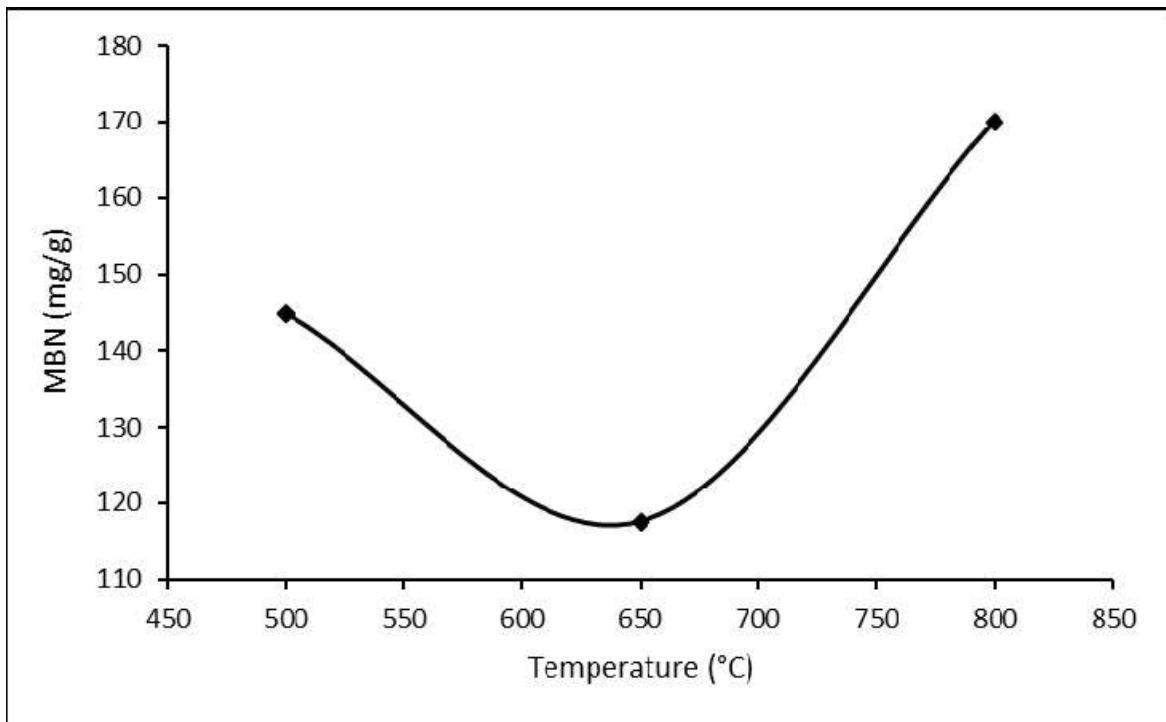


Figure 18: Courbe de l'indice de bleu de méthylène

La Figure 17 montre que l'indice d'iode de CAFEM augmente avec la température de carbonisation et atteint la quantité la plus élevée avec une valeur de 704.85 mg/g à 800°C. L'augmentation de la quantité de l'iode peut être attribuée à la formation de nouveaux micropores et une structure poreuse bien développés sur la surface du matériau avec l'augmentation de la température de 650 à 800 °C (**Duan et al., 2011**).

La Figure 18 présente la diminution de l'indice de BM de 500 °C à 650°C. Cette diminution peut être due au fait que dans cette plage, les micropores se forment principalement à la surface du matériau et ces derniers ne sont pas favorables à l'adsorption des molécules de grosse taille telle que le BM. Cependant, l'augmentation de l'indice de BM est importante lorsque la température de carbonisation augmente de 650°C à 800°C. Ceci peut être attribué au fait que l'augmentation de la température peut développer davantage la structure des pores, principalement les micros et les mesopores simultanément, augmentant ainsi l'adsorption des grosses molécules telles que le BM. Une augmentation de température de 650°C à 800°C convient donc pour la préparation de CA possédant à la fois une structure micro et mésoporeuse (**Caturla et al.,1991**). Le CAFEM possède des structures mésoporeuses développées comme indiqué par l'indice de BM 170 mg/g. Nous pouvons conclure que ce matériau possède à la fois des mesopores et des micropores. Ces résultats sont similaires avec ceux de Pelekani et al., (2000).

III-2-3- Taux de capture

La séparation magnétique est un procédé physique complexe basé sur les phénomènes et propriétés magnétiques des substances. Elle permet de séparer des particules magnétiques grâce aux forces magnétiques et mécaniques développées par un séparateur magnétique qui produit dans la matrice d'extraction une distribution de champ agissant sélectivement sur les particules réagissant à l'aimantation. En d'autres termes, la séparation magnétique est un procédé qui utilise la force engendrée par un système magnétique pour séparer des particules de propriétés magnétiques différentes.

Pour tester les propriétés magnétiques des différents matériaux, le Laboratoire ne disposant pas d'équipements adéquats nécessaires pour mesurer quantitativement leur aimantation c'est-à-dire un magnétomètre (méthode de caractérisation permettant d'obtenir la courbe d'aimantation, déduire l'aimantation à la saturation et la susceptibilité magnétique du matériau), il a fallu dans un premier temps mettre en place une méthode simple et efficace

en utilisant un aimant permanent dont le but est de quantifier le taux de capture, soit la quantité de CAFEM captée par l'aimant par rapport à la masse de CAFEM injectée (voir équation 45), qu'il est possible de retirer d'un bécher à l'aide d'un aimant permanent. Nous avons employé un aimant et une balance de précision qui ont permis de déterminer la masse après expérimentation. Pour ce faire nous avons introduit dans un bécher 1g de CAFEM, puis appliqué un aimant directement au contact du charbon, le déplacer pour une durée de 30 secondes sur toute la surface intérieure du bécher. Retirer l'aimant avec le charbon qui y a été retenu, peser le bécher contenant le reste de charbon. Le taux de capture correspond à la masse de charbon actif captée par l'aimant par rapport à la masse de charbon actif initialement injectée

$$T_a = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100 \dots \dots \dots (45)$$

Où m_0 est la masse du prélèvement de CAFEM et m_1 est la masse après le retrait de l'aimant. Les Figures 19 - 22 montrent clairement le processus.

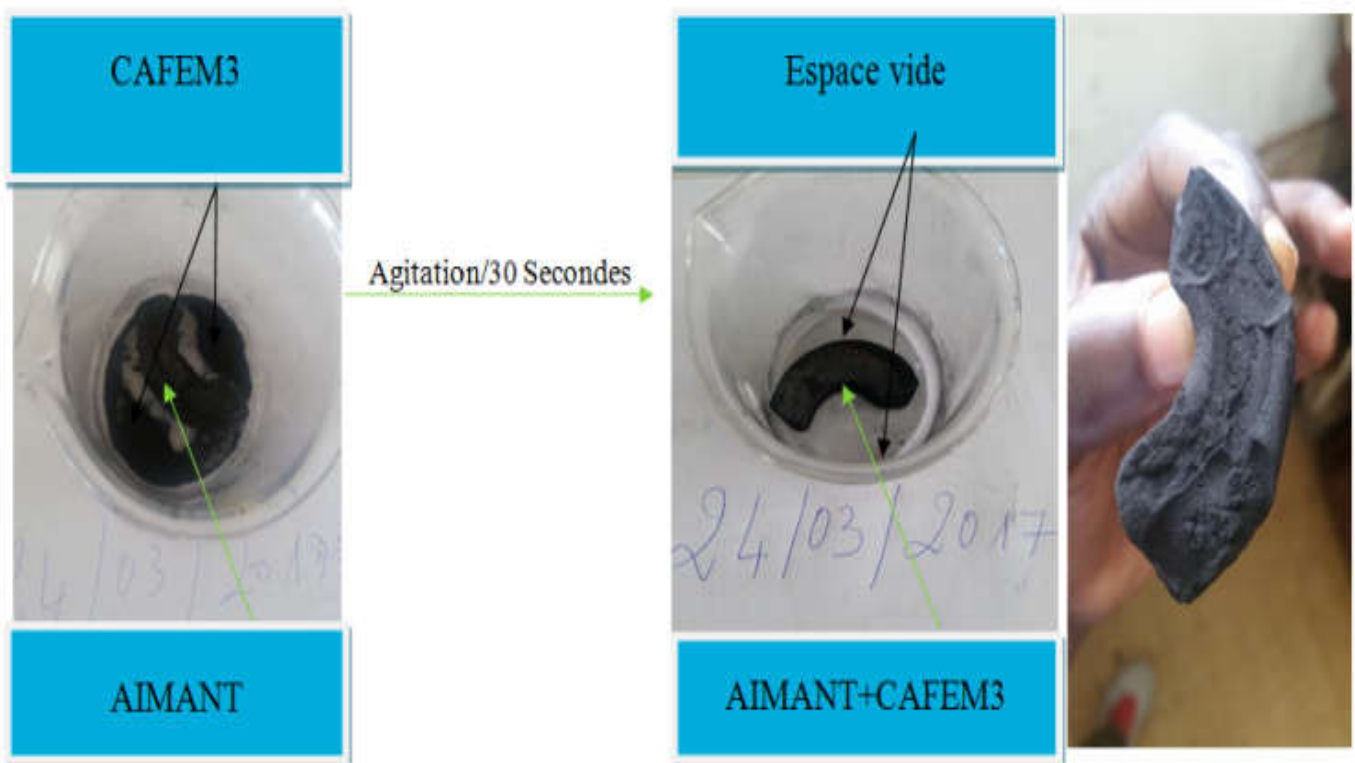


Figure 19: Activité de CAFEM3/30 Secondes en milieu sec avec $T_a = 100\%$

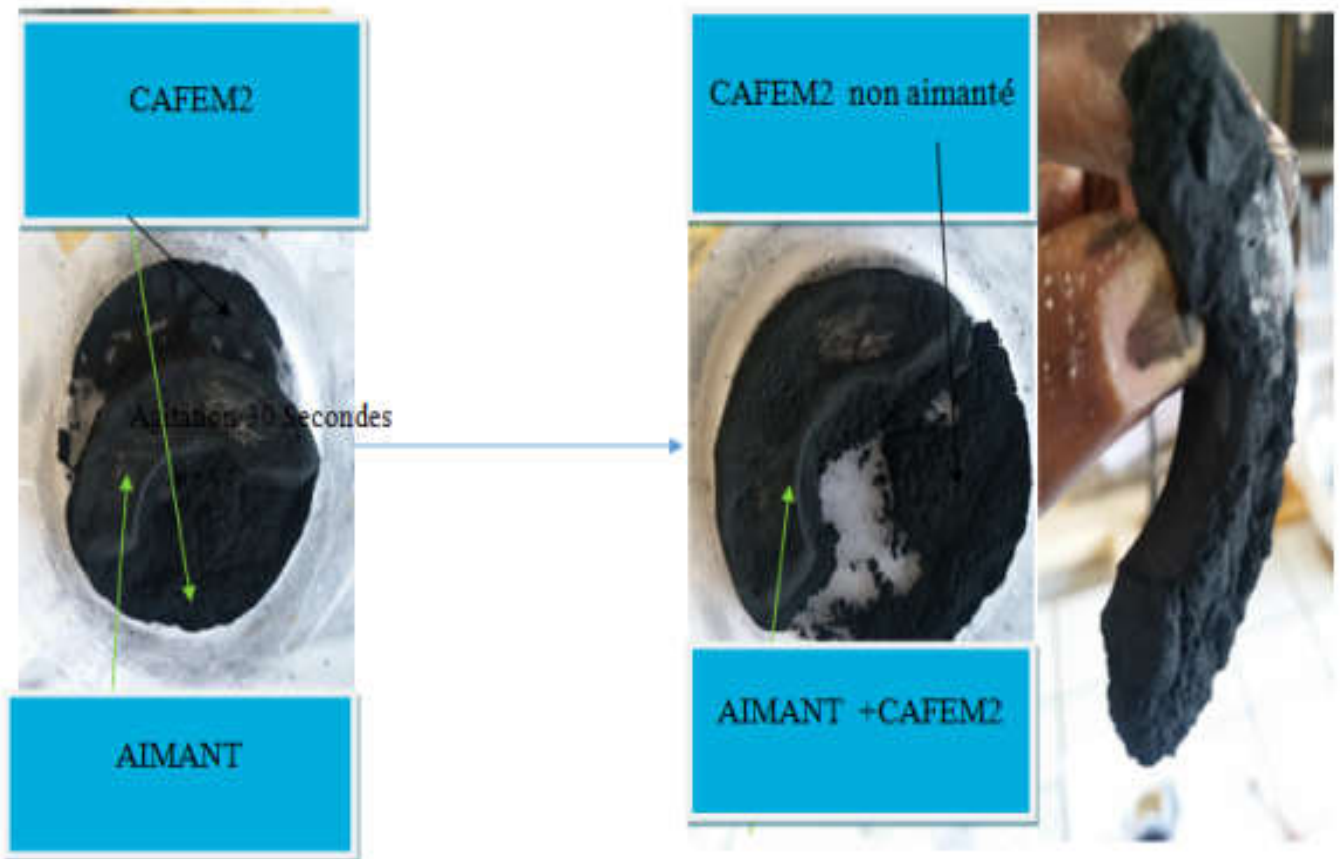


Figure 20: Activité de CAFEM2/30 Secondes en milieu sec avec $T_a = 70\%$



Figure 21: Activité de CAFEM1/30 Secondes en milieu sec avec $T_a = 61\%$

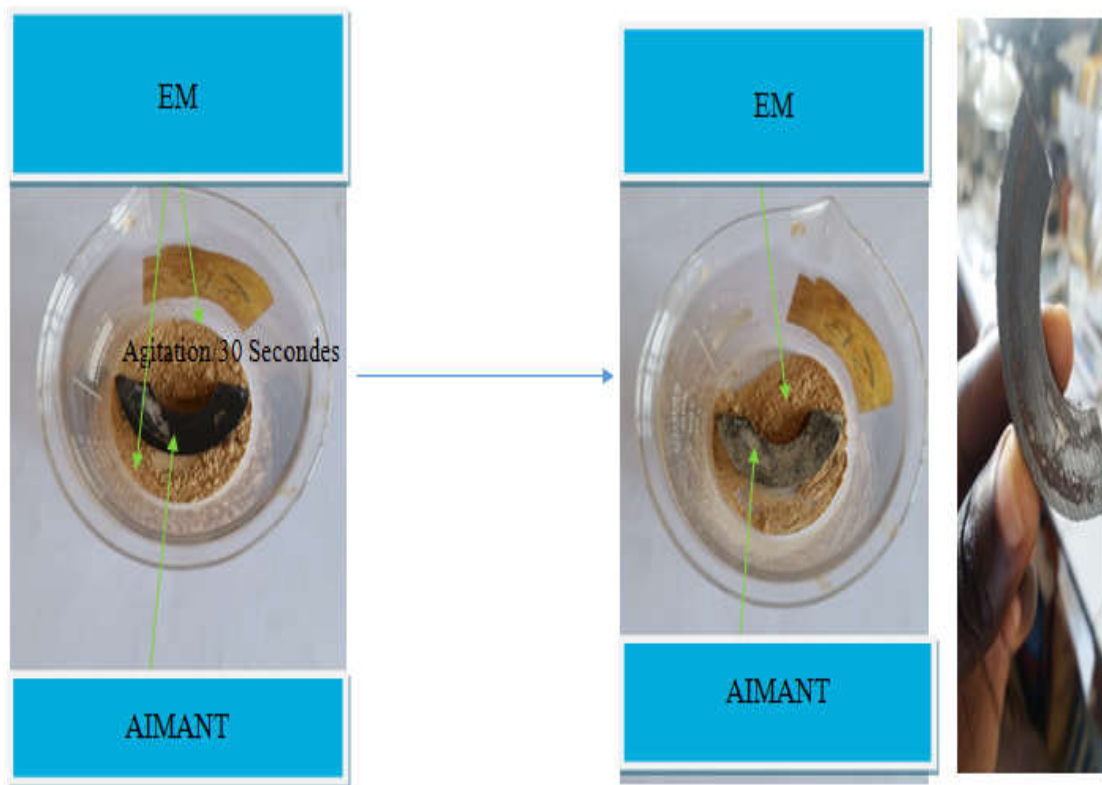


Figure 22: Activité d'EM/30 Secondes en milieu sec avec $Ta = 00\%$

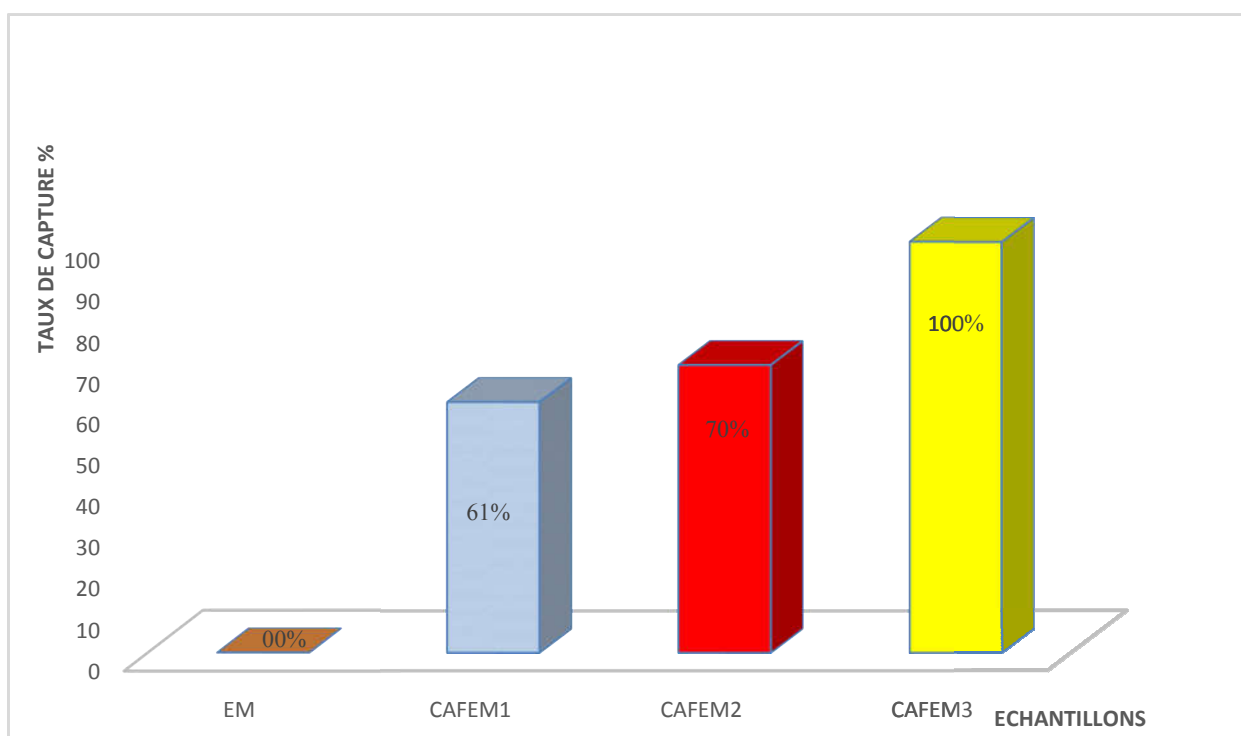


Figure 23: Taux de capture

Nous remarquons que les EM ont un taux de capture nul, CAFEM1 (61%), CAFEM2 (70%) et CAFEM3 (100%). Nous pouvons donc dire que le taux de capture, soit la quantité de CAFEM captée par l'aimant par rapport à la masse de CAFEM injectée croît avec la Température de carbonisation jusqu'à atteindre la valeur de 100% à 800°C. Preuve que ce charbon est fortement ferromagnétique. Cette grandeur constitue un indicateur qualitatif de l'aimantation des CAFEM.

Dans la suite des analyses, seuls le CAFEM3 sera retenu à cause des valeurs de son rendement, de son taux d'activation, de son indice d'iode et de son indice de Bleu de Méthylène élevées.

III-2-4- Analyse élémentaire des EM et de CAFEM3

L'analyse élémentaire permet de savoir si dans le charbon(CAFEM3) mis en évidence, le taux de carbone est suffisamment élevé et si nous avons enlevé la majeure partie de l'hydrogène, et de l'oxygène du précurseur après activation et carbonisation. Ces derniers affectent en effet le pouvoir adsorbant des charbons actifs. Les compositions élémentaires du matériau brut et du charbon actif ferromagnétique sont regroupées dans le Tableau VIII

Tableau VIII: Compositions élémentaires d'EM et de CAFEM3

Matériau	N%	C %	H %	O%
EM	0.735	39.848	6.186	53.231
CAFEM3	1.78	69.139	2.038	27.043

Nous remarquons que les proportions de carbone (39.848%) et d'oxygène (53.231%) sont les plus élevées dans le précurseur par rapport à l'hydrogène (6.186%) et l'azote (0.735%), ce qui confirme la nature organique de ce dernier. Après carbonisation/Activation nous observons une diminution presque de moitié des teneurs en oxygène (27.043 %), en hydrogène (2.038%) et une grande augmentation du pourcentage en carbone (69.139%). Cette observation a été obtenue par (Pardo-Betollo et al., 2004). En effet, le départ des composés oxygénés avec la température entraîne une augmentation du taux de carbone et de l'azote dans le composé final.

La proportion de chacun de ces éléments, en particulier la teneur en oxygène fournit une idée plus précise sur les fonctions de surface du CAFEM3. Ainsi la teneur en oxygène suggère une forte présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface de CAFEM3 lié à la formation en surface des oxydes de fer. En effet, le groupement riche en oxygène est principalement caractéristique de la présence de ses oxydes métalliques, puisque à 800 °C la quasi-totalité des groupements oxygénés du précurseur carboné se volatilise. L'azote présent au sein du CAFEM3 contribuera à augmenter la densité électronique à la surface du matériau (**Lopez-Ramon et al., 1999**). Certains chercheurs ont obtenu des résultats semblables au CAFEM3 (**Lopez-Ramon et al., 1999 ; Ayrat, 2009**).

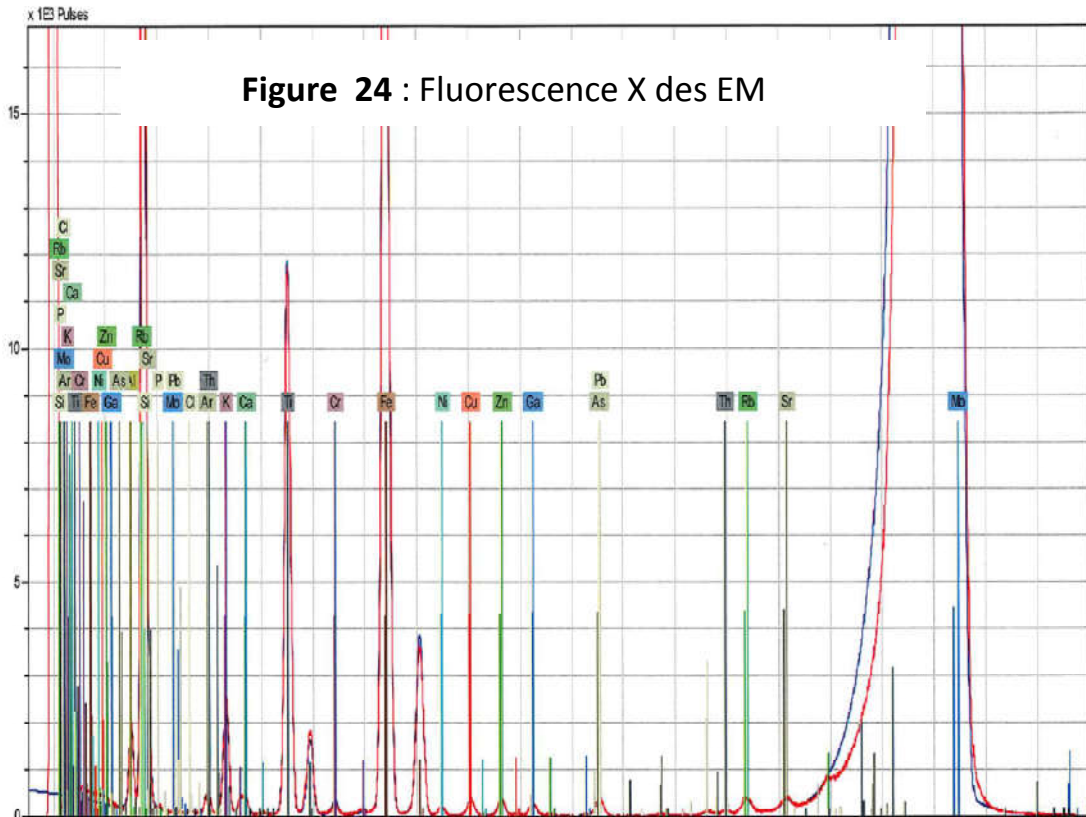
Il ressort de l'analyse immédiate un faible taux de cendre, d'humidité et bon pourcentage en carbone fixe et de l'analyse élémentaire bon pourcentage en élément carbone pour le CAFEM3. Le précurseur choisi est donc convenable pour l'obtention d'un bon charbon, car ils contiennent de faibles taux de cendre, d'humidité et un pourcentage en élément carbone relativement élevé (**Demirbas, 2003**).

III-2-5- Spectroscopie de Fluorescence X de EM et CAFEM3

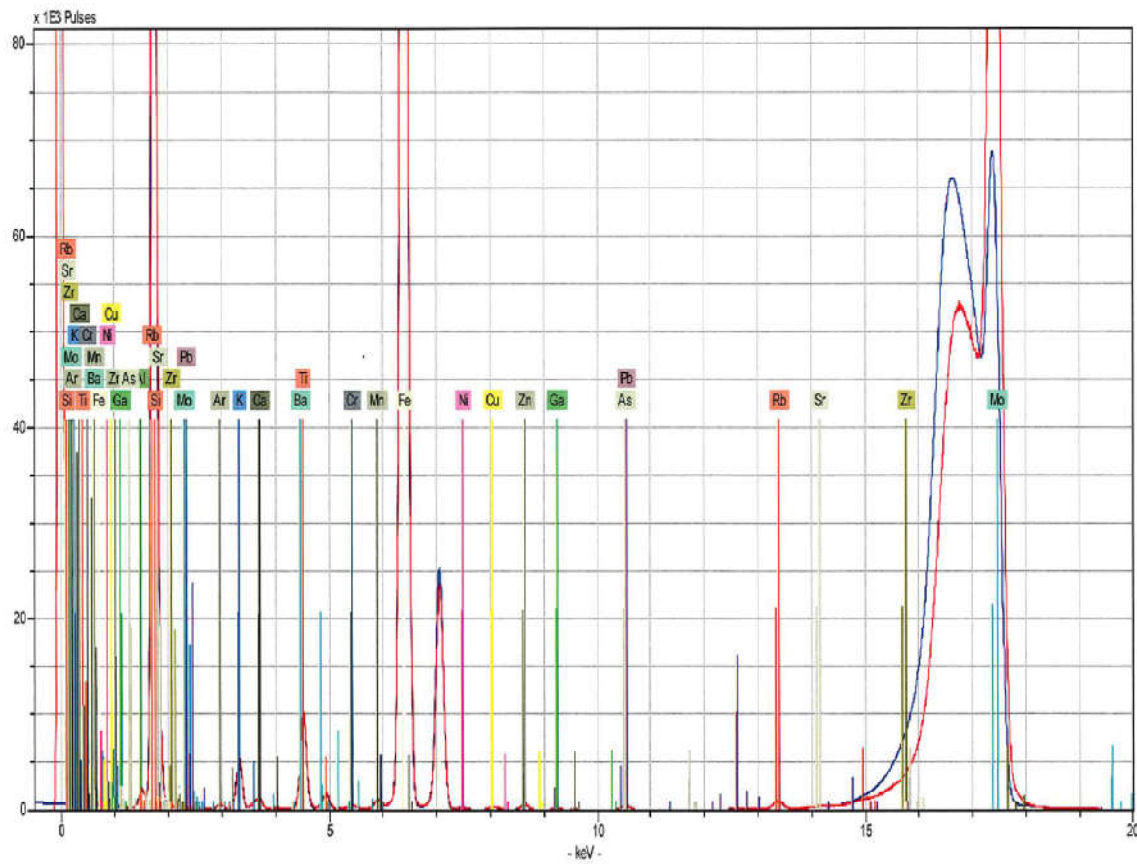
La détermination de la composition en éléments métalliques s'est effectuée à travers la spectroscopie de fluorescence x qui est une technique d'analyse élémentaire permettant de déterminer non seulement la nature des éléments, mais aussi de quantifier les éléments chimiques présents dans un échantillon. Les résultats des analyses pour le CAFEM3 et les EM sont représentés par les Figures 24 et 25 et sont consignés dans le Tableau IX ci-après :

Fig

Figure 24 : Fluorescence X des EM



Fl
du



	Conc./g/L			Conc./g/L	
Al	12720	11190	Cu	15.22	15.25
P	236	–	Zn	13.50	22.54
Cl	27.5	–	Ga	8.91	5.24
K	783.9	1699	As (IS)	10.00	10.00
Ca	72.5	226.3	Rb	7.89	20.03
Ti	1666	1453	Sr	4.83	2.30
Cr	28.15	37.19	Pb	5.37	10.23
Fe	1766	11900	Th	1.78	–
Mn	–	66.3	Zr	–	7560
Ni	8.53	12.06	Ba	–	184.8

Le Tableau IX ci-dessus présente la composition élémentaire de EM et celle après carbonisation et activation de EM. Nous remarquons que les EM sont très riches en ions aluminium existant sous forme d'oxyde plus précisément sous forme d'alumine (Al_2O_3) avec une concentration de 12720 g/L, suivi du fer existant sous la forme de Fe_2O_3 avec une concentration de 1766 g/L. Le plus faible pourcentage est attribué au thorium avec une concentration de 1.78 g/L.

Nous constatons qu'il ya diminution de la concentration en élément aluminium qui voit sa concentration aller de 12720 g/L à 11190 g/L après carbonisation. Cette diminution peut être attribuée à un départ (volatilisation) d'une petite quantité de Al sous l'effet de la chaleur à 800 °C. En outre, la valeur de la concentration en élément fer connaît une augmentation drastique. Ceci est dû à l'activation du précurseur par un sel de fer, notamment le $FeCl_3$. Ce résultat confirme également l'hypothèse selon laquelle le fer est bel et bien en surface du CAFEM3 après carbonisation. Ce résultat est en parfait accord avec ceux obtenus par la DRX, la IR-TF (voir les sections suivantes) et le Taux de capture. On observe aussi de façon globale une augmentation des concentrations de toutes les autres espèces après carbonisation. Ceci est dû au fait qu'avec l'augmentation de la température, il y a départ de la matière organique, ce qui entraîne une baisse de la masse de l'élément carbone. Cependant, la masse des éléments inorganiques reste quasi-statique. En effet, les éléments présents étant presque tous métalliques, il s'ensuit que leur départ ne peut s'effectuer que sous des températures dépassant pour la plus part 1000 °C. De ce fait, la perte de masse de la matière carbonée va entraîner une augmentation de masse en éléments inorganiques au sein de l'échantillon.

III-2-6- Analyse de diffraction aux rayons x

La diffraction aux rayons (DRX) sur poudre a permis d'identifier la nature des phases cristallines et amorphes présentes dans nos matériaux. Les résultats de DRX des EM et de CAFEM3 obtenus sont représentés respectivement sur les Figures 26 et 27.

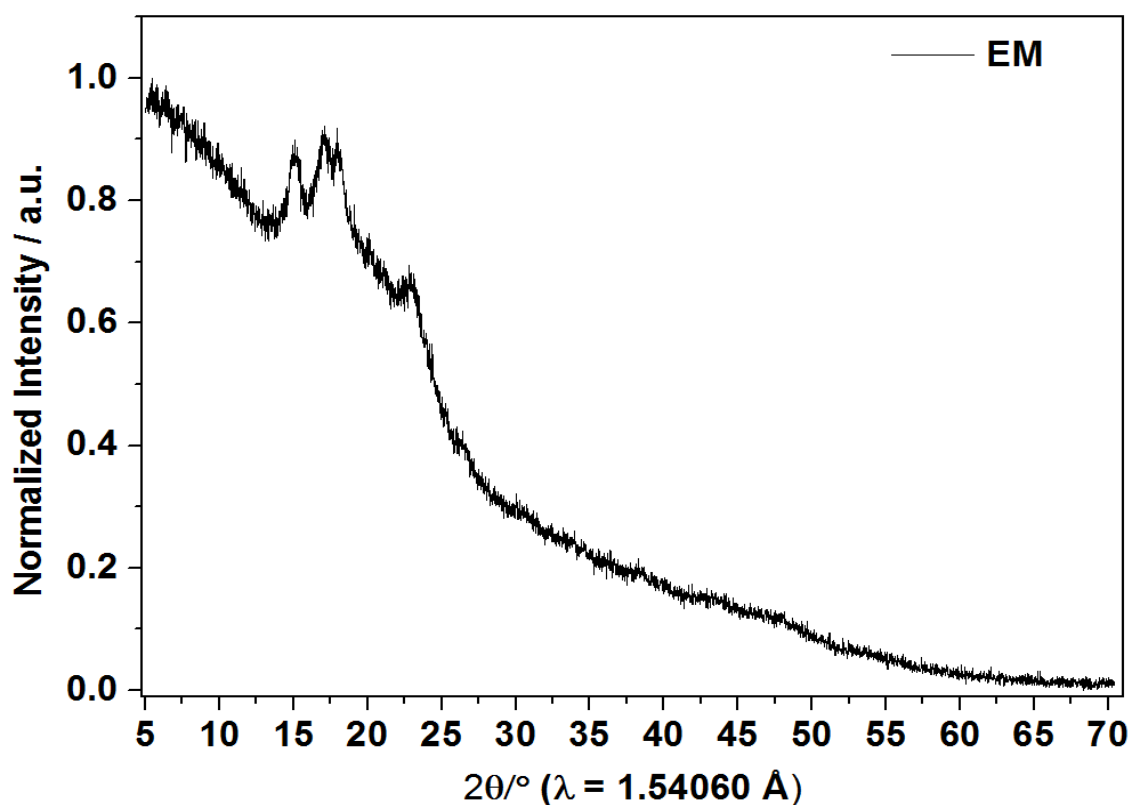


Figure 26 : DRX des EM

La Figure 26 ci-dessus présente trois bandes légèrement arrondies à 2θ égal à 15.9° ; 16.2° et 23.7° respectivement. Ces bandes sont en parfaite adéquation avec la structure amorphe. La structure amorphe est cependant idéale pour un précurseur des charbons actifs, car celle-ci permet sous l'effet de l'activation et de la température d'obtenir une structure poreuse très développée. Bien que les résultats des analyses issues de la fluorescence des rayons x aient montré la présence des éléments métalliques, aucun pic relatif à une cristallisation particulière n'a été observé. Ceci est probablement dû à leur infime quantité au sein de l'échantillon.

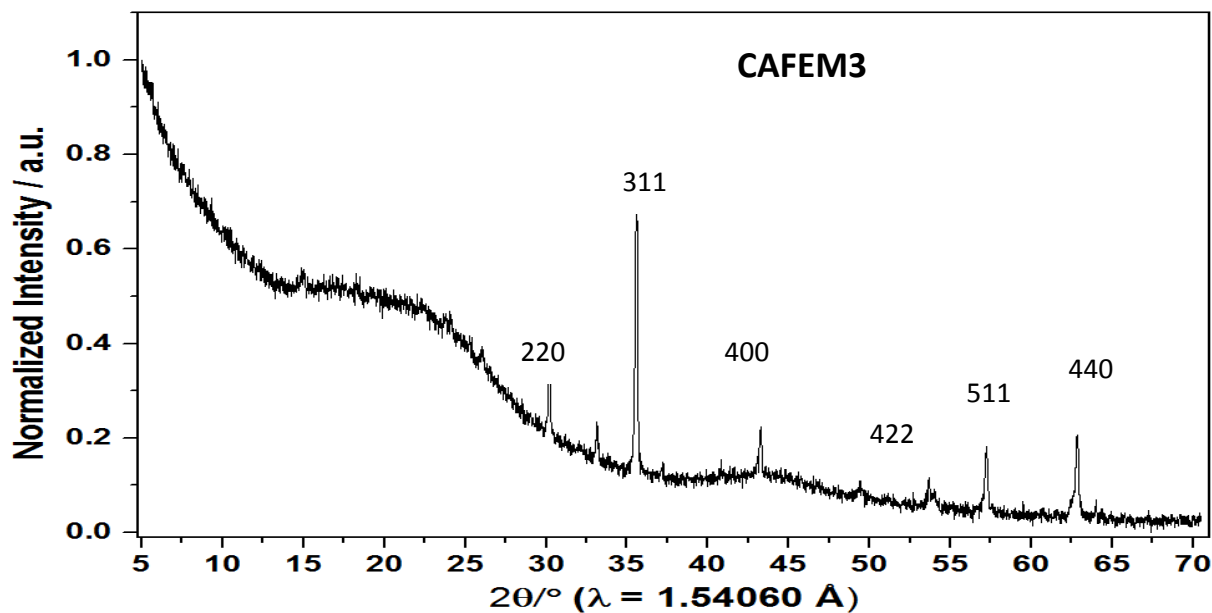


Figure 19: DRX du CAFEM3

Le spectre ci-dessus relatif à la diffraction des rayons x du **CAFEM3** présente six principaux pics de cristallisation d'un mélange magnétite-maghémite notamment à 30.08°, 35.50°, 43.15°, 53.38°, 57.07° et 62.81°, représentant les plans de diffractions (220), (311), (400), (422), (511) et (440) respectivement (Wang et al.,2009 ; Kim,2015 ; Miranda et al.,2015). En effet, la température de synthèse utilisée lors de la synthèse du CAFEM3 permet d'obtenir un mélange de magnétite et de maghémite car cette température ne milite pas en faveur de la croissance des particules de maghémite pure. Cependant, la croissance se faisant sur une surface carbonée notamment en surface du charbon actif, la cinétique de transformation de la magnétite en maghémite diminue. Le temps de carbonisation étant donc de 120 min ne permet pas la transformation totale de magnétite en maghémite. Ces deux oxydes sont reconnus pour leurs propriétés magnétiques.

III-2-7- Analyses IR-TF

Afin d'évaluer les différents groupes fonctionnels situés à la surface de chaque matériau, les analyses IR-TF ont été effectuées. Les différentes bandes relatives aux vibrations des différents groupements fonctionnels sont données par les Figures 28 et 29 suivantes :

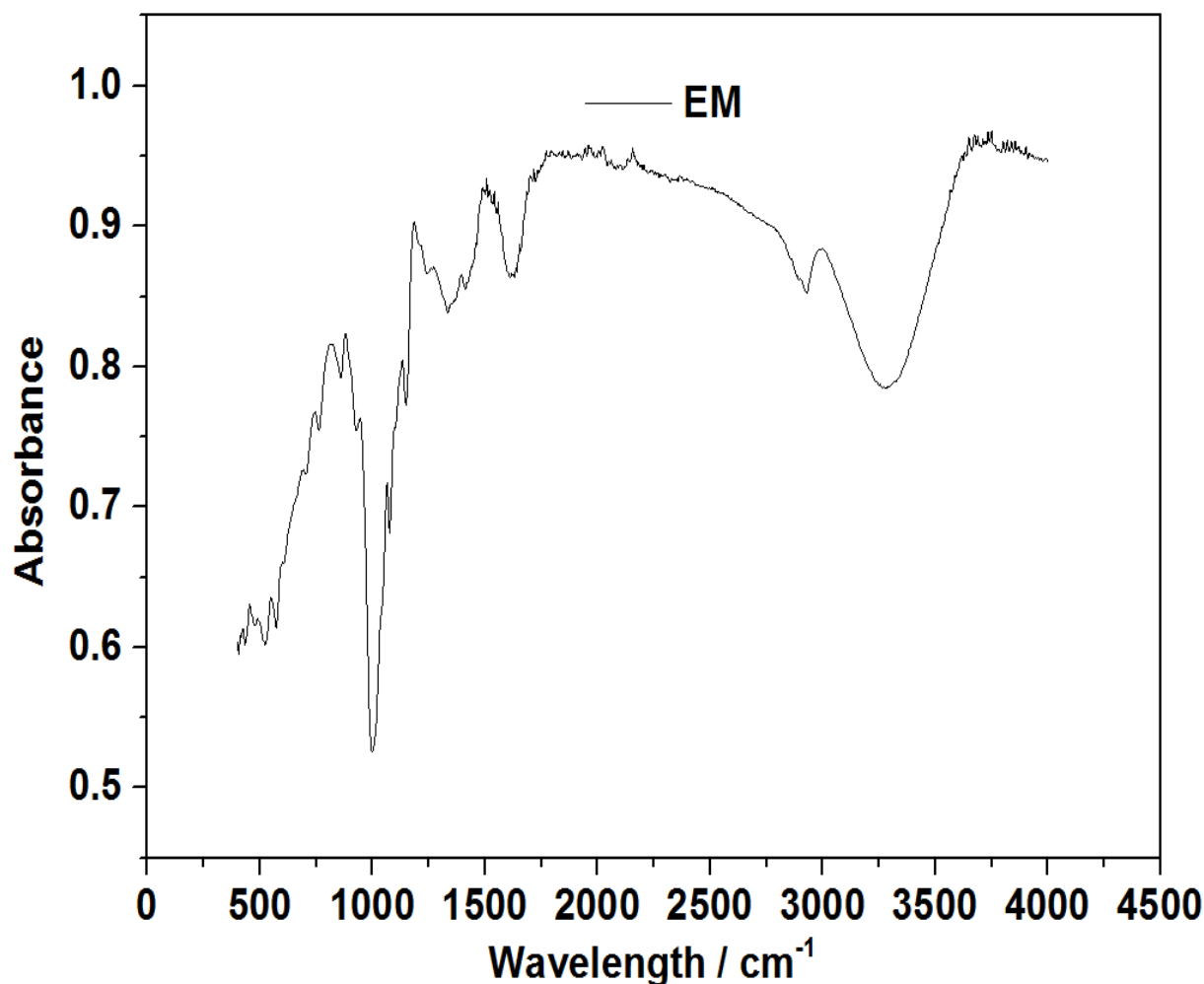


Figure 28: Spectre IR des EM

La Figure 28 présente une large bande entre 3050 et 3200 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation -OH des groupements fonctionnels oxygénés et des molécules d'eau adsorbées. Le pic situé à 2855 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation $\text{-CH}_2\text{-}$ des groupements alkyls. Les bandes situées à 1715 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} et 1261 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongations C=O des aldéhydes, C=C des cycles aromatiques et C-O des alcools respectivement. Les pics situés à 1000 cm^{-1} , 822 cm^{-1} et 744 cm^{-1} correspondent respectivement à la vibration de déformation de la liaison C-O et aux vibrations d'élongation C-H du benzène méta et para disubstitués. Enfin, les deux pics observés à 517 cm^{-1} et 551 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation de la liaison K-O .

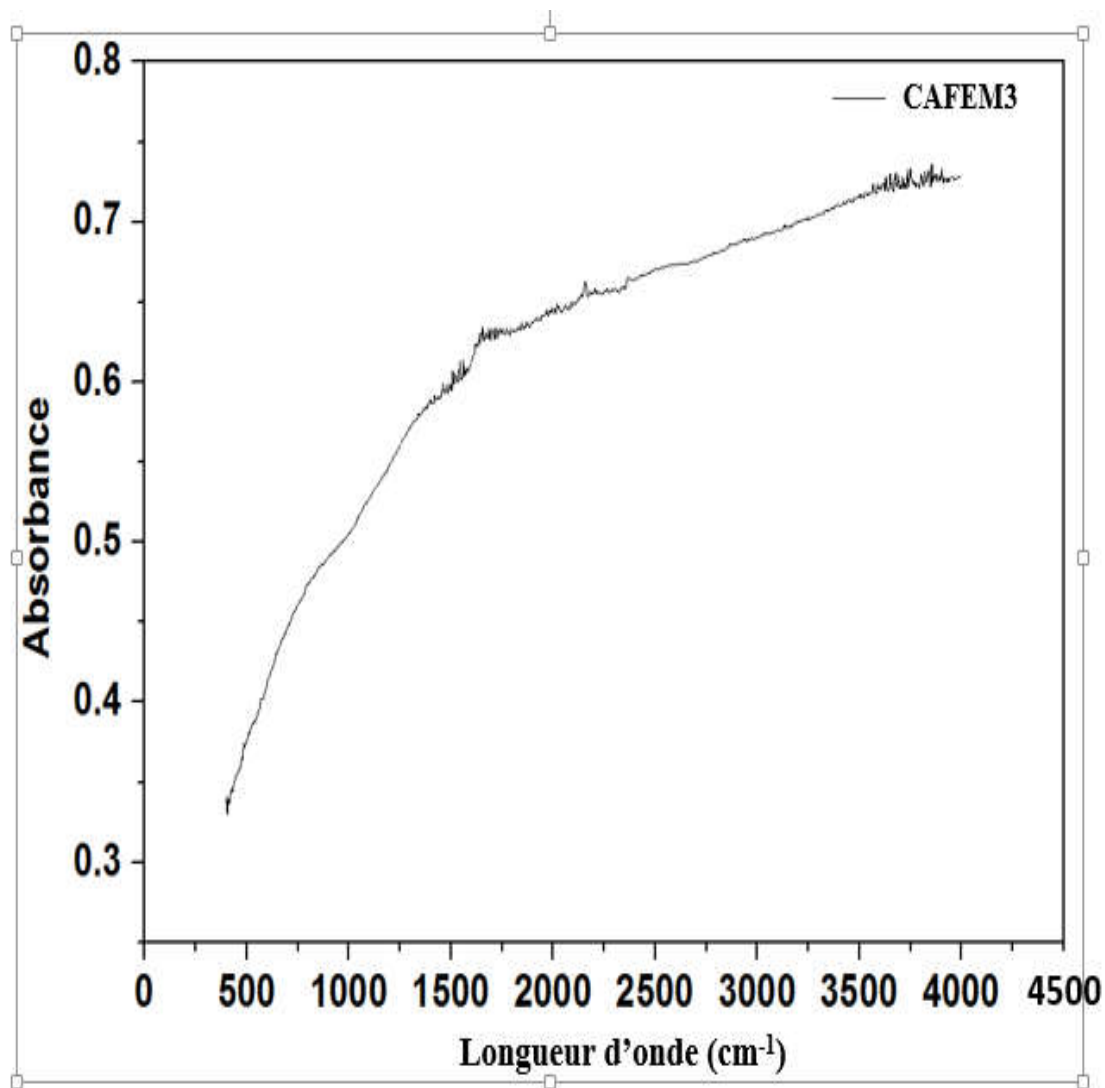


Figure 29: spectre IR du CAFEM3

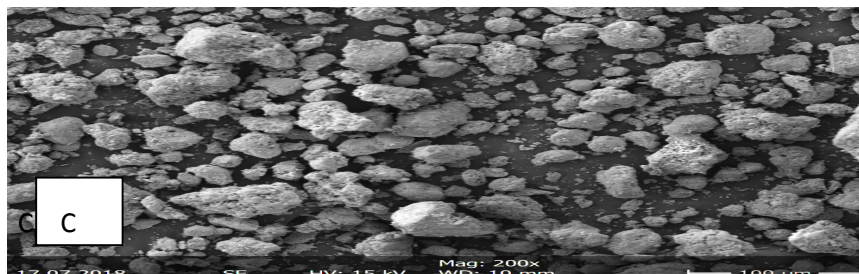
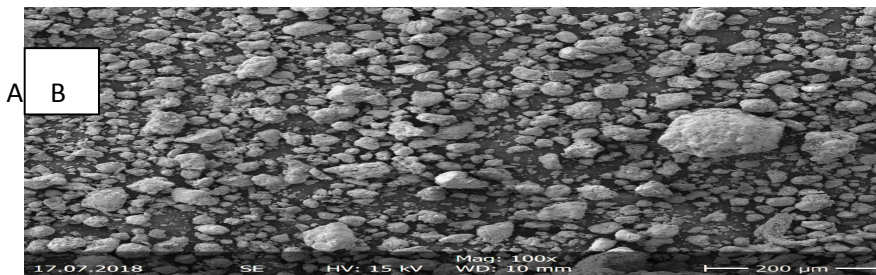
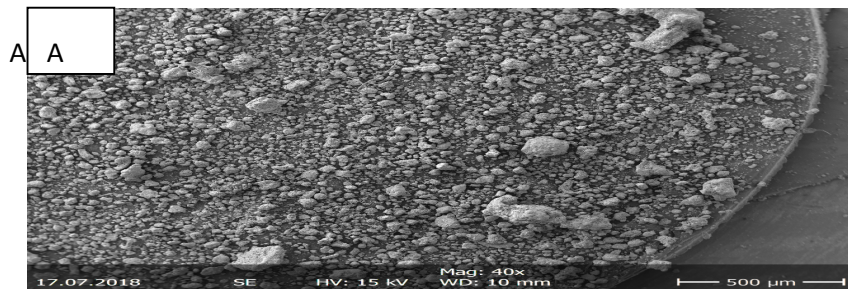
Sur le spectre du **CAFEM3** on remarque que toutes les bandes observées sur le précurseur ont disparu. Les seules bandes observées dans ce cas sont situées à 810 cm^{-1} et 1557 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation Fe-O-Fe des oxydes de fer (magnétite et maghémite) et C=C des cycles aromatiques, respectivement. Ces résultats confirment l'existence du recouvrement de surface du charbon actif par les oxydes de fer. Ce résultat couplé avec les effets thermiques explique aussi pourquoi tous les pics observés préalablement sur le précurseur n'apparaissent plus. D'une part, la calcination du précurseur entraîne l'aromatization des carbones présents dans le précurseur à travers la réaction de Diels-Alder, avec le départ entre 290 et 350 °C des groupements oxygénés de

surface. L'imprégnation du précurseur par le FeCl_3 va permettre l'oxydation de ce dernier en magnétite (Fe_3O_4) et en maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ; ce qui est en parfait accord avec les résultats obtenus par la DRX.

III-2-8- Microscopie électronique à balayage (MEB) des EM et CAFEM3

SEM Epluchures de manioc

La morphologie des matériaux est très importante, elle permet d'établir une liaison entre la structure et les propriétés de manière palpable. Cette analyse permet de visualiser la morphologie extérieure des épluchures de manioc et du charbon actif ferromagnétique dans le but de faire une comparaison et de voir l'effet de l'activation par le fer(III) chlorure. Les clichés SEM des différents matériaux sont illustrés par les figures 30 et 31 ci-après :



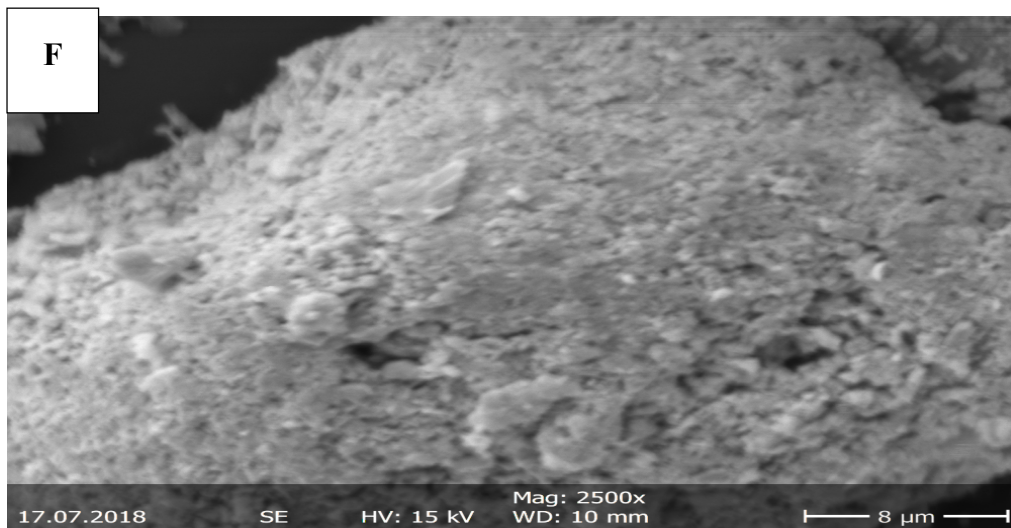
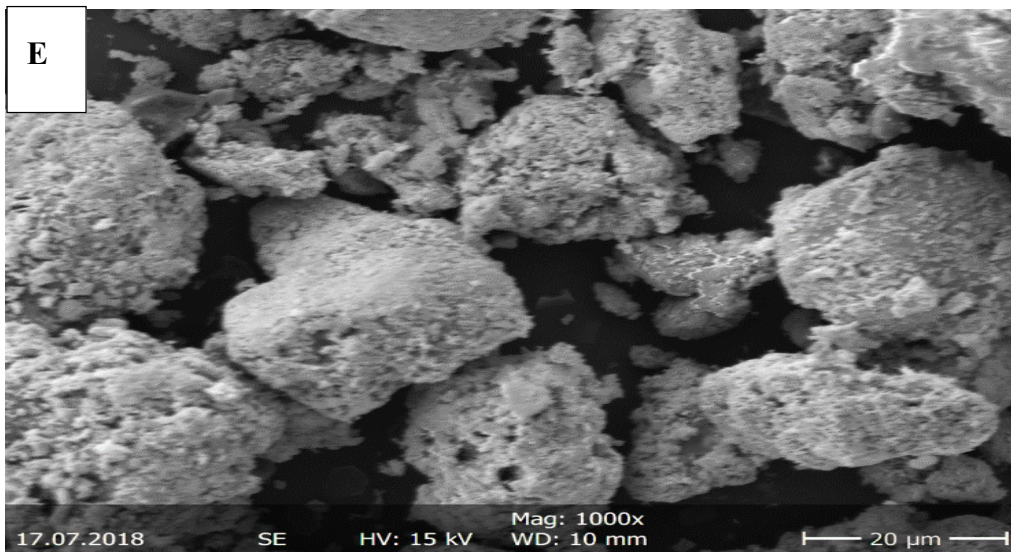
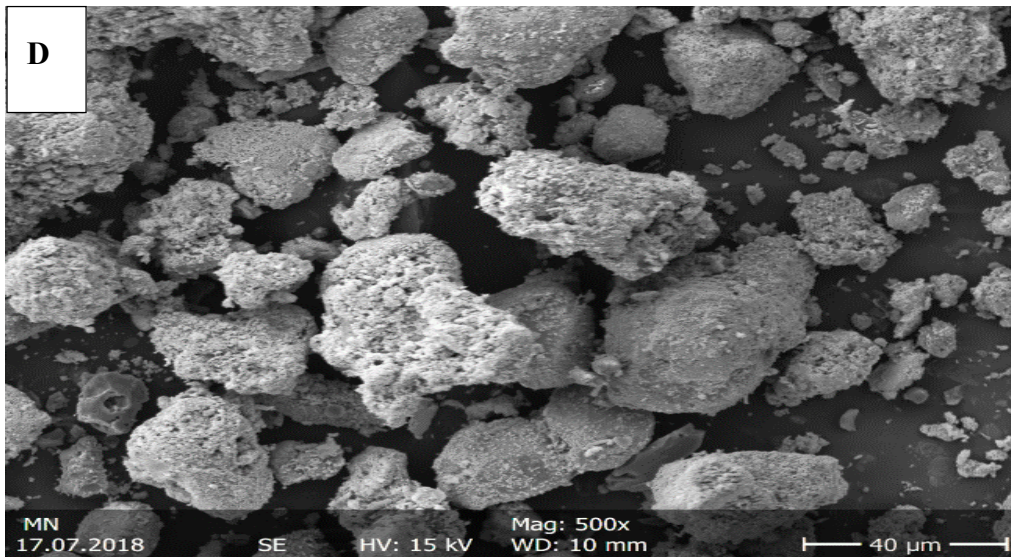
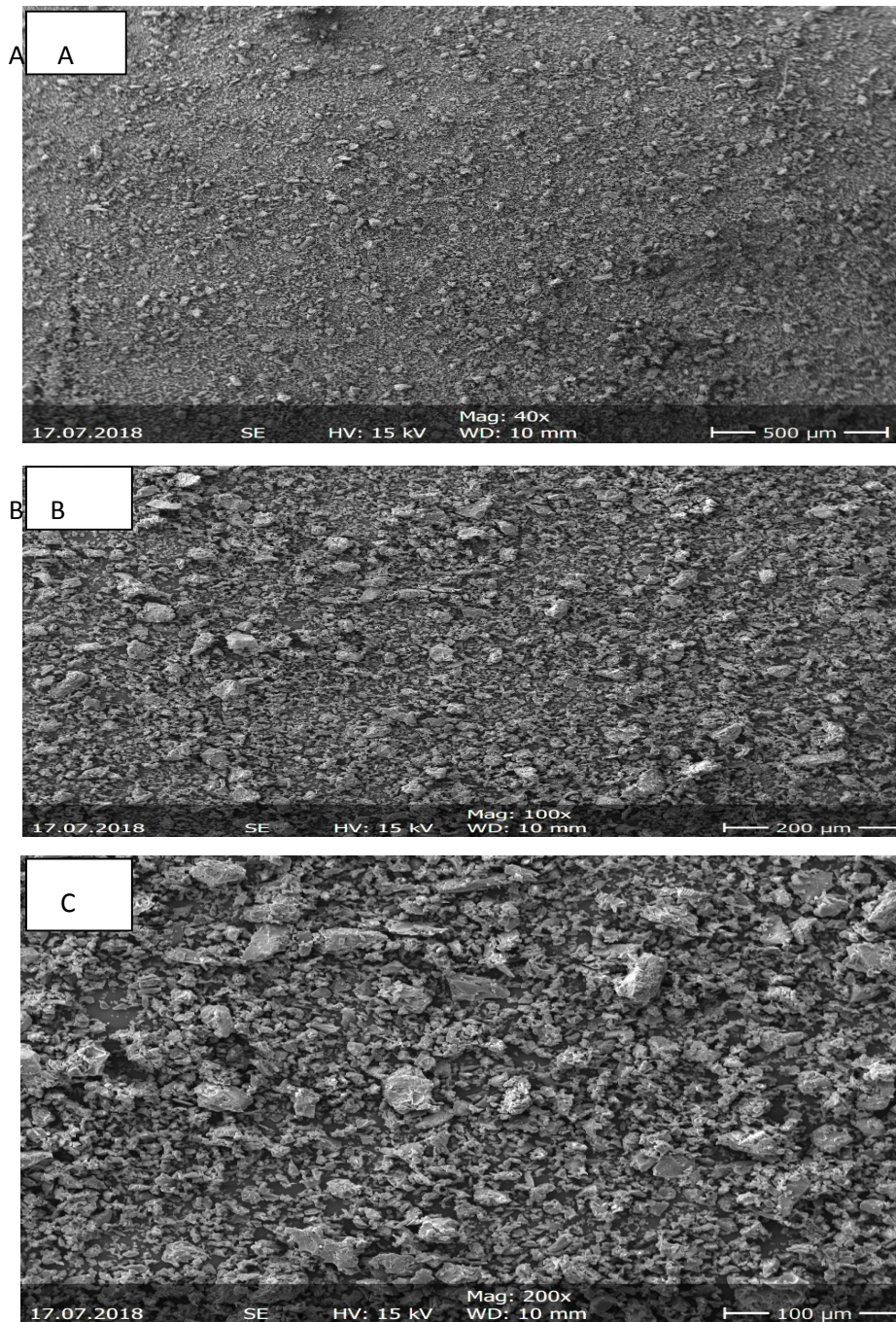


Figure30: Images SEM des EM pour différentes résolutions

La Figure 30 ci-dessus présente des amas de poudre d'EM. On observe une surface très faiblement poreuse en raison du chevauchement des particules et de la structure en bloc.. Ce phénomène pourrait être dû à une forte attraction entre les particules d'EM via les groupements fonctionnels de surface qui entrave toute formation d'une structure poreuse développée.

SEM du CAFEM3



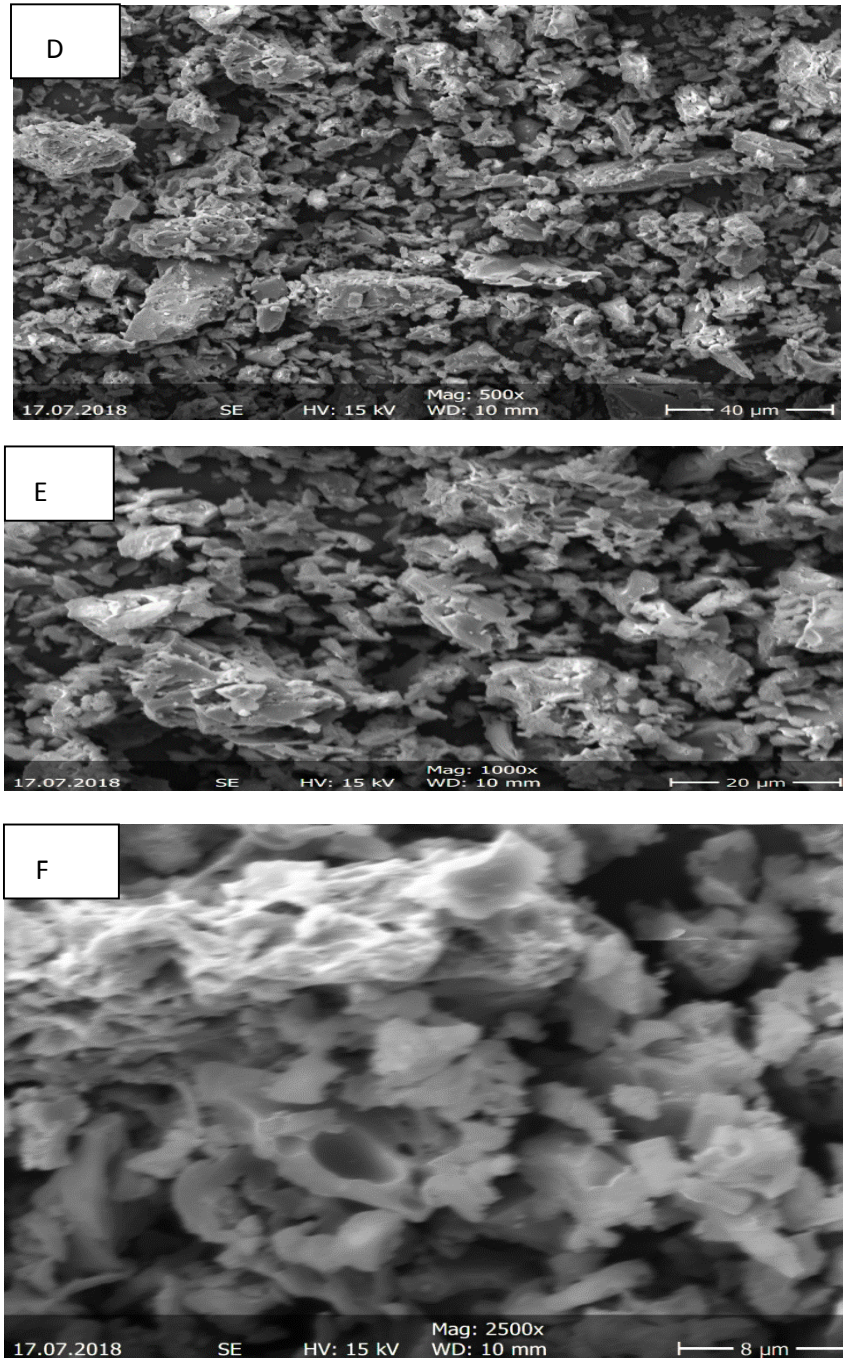


Figure 31 : Images SEM des CAFEM3 pour des différentes résolutions

La Figure 31 relative aux images SEM du CAFEM3 montre des brisures de carbone actif présentant des macro-fractures, d'aspect très rugueux, causé par la présence du fer dans la structure. Ces brisures présentent à leurs surfaces des pores de taille variées provenant de l'action du FeCl_3 comme l'illustre bien la Figures 31. Ce résultat vient confirmer ceux obtenus par l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène qui montraient d'ores et déjà la présence des micropores et des mésopores. En effet, la structure du **CAFEM3** présente une

structure poreuse de loin plus développée que son précurseur EM. Ce phénomène est attribué à l'action conjointe du FeCl_3 et de la température qui favorise le départ du tar (goudrons ou vapeurs condensables) et des vapeurs non condensables, ce qui favorise la formation des pores à la surface du matériau.

III-2-8-1- Détermination du pH du point de charge nulle (pH_{PCN})

La valeur du pH_{PCN} obtenue permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un charbon actif et de connaître, selon le pH initial de la solution, sa charge nette de surface. La représentation de la différence entre les pH initiaux et finaux ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$) en fonction de pH_i nous a permis de déterminer le pH au point de charge nulle (pH_{PCN}). Le pH_{PCN} est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupements fonctionnelles. Les résultats obtenus pour notre **CAFEM3** sont représentés sur la Figure 32.

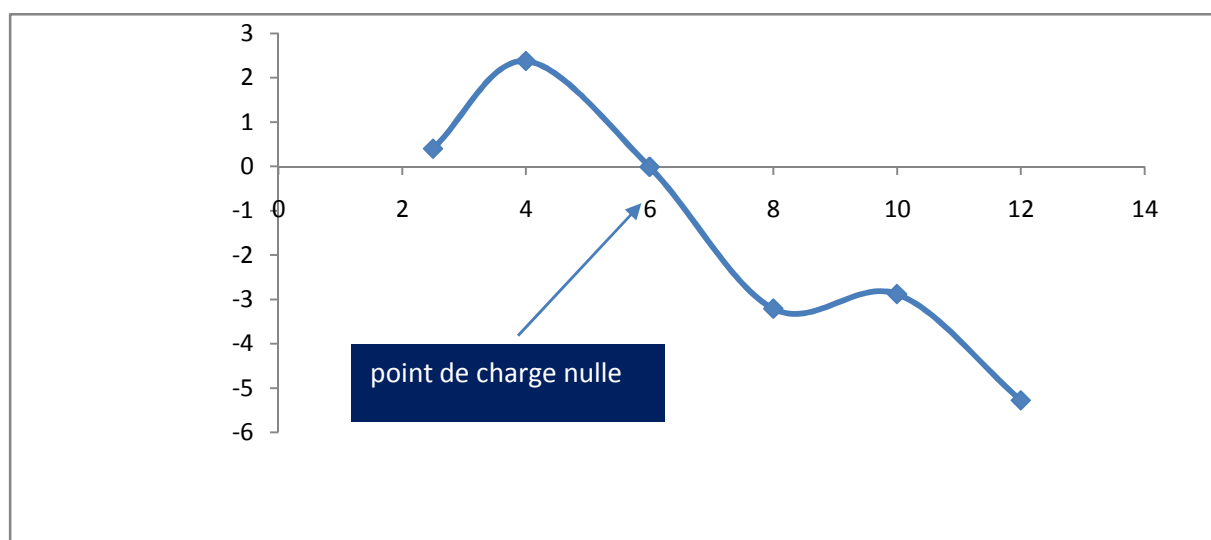


Figure 32: Détermination du pH_{PCN}

D'après le résultat de la Figure 32, le **CAFEM3** obtenu possède un $\text{pH}_{\text{PCN}} < 7$ précisément un pH_{PCN} égal à 6. Ce résultat suggère que lorsque le pH du milieu est inférieur à 5.9, le matériau possède une charge totale de surface positive, c'est-à-dire que le nombre de groupement fonctionnel possédant un ou plusieurs atomes sous forme positive est prédominant. Par contre, si le pH du milieu est supérieur à 5.9, la surface du matériau possèdera en ce moment plus d'atomes ayant une charge négative ; la charge totale de surface

sera alors négative. En outre, si le pH du milieu avoisine ou est égal à 5.9, on aura dans ce cas une charge totale de surface nulle : il y a donc autant de charges positives que de charges négatives (Slasli, 2002).

III-2-8-2- Propriétés texturales : surface spécifique et volume poreux

a) La texture poreuse observée par adsorption /désorption de N₂ à 77.13 K

L'adsorption de N₂ est la procédure standard pour la détermination de la porosité et la surface spécifique des adsorbants carbonés. Avant l'adsorption, toutes les molécules susceptibles d'être présentes dans la structure poreuse de l'échantillon sont éliminées par dégazage sous vide à une température appropriée pendant un temps défini. Dans ce travail, le dégazage s'est fait pendant 5 h à 150°C. Les isothermes d'adsorption et de désorption sont obtenues à partir de l'azote liquide à 77.13 K et sous pression atmosphérique. Les Figures 33 et 34 Présentent les isothermes d'adsorption-désorption du N₂ pour les EM etCAFEM3.

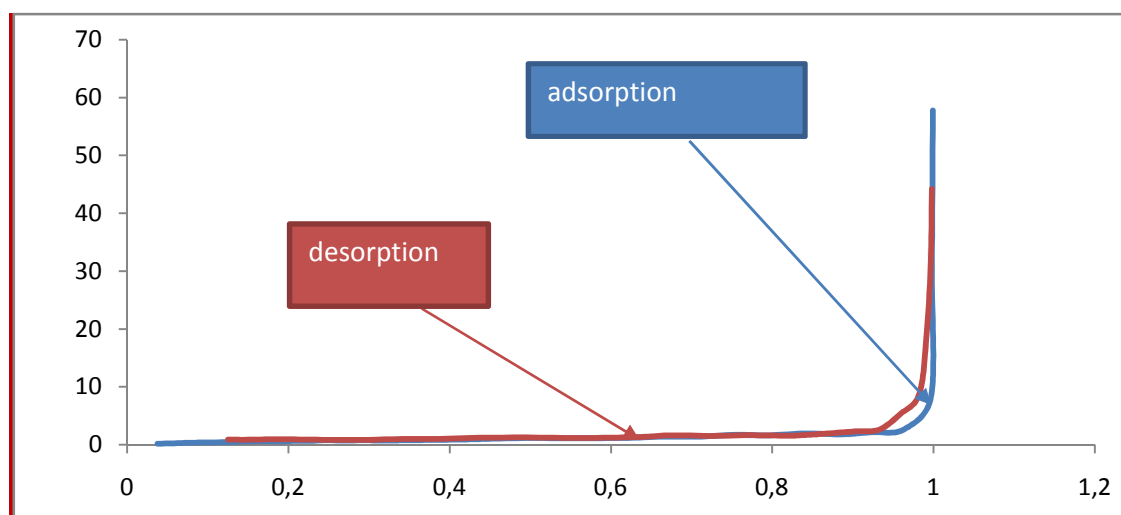


Figure 33 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur l'EM

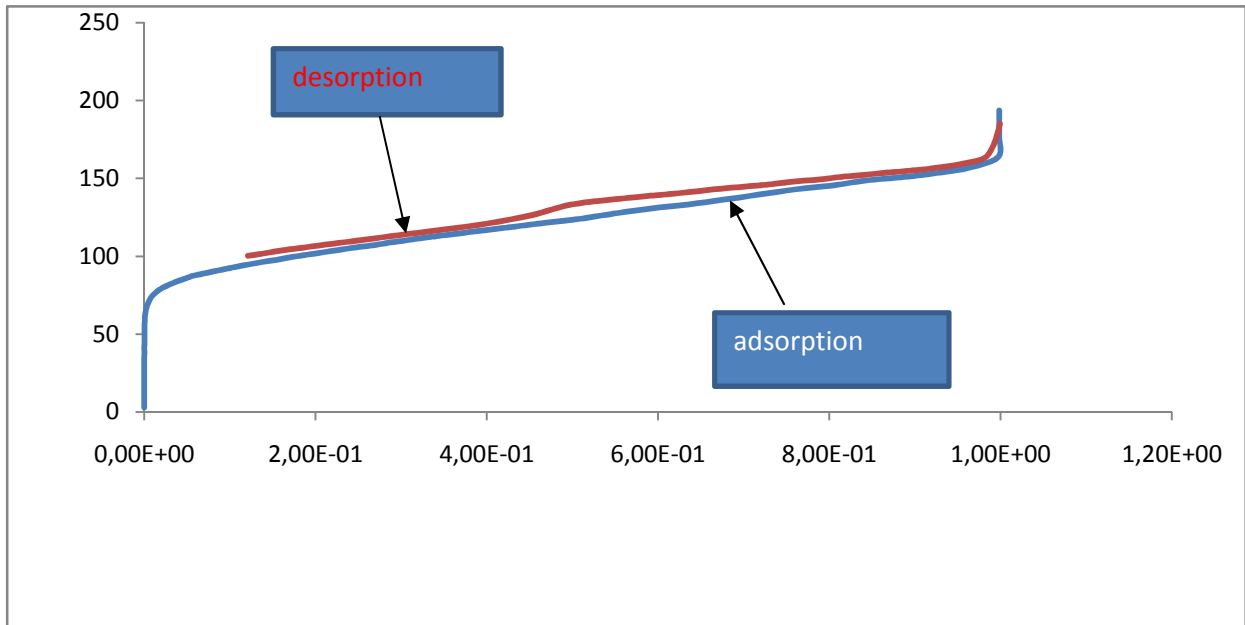


Figure 34: Isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur le CAFEM3

L'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote sur le précurseur (Figure 33) est du type II qui est représentatif des matériaux non poreux ou faiblement poreux. Celle d'adsorption/désorption de l'azote sur le CAFEM3 (Figure 34) est de type IV, il est associé aux matériaux mésoporeux. La présence d'une hystérésis montre que l'adsorption et la désorption ne se font pas à la même pression partielle. Cette isotherme suggère une adsorption en deux couches. La seconde couche ne se forme lorsque la première est totalement remplie. Ceci est en accord avec l'isotherme trouvée en mode batch.

b) Paramètres texturaux

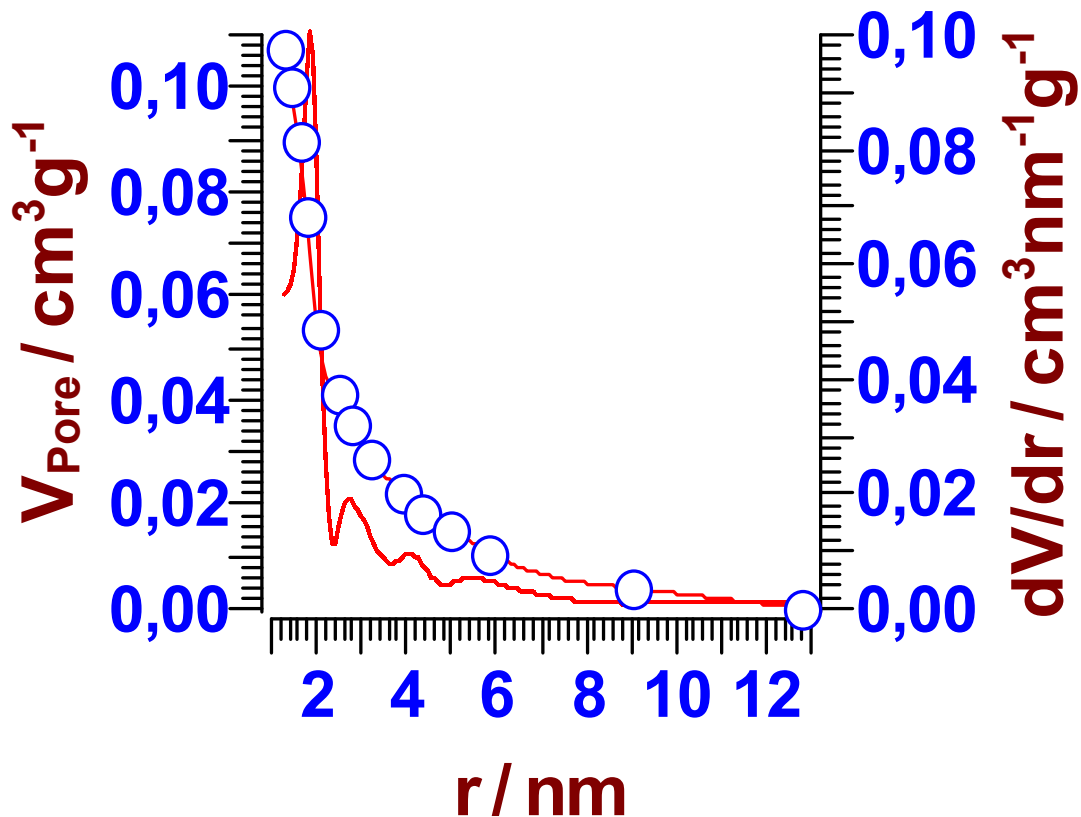


Figure 35 : Volume des pores du CAFEM3 (Adsorption Barret Joyner Halenda B.J.H.)

L'analyse complète des isothermes permet d'obtenir les différents paramètres texturaux. Les surfaces spécifiques des solides ont été calculées à l'aide des méthodes de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.) et Dubinin-Radushkevich (D-R). Le volume total des pores a été déterminé à $P/P_0 = 0.95$. La taille moyenne de pore a été estimée à partir du rapport du volume total de pores sur la surface spécifique en utilisant la règle de Gurvich qui suppose que des pores sont de géométrie cylindrique

Le Tableau X Résume les propriétés texturales et la surface spécifique des **EM** et **CAFEM3**.

Tableau IX: Surfaces spécifiques et volumes des pores d'EM et CAFEM3

Analyse de surface	EM	CAFEM3
Surface spécifique BET (m ² /g)	2.4965	405.8900
Surface spécifique D-R (m ² /g)	-	566.1800
Diamètre des mésopores (nm)	-	2.0333
Volume Totale des pores (cm ³ /g)	0.0038	0.1076

Les données obtenues par l'analyse BET montre que notre précurseur EM possède une faible surface spécifique avec une valeur de (2.4965 m²/g), de plus la valeur du volume des pores est très faible (0.0038 cm³/g), ce qui est en parfait accord avec le type d'isotherme obtenu (type II). Ce résultat explique aussi pourquoi nous n'avons obtenu aucun résultat relatif au diamètre des mésopores et de surface spécifiques D-R, car ce matériau est très faiblement ou non poreux. Il est à noter que la surface spécifique du CAFEM3 augmente considérablement sous l'effet de la carbonisation et de l'agent activant (FeCl₃), avec le développement des pores ; d'où l'existence du diamètre des mésopores et la surface spécifique D-R. Cette étape est donc nécessaire pour l'augmentation du pouvoir d'adsorption de ce matériau, qui est une caractéristique très importante pour l'adsorption.

III-2-8-3- Séparation magnétique de CAFEM3 en milieu aqueux à l'aide d'un aimant permanent

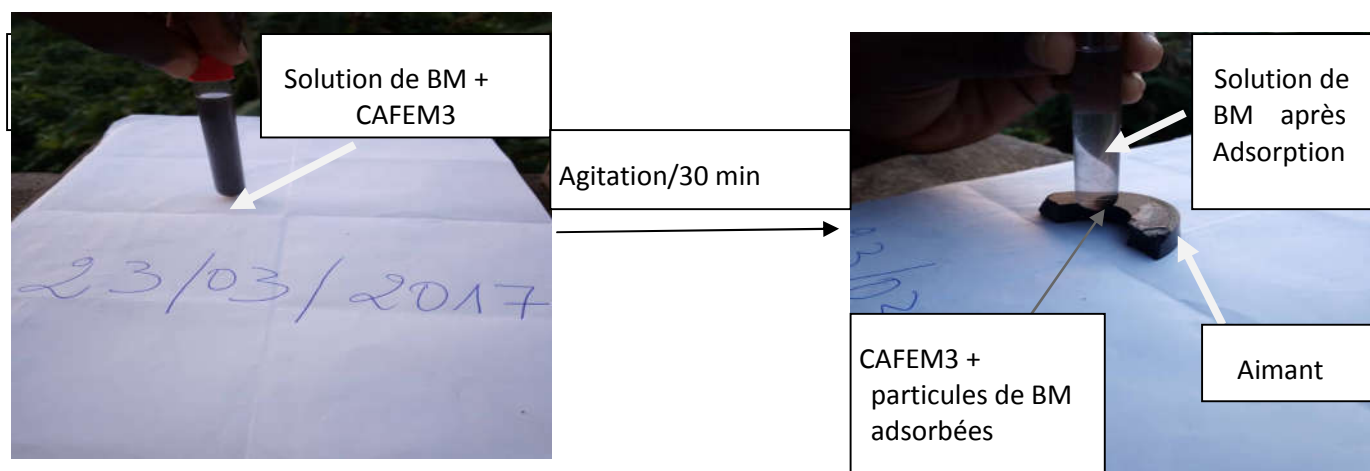


Figure 36: Activité du CAFEM3 en milieu aqueux

Il ressort de cette étude que, après agitation de la solution de BM contenant le CAFEM3 pendant 30 min, le matériau contenant les particules de BM adsorbées est aimanté par application d'un champ magnétique externe (Wang et al., 2011). En d'autres termes, l'étude de la séparation du charbon en phase aqueuse a montré que l'application d'un champ magnétique permettrait une récupération des particules magnétiques. Les résultats de la fluorescence X ont montré également la présence du fer et du Nickel qui sont les éléments ferromagnétiques au sein du matériau (Cyr, 2007) et les analyses effectuées par diffraction aux rayons-X et le Taux de capture justifient bien l'obtention d'un charbon ferromagnétique comportant une matrice carbonée sur laquelle sont fixées des particules d'oxyde de fer constituées essentiellement d'une phase ferromagnétique, la magnétite et la maghémite.

IV-APPLICATION DU CHARBON ACTIF FERROMAGNETIQUE

IV-1- Elimination du bleu de méthylène

IV-1-1-Droite d'étalonnage

La mesure de la variation d'absorbance (A) de la solution mère de bleu de méthylène en fonction de la longueur d'onde a donné $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$ correspondant à la valeur maximale du

coefficient d'absorption molaire ϵ_{\max} . La mesure de l'absorbance des solutions obtenues par dilution de la solution mère et dont les concentrations varient entre 0.5 et 6 ppm, a conduit à la courbe d'étalonnage $A=f(C)$. Figure 37

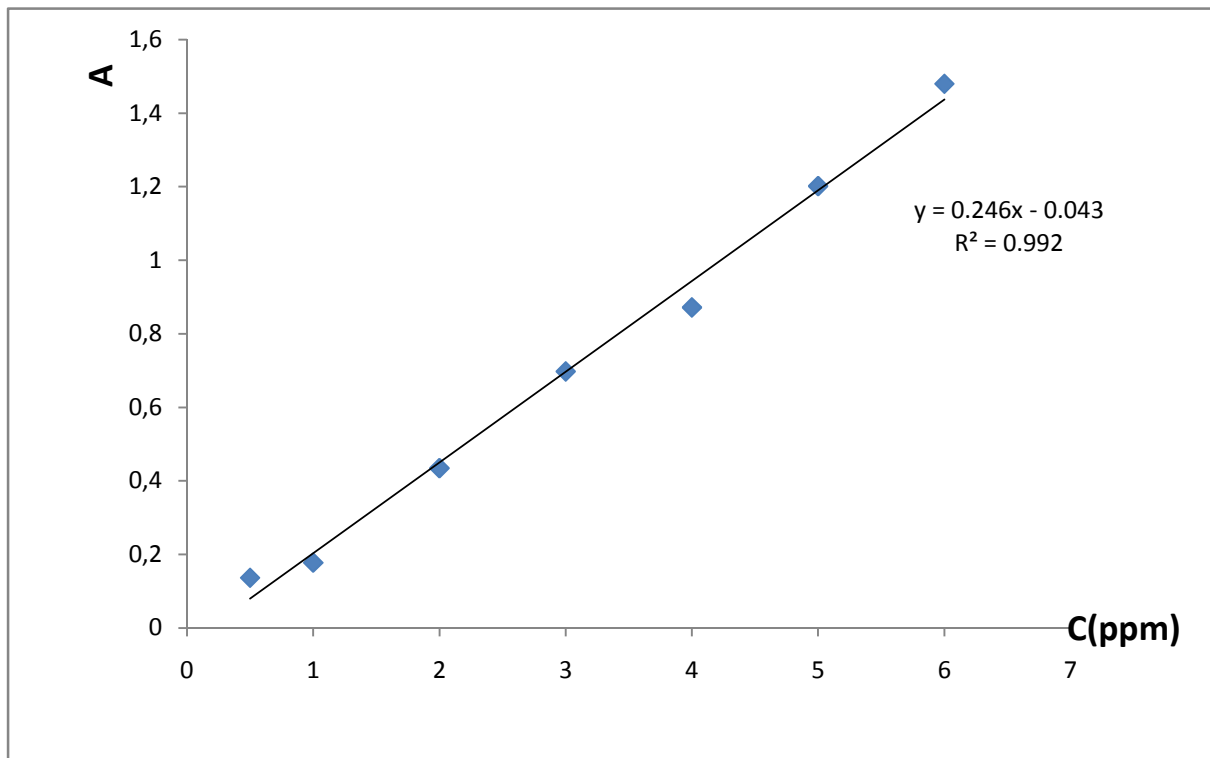


Figure 37: courbe d'étalonnage de la solution aqueuse du bleu de méthylène

La courbe d'étalonnage établie à partir de solutions diluées du colorant sur la base de la longueur d'onde indiquée, montre une bonne linéarité et la possibilité d'analyser ce colorant par cette méthode. La loi de Beer-Lambert est vérifiée car, la concentration C_e est liée à l'absorbance A par la relation avec un coefficient de régression $R^2=0.992$.

IV-1-2- Influence du pH

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'adsorption des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption, car il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats. Par conséquent il doit être examiné avec attention. L'adsorption du BM en solution aqueuse de concentration 50 mg/L a été réalisée sur 0.1g de matériau. Les résultats obtenus pour les pH variant de 2 à 9 sont présentés par la Figure 38, où Q_e représente la quantité de polluant adsorbée en 30 minutes d'agitation.

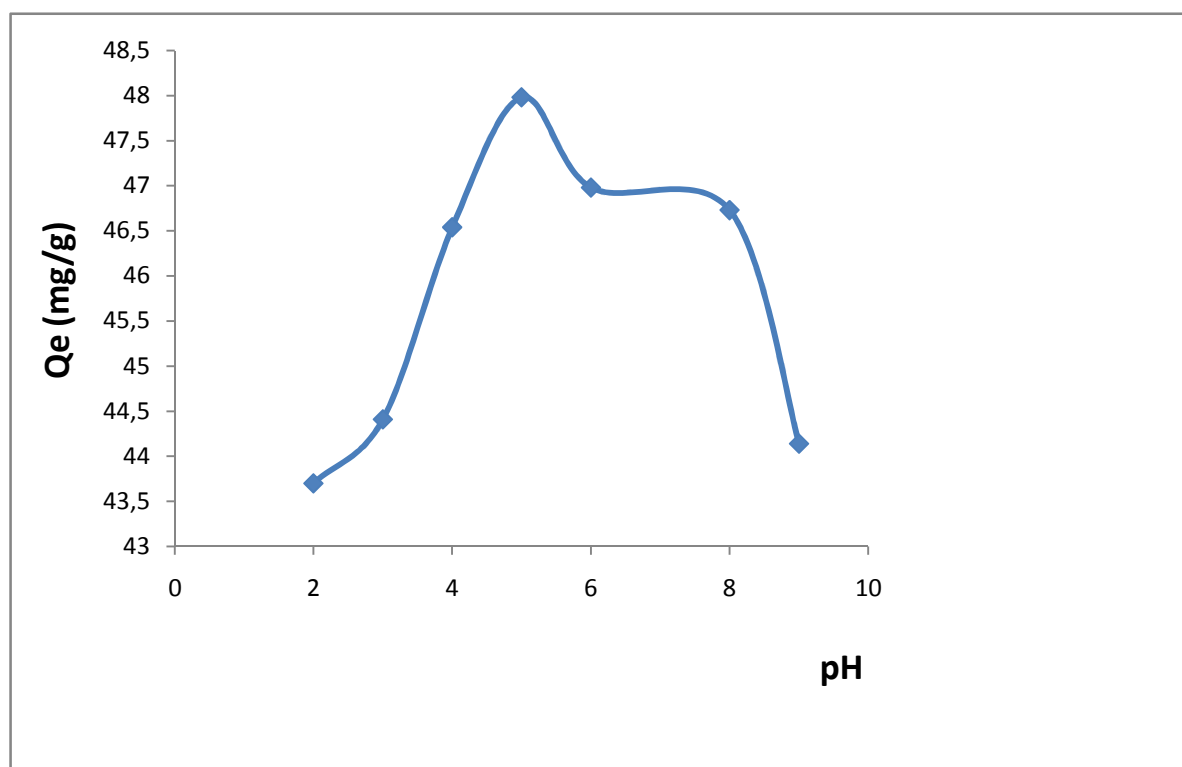


Figure 38: Influence du pH

La Figure 38 ci-dessus nous montre que pour des pH inférieurs à 5, la quantité de BM adsorbée est faible notamment à pH deux et trois avec des quantités adsorbées respectives de 43.7 et 44.41mg/g. Ceci est dû à la compétition entre les ions H^+ et le BM qui possède les charges de même nature, mais les protons H^+ plus mobiles se fixent plus rapidement sur la surface du matériau, il s'ensuivra donc une répulsion électrostatique entre la surface du matériau dès lors chargée positivement et le BM (Ndi *et al.*, 2013).

Lorsque le pH est égal à 5, le nombre de groupes fonctionnels de surface deviennent faiblement protonés, ce qui entraîne l'augmentation de charges négatives sur le matériau. Cependant, le BM reste positivement chargé ceci conduit à la formation d'une bonne affinité entre les groupes fonctionnels du matériau et le BM d'où l'augmentation de la quantité adsorbée qui est de 47.98mg/g (Lékéné *et al.*, 2015).

Au delà de pH égal à 5, il y'a compétition entre les sites négatifs du matériau et les ions OH^- qui neutralisent la charge positive du BM. Cette situation conduit à une baisse de capacité d'adsorption du matériau. Ce phénomène s'accroît avec l'augmentation du pH.

Autrement dit, cette variation peut être due aux variations du degré d'ionisation des molécules affectant ainsi la nature des forces d'interaction entre la surface du CAFEM3 et l'adsorbat (Bouchemal, 2007 ; Selhan *et al.*, 2008).

IV-1-3-Influence du temps d'agitation

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène (BM). L'adsorption du BM en solution aqueuse de concentration 50 mg/L a été réalisée sur 0.1g pour chacun des adsorbants, à pH= 5. Les résultats obtenus pour les temps d'agitation sont représentés par la Figure 39, où Q_t représente la quantité de polluant adsorbée aux différents temps t , avec t le temps de contact.

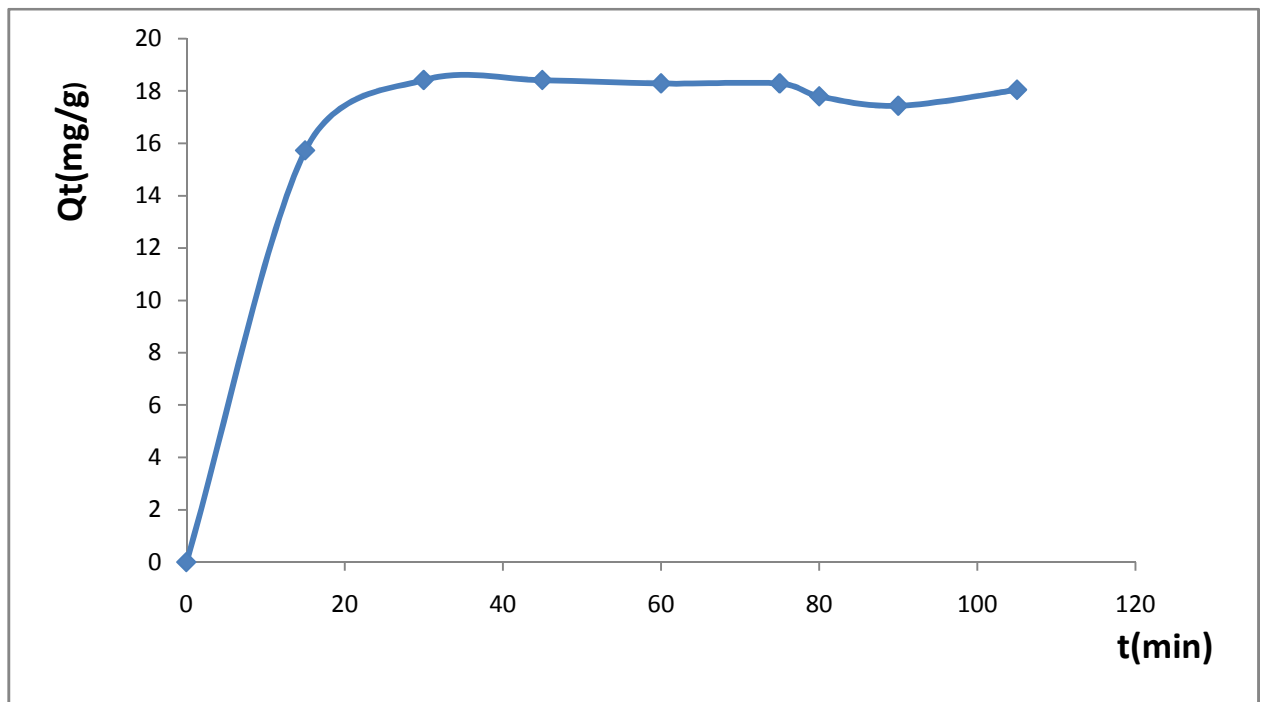


Figure 39 : Influence du temps d'agitation

D'après la courbe obtenue Figure 39, nous constatons que l'adsorption s'effectue en deux étapes. La première de 0 à 15 min : l'adsorption est bien rapide avec une quantité d'adsorption de 15.73 mg/g. La seconde phase au delà de 15 min est un peu lente jusqu'à l'équilibre qui est de 30 min. La vitesse d'adsorption de la première phase est due à la disponibilité des sites d'adsorption à la surface du matériau, autrement dit ceci peut s'expliquer par la porosité et la granulométrie du charbon actif ferromagnétique. Plus le

charbon est fin et plus rapidement il adsorbe, grâce à sa capacité à se reprendre suffisamment en occupant ainsi plus d'espaces (**Bouchemal, 2007**). Et la deuxième phase s'explique par le fait que, une fois que le BM s'est fixé à la surface du matériau, il obstrue les pores ralentissant ainsi la vitesse d'adsorption d'où la phase lente. Ces phénomènes se traduiraient par le fait qu'au cours de l'adsorption, les molécules de BM subissent d'abord une attraction électrostatique vers la surface du solide (**CAFEM3**) favorisée par les charges ioniques avec les charges de surface du charbon, cette attraction est rapide. Après le phénomène d'attraction, s'en suit l'adsorption des molécules, durant laquelle les molécules de BM sont entraînées dans la structure poreuse du charbon et sont piégées par les forces interatomiques qu'on appelle les forces de Van der Waals (**Ketcha et al., 2011 ; Abega et al., 2015 ; Kouoh et al., 2015**).

Il est aussi à noter que le gradient de concentration qui favorise la diffusion diminue du fait que la concentration du BM en solution décroît, ainsi, la vitesse du processus baisse et atteint l'équilibre. Le temps d'équilibre à retenir pour le matériau est de 30 min avec la quantité adsorbée de 18.42mg/g.

IV-1-4-Influence de la masse de l'adsorbat

Afin de déterminer l'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du BM, nous avons effectué des études par agitation des solutions de BM de concentration 50 mg/g pendant 30 min qui est le temps d'équilibre de notre adsorbant à pH 5 pour des doses de matériau, compris entre 0.05 – 0.16 g. Les résultats obtenus sont donnés par la figure 40 ci-après :

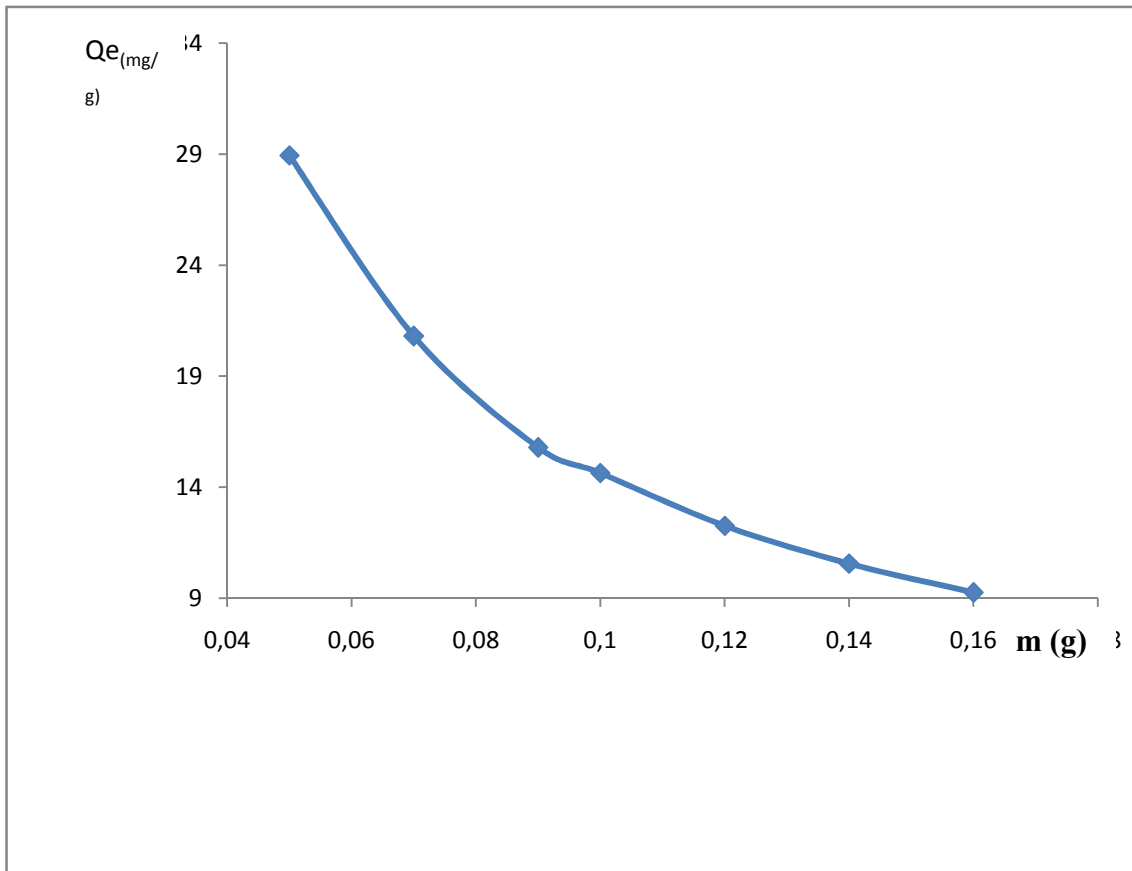


Figure 40 : Influence de la masse de l'adsorbat

Les résultats de la Figure 40 montrent que la quantité adsorbée diminue lorsque la masse augmente. Ceci est dû au fait qu'une augmentation de la masse entraîne une agglomération des particules du matériau formant des floes ou agrégats, causant ainsi une réduction de la surface de contact (Abega et al., 2015 ; Kouoh et al., 2015). Ceci produit donc un « effet écran » conduisant à la protection des sites de liaison de l'adsorbat (Saifuddin and Raziah, 2007). Ces résultats montrent l'efficacité du CAFEM3 sur l'adsorption parce que les petites quantités de ce matériau adsorbent considérablement ; d'où leur valorisation.

IV-1-5- Influence de la concentration

L'étude de ce paramètre s'est effectuée en faisant varier la concentration en BM de 20 à 50 mg/L, sur 0.05 g d'adsorbant pendant 30 minutes à pH 5. Les résultats obtenus sont représentés par la Figure 41 ci-après :

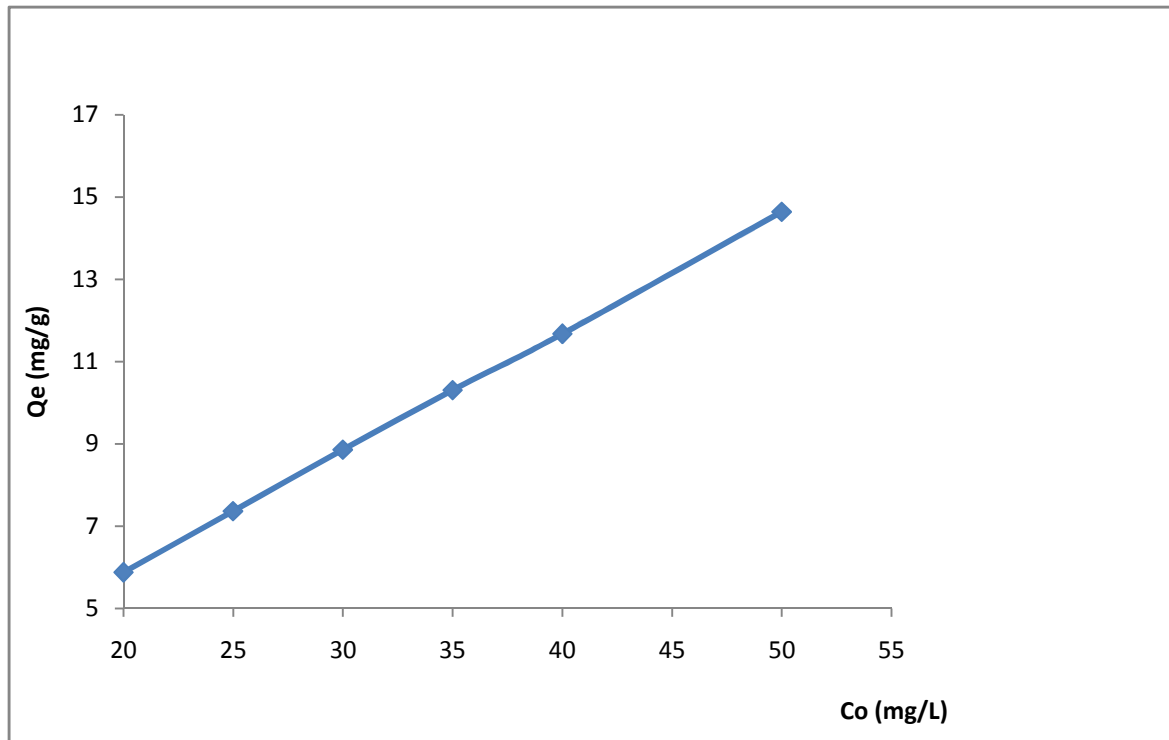


Figure 41 : Influence de la concentration initiale

Il ressort de cette étude que la quantité du BM adsorbée croît avec l'augmentation de la concentration initiale ; ceci est dû au fait que les sites d'adsorption sont encore disponibles et à des fortes concentrations il ya augmentation des forces qui permettent de vaincre la résistance du transfert de masse de l'adsorbant vers la surface du matériau. Selon **Bayrak et al., 2006**, l'augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration initiale est due au fait qu'en présence d'une concentration élevée en BM, les forces de diffusion du soluté vers le charbon actif deviennent nettement plus élevées ce qui favorise les phénomènes de diffusion intraparticulaire. Le même phénomène a été observé par plusieurs auteurs notamment lors de l'adsorption du BM sur les épiluchures de banane (**Hameed et al., 2008**), sur les épiluchures d'ail (**Hameed et al., 2009**), sur les épiluchures de pomélo (**Hameed et al., 2009**), sur le charbon actif préparé à partir des coques de cola (**Lekene et al., 2015**), lors de l'adsorption du Zn(II) sur les tiges de thé (**Kuntakapun et al., 2010**), l'adsorption de l'Arsenic sur *Salvadora persica* Stem Ash (**Mostafapour et al., 2013**), l'adsorption du cuivre sur le Biochar (**Adeyemo et al., 2014**), la biosorption du Fe(III) sur la poudre de café et de thé (**Khaled et al., 2018**). La quantité

adsorbée qui croit avec l'augmentation des concentrations initiales du colorant et sans de palier dans la gamme des concentrations étudiées signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que l'adsorbant pourrait adsorber des quantités de colorant plus importantes **(Birsan et al.,2007)**.

Nous pouvons donc dire que la quantité adsorbée maximale n'est pas atteinte ainsi que la concentration maximale.

IV-2- ETUDE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION.

L'adsorption est un processus qui dépend du temps et est influencée par les caractéristiques physico-chimiques du matériau adsorbant. L'étude de la cinétique d'adsorption est importante dans la mesure où elle permet d'obtenir les informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption. Elle permet aussi d'établir le temps d'équilibre avant de réaliser les isothermes d'adsorption. L'adsorption de molécules de soluté initialement présentes en solution sur les adsorbants solides poreux en fonction du temps peut comprendre quatre étapes **(Sun et Meunier,2003)**.

- La première étape correspond au transfert de solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant,
- la deuxième étape comprend le transport de solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant,
- la troisième étape est la diffusion des solutés à l'extérieur des pores,
- la quatrième étape correspond à l'arrivée des solutés sur la surface interne de l'adsorbant.

Ces quatre étapes peuvent être comparées à l'ensemble des phénomènes successifs limitant le transfert de masse de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant. La cinétique de sorption est représentée par la courbe donnant la capacité de sorption Q_t (mg/g) en fonction du temps. Dans l'optique d'identifier le mécanisme d'adsorption sur les différents matériaux, les modèles suivants ont été utilisés: le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich, et le modèle de diffusion intra-particulaire. Les résultats de la modélisation sont résumés dans le Tableau XI.

Transformée linéaire du modèle cinétique Pseudo premier ordre

Le modèle réversible de Pseudo premier ordre ou modèle de Lagergren (Lagergren, 1898) a été établi pour l'adsorption en phase liquide et n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption. La forme linéaire de ce modèle est obtenue par le tracé $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ et la représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre est présentée par la Figure 42.

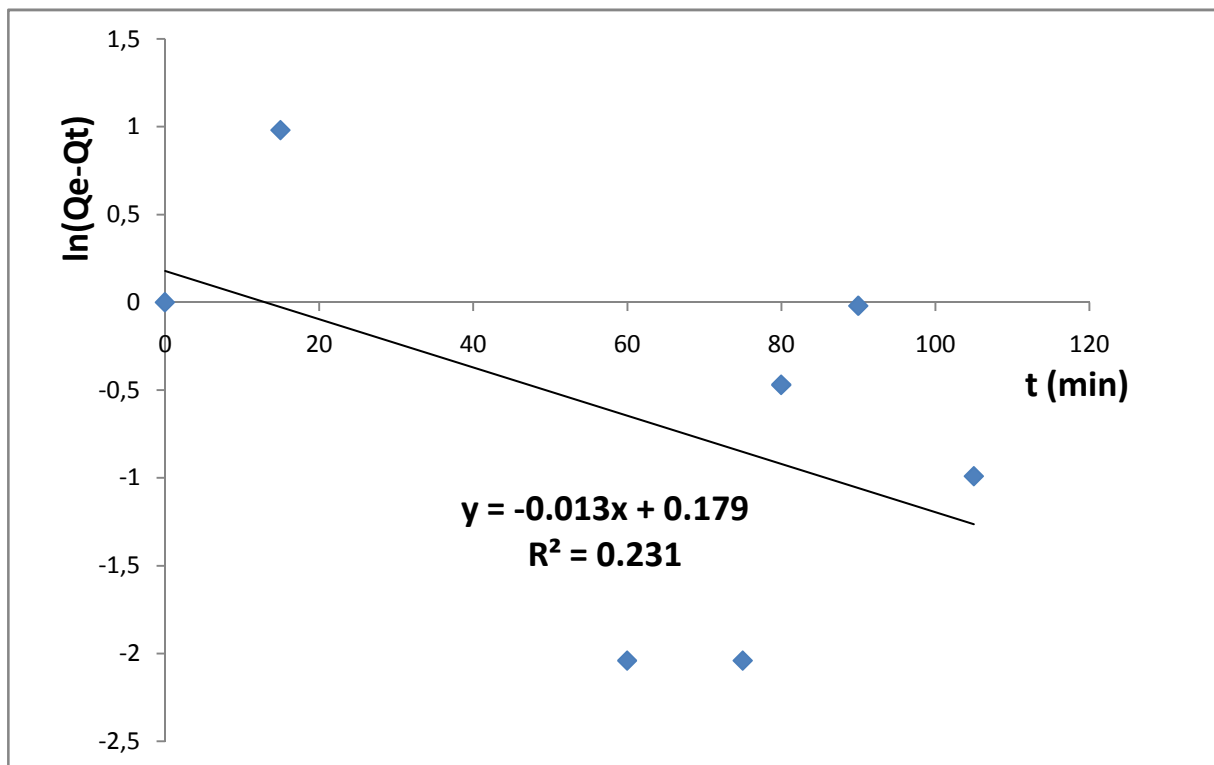


Figure42: Transformée linéaire du modèle cinétique Pseudo premier ordre, $C_0 = 50\text{mg/L}$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05\text{g}$; $\text{pH} = 5$

Transformée linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre

La forme linéaire de ce modèle est obtenue par le tracé $t/Q_t=f(t)$ et la représentation linéaire du modèle cinétique Pseudo second ordre est présentée par la Figure 43.

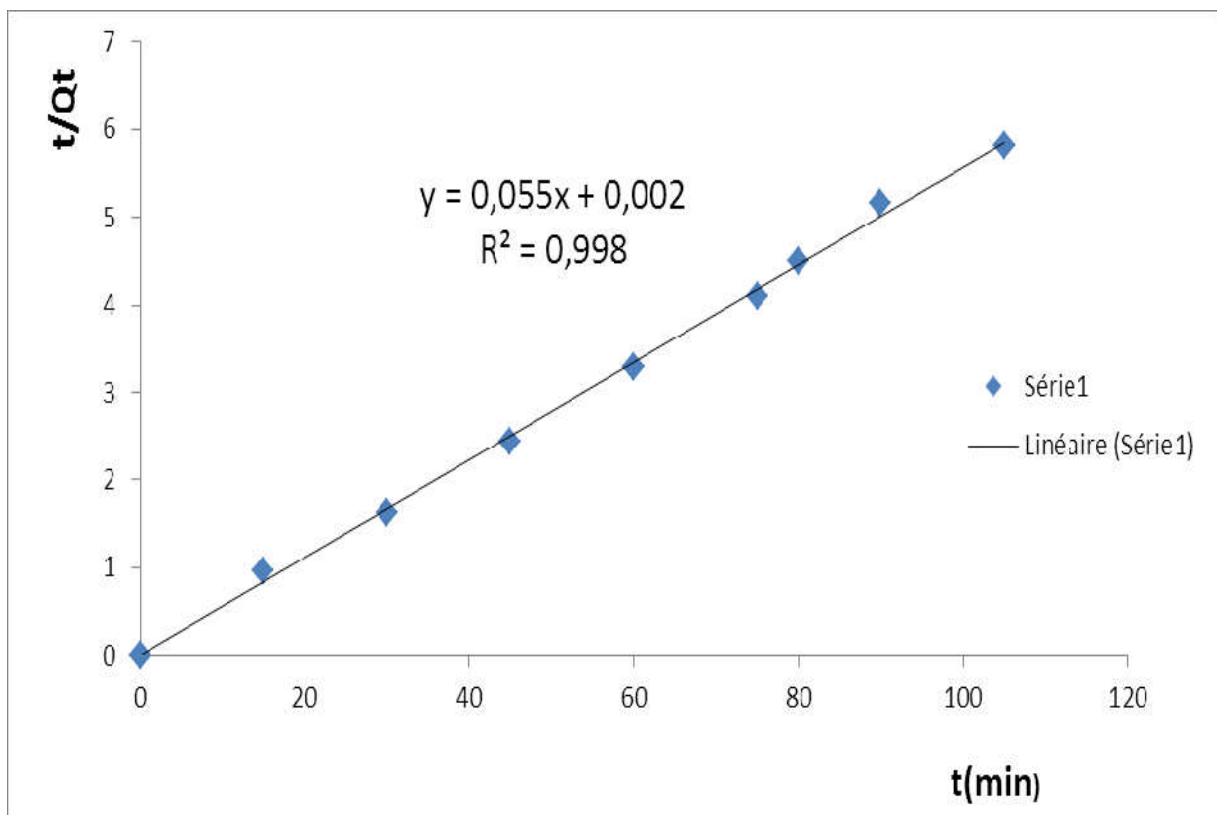


Figure 43: Transformée linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre, $C_0 = 50\text{mg/L}$; $m_{\text{CAFEM3}}=0.05\text{g}$;

Transformée linéaire de Elovich

La forme linéaire de ce modèle est obtenue par le tracé $Q_t=f(\ln t)$ et la représentation linéaire du modèle cinétique est présentée par la Figure 44.

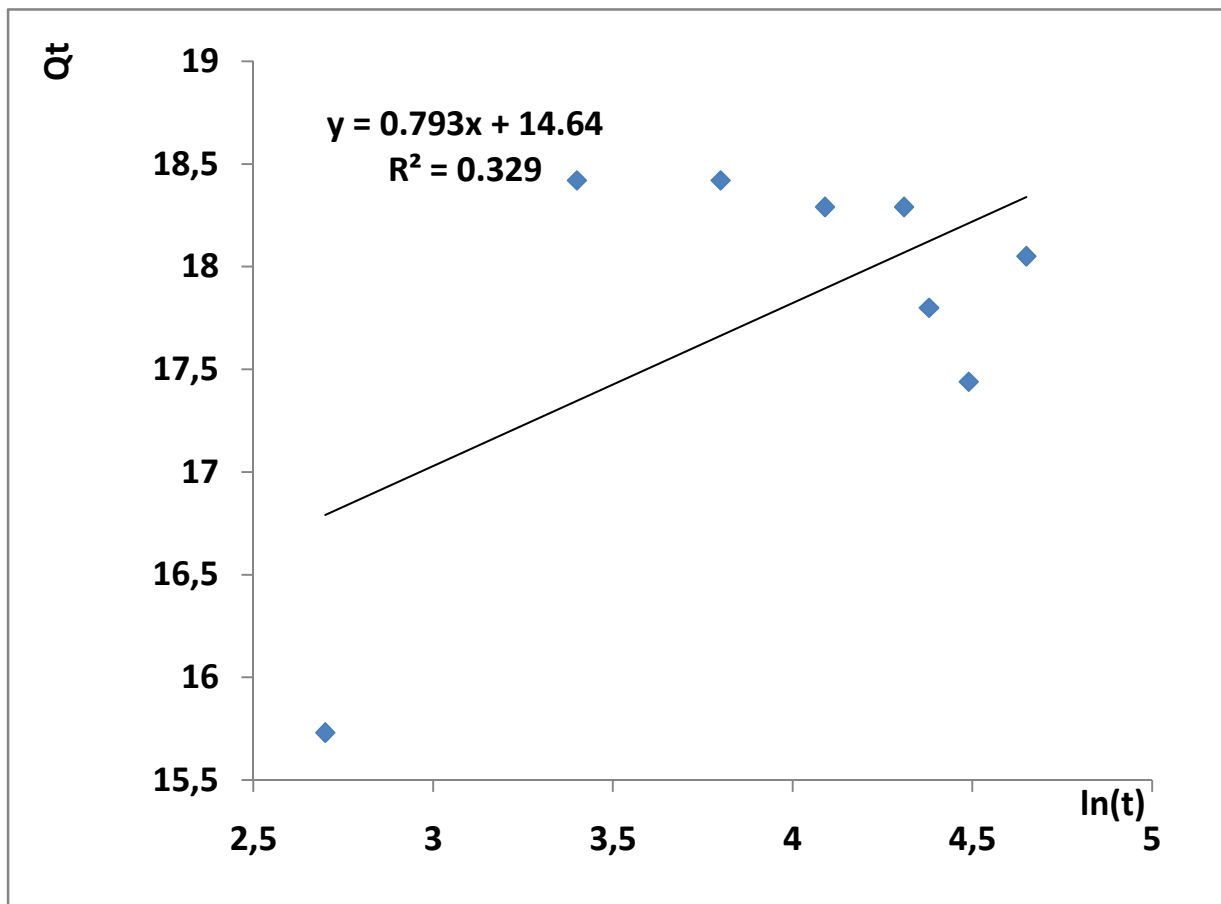


Figure 44: Transformée linéaire de Elovich, $C_0 = 50\text{mg/L}$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05\text{g}$

Transformée linéaire de la diffusion intraparticulaire

La forme linéaire de ce modèle est obtenue par le tracé $Q_t=f(t^{1/2})$ et la représentation linéaire de ce modèle est présentée par la Figure 45.

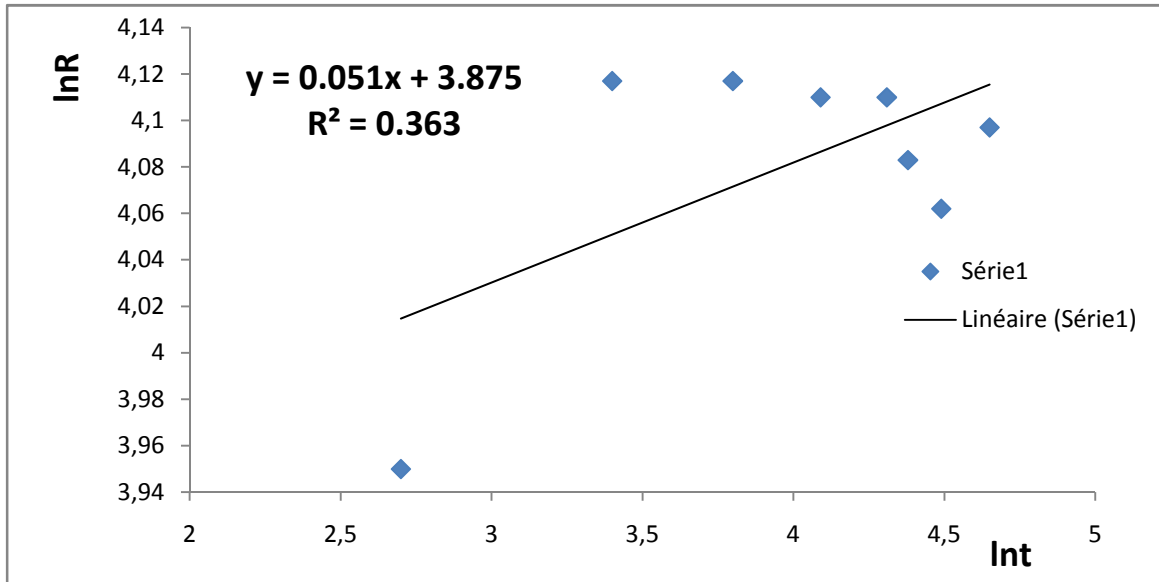


Figure 45: Transformée linéaire de la diffusion intraparticulaire, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05 \text{ g}$;

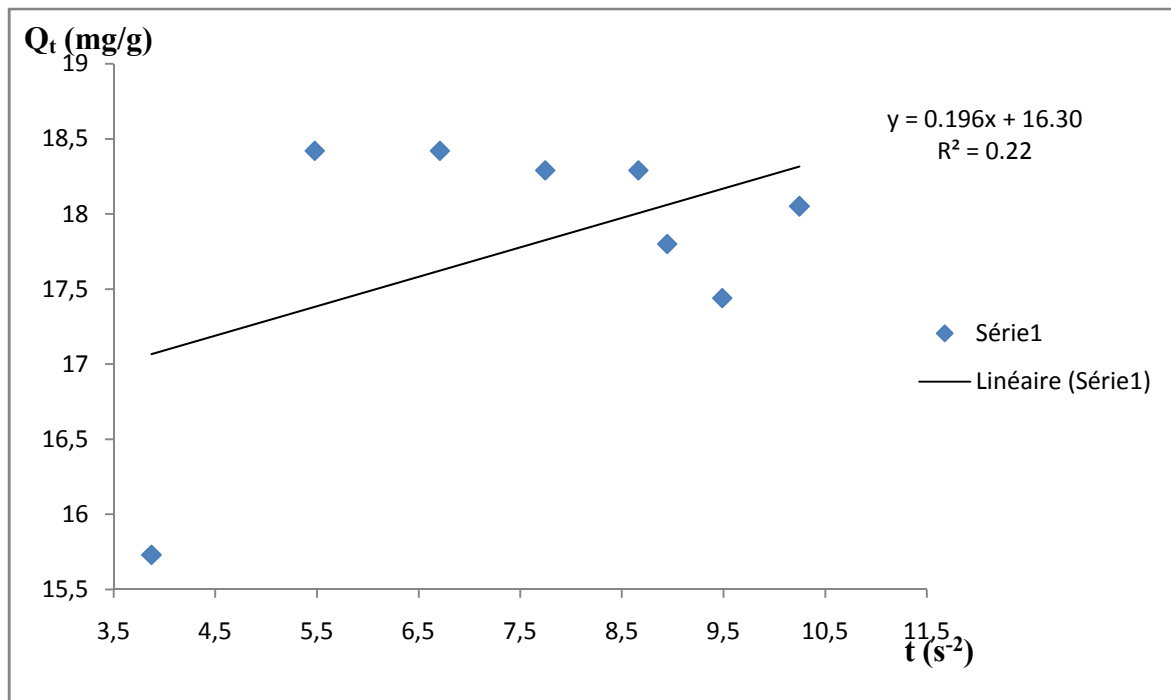


Figure 46: Transformée linéaire de la diffusivité intraparticulaire, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05 \text{ g}$;

Tableau XI: Valeurs des paramètres cinétiques

Modèles	Paramètres	Valeurs
Pseudo premier ordre	Qe (mg/g)	1.190
	K ₁ (min ⁻¹)	0.013
	R ²	0.231
Pseudo second ordre	Qe (mg/g)	18.182
	K ₂ (g.min ⁻¹ .mg ⁻¹)	1.513
	R ²	0.998
Elovich	α	1808613.618
	β	1.261
	R ²	0.329
Diffusion intra-particulaire	K _{id}	48.183
	C	0.051
Diffusivité intraparticulaire	R ²	0.363
	K	0.196
Diffusivité intraparticulaire	C	32.150
	R ²	0.220

D'après les données de régression linéaires et des constantes des différents modèles représentés sur le Tableau XI ; et en se basant sur la valeur obtenue pour le coefficient de corrélation qui est proche de l'unité (**R² = 0,998**), on peut donc conclure que la cinétique de

rétenion du BM par notre matériau est très bien décrite par le modèle de pseudo second ordre, par conséquent, on peut noter l'existence d'une chimisorption (**Ketcha et al., 2012**). De plus la quantité adsorbée théorique 18.18 mg/g et celle expérimentale 18.42 mg/g étant assez proches confirme d'avantage que ce modèle pseudo second ordre est le plus indiqué pour décrire le processus. Comparativement au modèle pseudo premier ordre qui donne une valeur très petite à la valeur expérimentale. En d'autres termes, le modèle pseudo second ordre corrèle correctement les données cinétiques expérimentales d'adsorption du bleu de méthylène par notre charbon actif ferromagnétique. Cela suggère que la chimisorption serait l'étape déterminante de l'adsorption (**Ho et McKay, 2000**). Nous pouvons conclure que l'adsorption à la surface de notre adsorbant se fait par formation d'une monocouche.

Selon le modèle de diffusion intraparticulaire, la valeur élevée de la vitesse de diffusion K_{id} (48.18) illustre le meilleur mécanisme d'adsorption qui est relatif à une amélioration des liaisons entre le BM et les particules d'adsorbant (**Ketcha et al., 2012**). La valeur du gradient linéaire C (0.051) étant assez inférieure à 1, indique la présence d'une monocouche formée à la surface du matériau ; ce qui confirme le résultat obtenu avec le pseudo-second ordre. Elovich confirme de même une chimisorption car la valeur de la constante d'adsorption initiale α est de très loin supérieure à la constante de désorption β .

IV-3- Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importants pour la compréhension de la répartition des espèces chimiques présentes à la surface de l'adsorbant et permettent d'apprécier le type d'interaction mis en jeu au cours du processus d'adsorption (**Peng et al., 2010**). Les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant, l'existence des interactions latérales entre molécules ou non et sur la capacité d'adsorption. L'isotherme permet également de donner des informations sur le mode d'adsorption, c'est-à-dire adsorption en monocouche ou en multicouche. L'étude du système (adsorbant-adsorbant) à l'équilibre, à différentes concentrations initiales en bleu de méthylène et à température ambiante (25 °C), a conduit à l'isotherme d'adsorption représentée par la Figure 47 sur l'étude de l'effet de la concentration initiale. La modélisation mathématique des données expérimentales a été réalisée en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-radushkevich, Timkin, Elovich, Redlich peterson et Sips. Les résultats de la modélisation sont résumés dans le Tableau XII.

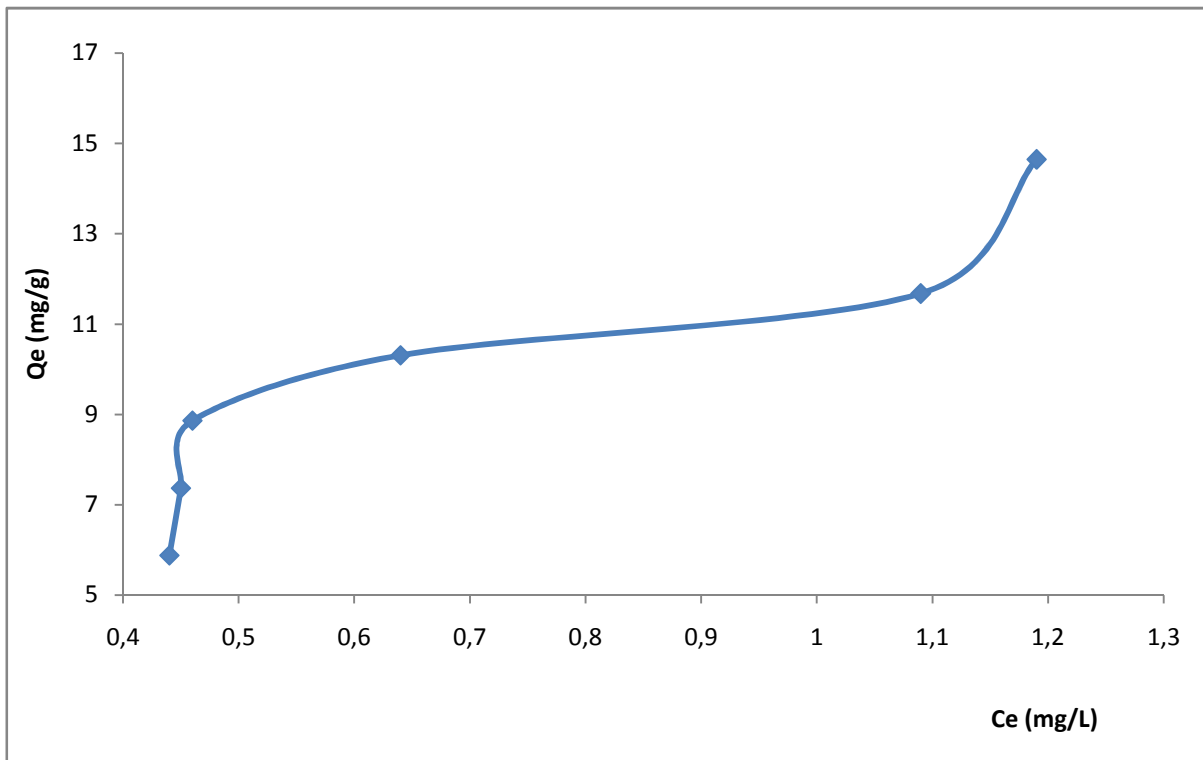


Figure 47: Type d'isotherme H(Gile et al., 1974)

L'isotherme d'adsorption sur notre matériau Figure 47 correspond sans ambiguïté à l'isotherme de type H de la classification de Giles et *al.*, 1974 ; c'est une forme particulière du type L, mais ici la pente initiale est enlevée à cause de la forte affinité qui existe entre le solide et le soluté BM (Gile et *al.*, 1974), ce résultat est en parfait accord avec l'isotherme d'adsorption et de désorption obtenue à partir de l'azote liquide à 77.13 K et sous pression atmosphérique.

Les modèles d'isothermes ci-dessous ont donc été utilisés pour décrire ce processus d'adsorption à l'équilibre.

Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est obtenue par le tracé $C_e/Q_e = f(C_e)$ et la représentation linéaire de l'isotherme de Langmuir est présentée par la Figure 48.

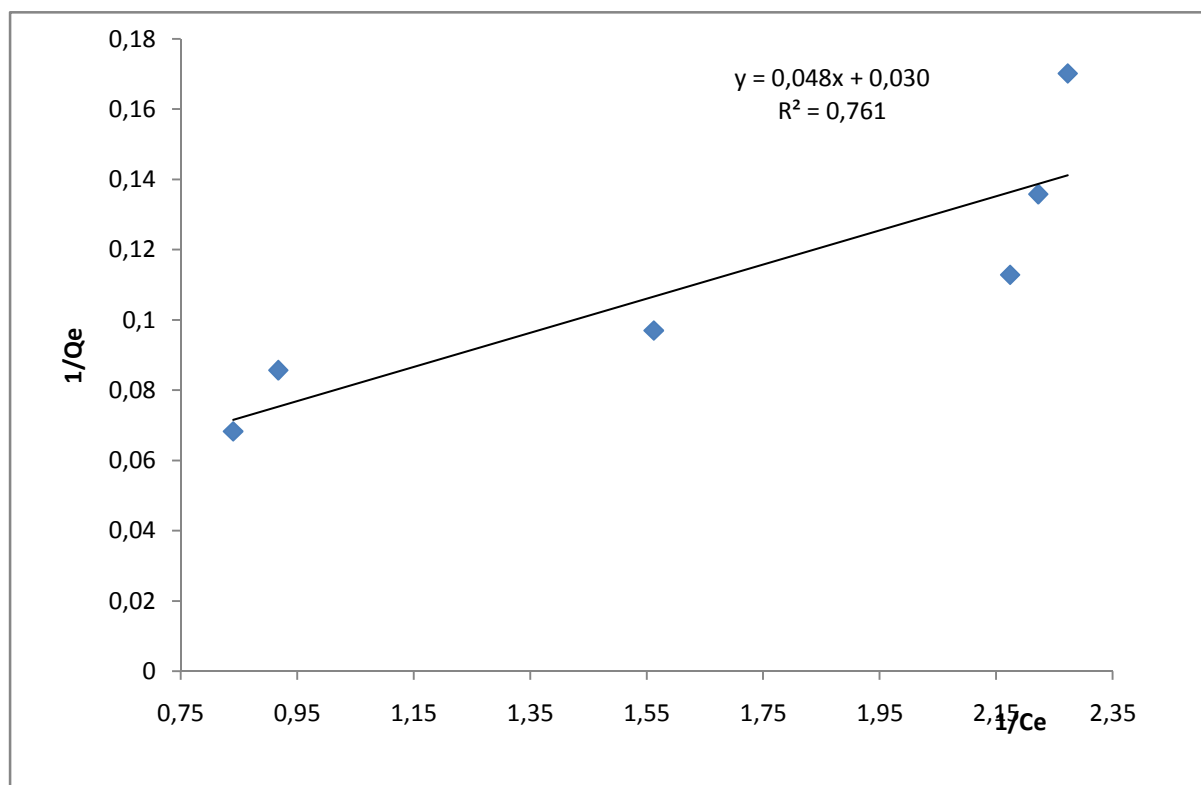


Figure 48: Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir, $C_o = 50\text{mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05\text{mg}$; $\text{temps} = 30\text{min}$

Transformée linéaire de l'isotherme d'adsorption de Freundlich

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est obtenue par le tracé $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ et la représentation linéaire de l'isotherme de Freundlich est présentée par la Figure 49.

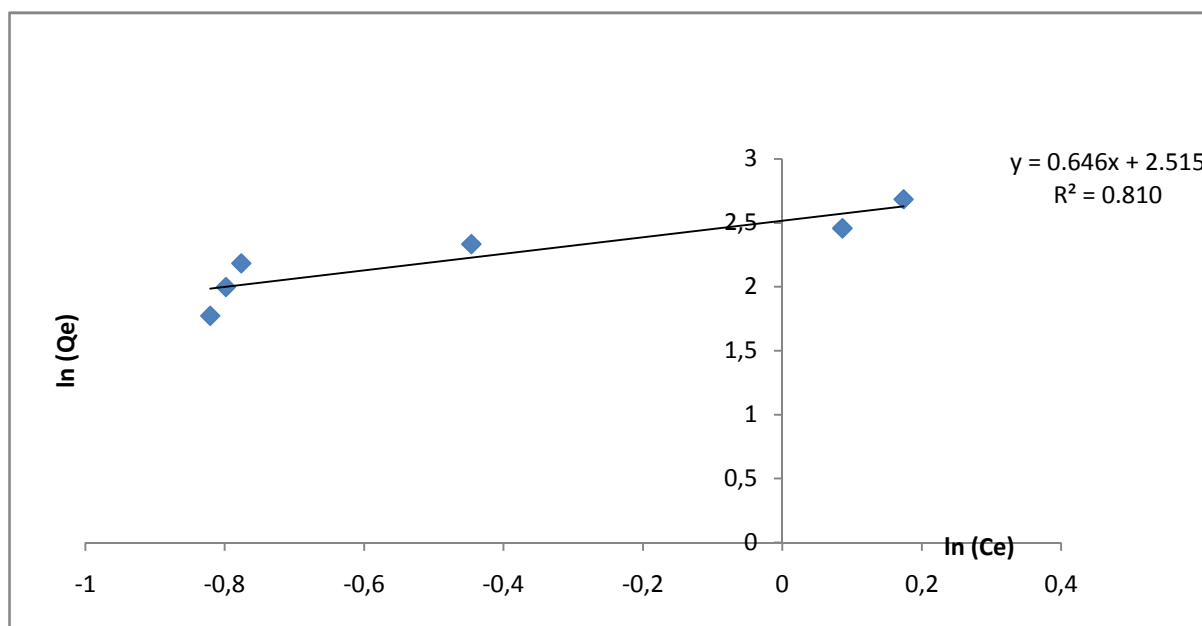


Figure 49: Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05 \text{ mg}$; $\text{temps} = 30 \text{ min}$

Transformée linéaire d'adsorption de l'isotherme de Dubinin –Radushkevich-Kaganer (D.K.R)

La constante β est sera déterminée à partir de la pente du tracé linéaire $\ln Q_e = f(\ln \epsilon^2)$ et la représentation linéaire de l'isotherme de Dubinin–Radushkevich-Kaganer (D.K.R) est présentée par la Figure 50.

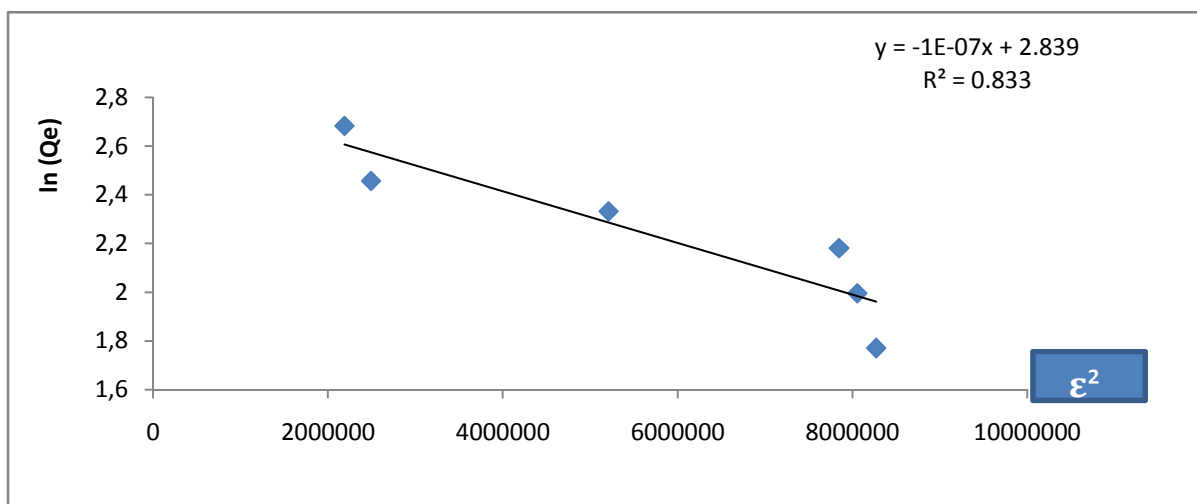


Figure 50: Transformée linéaire de l'isotherme de D.K.R., $C_0 = 50\text{mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05\text{mg}$; $\text{temps} = 30\text{min}$

Transformée linéaire d'adsorption de l'isotherme de Temkin

La forme linéaire de l'isotherme de Temkin est obtenue par le tracé $Q_e = f(\ln C_e)$ et la représentation linéaire de l'isotherme de Temkin est présentée par la Figure 51.

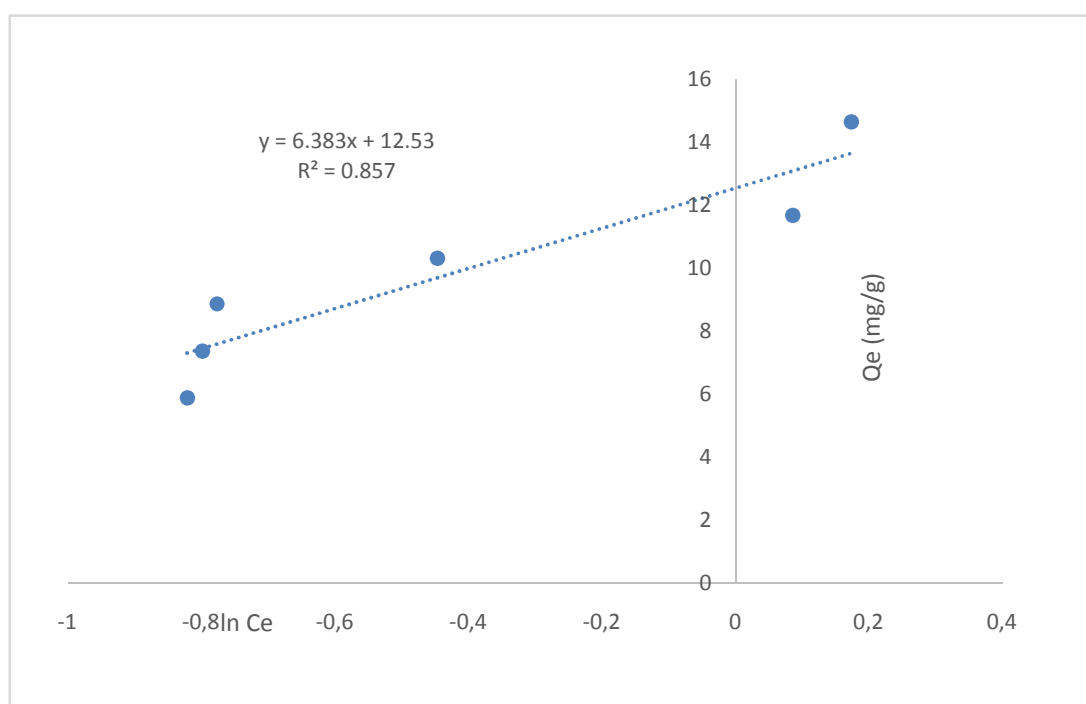


Figure 51: Transformée linéaire de l'isotherme de TEMKIN, $C_0 = 50\text{mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05\text{mg}$; $\text{temps} = 30\text{min}$

Transformée linéaire d'adsorption de l'isotherme de ELOVICH

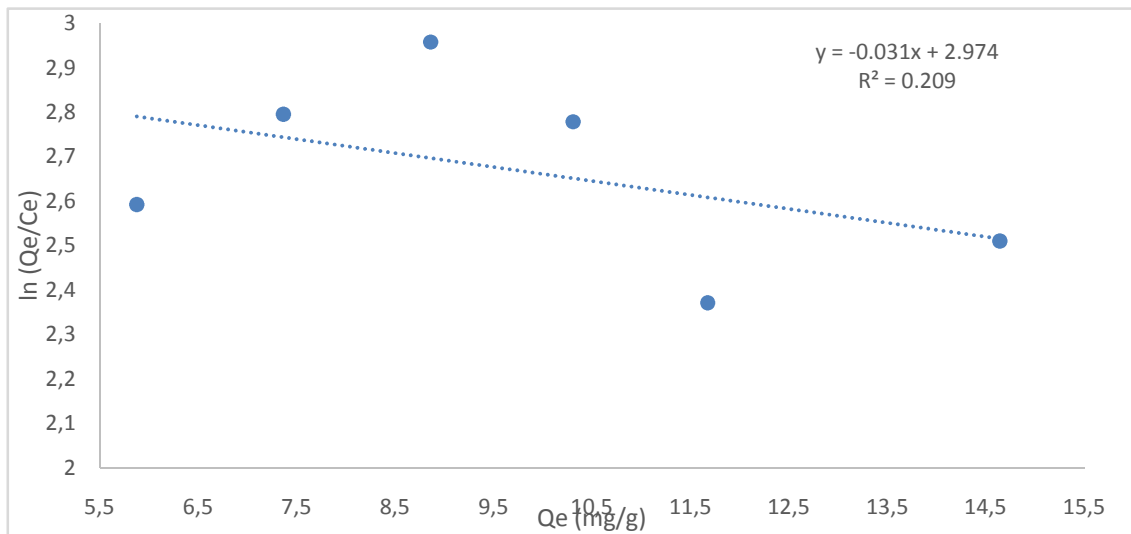


Figure 52: Transformée linéaire de l'isotherme de ELOVICH, $C_0 = 50\text{mg/L}$; $\text{pH} = 5$; $m_{\text{CAFEM3}} = 0.05\text{mg}$; $\text{temps} = 30\text{min}$

Tableau XII: Valeurs des paramètres des isothermes

Modèles	Paramètres	Valeurs
Modèle de Langmuir	Q_m (mg/g)	33.333
	K_L (L/mg)	0.625
	R^2	0.761
	R_L	0.001
Modèle de Freundlich	1/n	0.646
	n	1.548
	K_F (L/g)	0,922
	R^2	0.810
Modèle de D-K-R	Q_m (mg/g)	17.099
	K'	10^{-7}
	E_{ad} (KJ/mol)	2.236
	R^2	0.833
Modèle de TEMKIN	K_T (L/mg)	7.126
	b_T (KJ/mol)	0.388
	R^2	0.857
Modèle d'ELOVICH	Q_m (mg/g)	31.949

	K_E (L/g)	0.613	
	R^2	0.209	
	K_R	20.532	
	a_R	0.639	
	g	1.255	
	mean of Q_e	9.788	
	df	4.000	
Modèle de redlich peterson	SC of exp Q_e	1.347	
	R^2		0.853
	χ^2	0	0.837
	K_s	83.449	
	a_s	5.539	
	n	2.201	
Modèle de sips	mean of Q_e	9.788	
	df	4.000	
	SC of exp Q_e	1.324	
	R^2	0.858	
	χ^2	0.764	

D'après les résultats présentés dans le Tableau XII, concernant les facteurs de corrélation R^2 , on déduit que :

- le modèle de Langmuir ne décrit pas de façon satisfaisante les données expérimentales concernant l'adsorption du BM : le coefficient de corrélation est 0.761 pour l'adsorption du BM sur le CAFEM3, la quantité maximale obtenue pour le CAFEM3 est 33.333 mg/g. La valeur de facteur de séparation de Langmuir $R_L < 0$ nous permet de dire que l'adsorption du BM est favorable sur notre matériau étudié car plus ce facteur est petit, plus l'adsorption est favorable (Hall et al., 1966 ; Ho et al., 2002; Saltal et al., 2007 ;Zheng et al., 2008 ; Ketcha et al., 2012). Cependant, la valeur de cette constante tend vers zéro. Nous pouvons admettre que la surface de notre adsorbant est énergétiquement homogène et il n'existe pas d'interactions entre la molécule adsorbée et le matériau. Ce qui suppose que tous les sites d'adsorption de l'adsorbant ont la même affinité chimique (Lei et Yong-ming,2014).
- La valeur de n supérieure à 1 et $1/n$ inférieure à 1 suggèrent des liaisons de nature électrostatique entre le BM et le CAFEM3 ; la surface de notre adsorbant est recouverte par les couches multiples de BM (Treybal, 1968 ; Hameed et al., 2008 ; Souag et al., 2009). Ce qui implique une augmentation de la capacité d'adsorption et l'apparition des nouveaux sites d'adsorption. Ces résultats confirment le type d'isotherme obtenu (type H).
- malgré le coefficient de corrélation de D-K-R. $R^2=0.833$ qui n'est pas très proche de l'unité, la valeur $Q_m=17.098$ mg/g est proche de la valeur expérimentale. La valeur de l'énergie obtenue à partir de ce modèle pour notre adsorbant est inférieure à 8 KJ/mol, ce qui implique que le processus d'adsorption est gouverné par un mécanisme de physisorption (Maji et al., 2007). Les résultats expérimentaux de la cinétique (pseudo-second ordre) et l'isotherme d'adsorption (modèle de D-K-R) permettent de penser effectivement qu'il existe une compétition entre la chimisorption et la physisorption avec une prédominance pour la chimisorption. Ceci est confirmé une fois de plus par le paramètre b_T de Temkin qui montre que les énergies de liaison sont très faibles (0.388 kJ/mol). Le modèle de Sips corrèle de façon satisfaisante les données expérimentales, au regard de la valeur du chi-carré (0.764) qui est inférieure à celui de Redlich Peterson. Le paramètre n de ce modèle étant supérieur à 1, montre que le modèle de Freundlich est le plus adéquat pour prédire le type d'interaction existant entre les groupes fonctionnels de surface du matériau et les molécules de bleu de méthylène. En conformité avec les résultats obtenus par la MEB et la IR-TF, l'adsorption du bleu de méthylène s'est effectuée sur une surface hétérogène tant au niveau des pores que ceux des groupes fonctionnels de surface ; ceci confirme l'hypothèse selon laquelle le modèle de Freundlich corrèle bien les données expérimentales.

Conclusion

A la lumière de ces résultats, il ressort que la température de carbonisation, a été retenue pour l'optimisation des CAFEM. Cette optimisation a permis de déterminer les conditions optimales qui donneraient des CAFEM de bonne quantité et en qualité. L'analyse immédiate effectuée sur les EM a présenté des faibles taux de cendre et d'humidité confirmant que le précurseur choisi est un bon adsorbant. Les résultats de l'analyse élémentaire ont montré la présence d'une partie organique après carbonisation/activation avec la prédominance du carbone. Le pH au point de charge nulle du **CAFEM3** a mis en exergue son caractère acide. Les diffractogrammes ont présenté une structure amorphe pour les EM et une structure cristalline pour notre charbon. La MEB a prouvé la présence des pores sur la surface de **CAFEM3** par rapport au EM, cette caractérisation texturale du matériau adsorbant a permis d'apprécier sa structure poreuse. L'étude de la modélisation des isothermes et des cinétiques d'adsorption du MB par notre **CAFEM3** a permis de dégager plusieurs résultats. L'étude cinétique a montré que le modèle de pseudo second ordre est celui qui décrit mieux l'adsorption du BM ceci à partir de la valeur du coefficient de corrélation, la quantité d'adsorption théorique et expérimentale Q_e . L'énergie d'adsorption obtenue à partir du modèle de DKR pour notre adsorbant ($E_{ad} < 8$ KJ/mol) a montré que le processus d'adsorption est gouverné par un mécanisme de physisorption. Les résultats des études cinétiques et des études d'isothermes ont plaidé pour une compétition entre la chimisorption et la physisorption avec une tendance dominante pour la chimisorption.

CONCLUSION GENERALE ET PESPECTIVES

Dans le but de trouver les conditions optimales pour préparer un charbon ayant une texture poreuse favorable à l'adsorption ainsi que des propriétés magnétiques favorables à leur récupération par séparation magnétique, un mélange des EM (déchets agricoles) et le FeCl_3 a été soumis à une activation chimique à 800°C , le pourcentage d'imprégnation 3.75% de FeCl_3 et un temps de séjour de 120 minutes.

Les résultats de cette étude ont montré qu'il est possible de préparer un charbon actif bien uniformément ferromagnétique avec des pores bien développés à partir d'un mélange des déchets agricoles et le FeCl_3 . L'analyse immédiate des EM a donné les taux d'humidité (3.52%) ; cendre (4.97%) ; matières volatiles (8.54%) et le carbone fixe (82.97%) favorables à l'obtention d'un charbon actif. La préparation du CA par activation chimique a produit un adsorbant présentant une porosité mixte et une surface spécifique intéressante ($405,89 \text{ m}^2/\text{g}$). L'analyse élémentaire a donné des teneurs en oxygène (27.04%), en hydrogène (2.04%) et en carbone (69.14%). Les valeurs d'indice d'iode et de bleu de méthylène du **CAFEM3** sont respectivement 704.85 mg/g et 170.00 mg/g . Le volume total des pores est de $0.11 \text{ cm}^3/\text{g}$. L'étude de la séparation du Charbon Actif Ferromagnétique en milieu aqueux et anhydre (Taux de capture 100%) a montré que l'application d'un champ magnétique permettait une récupération de **CAFEM3**. Les analyses effectuées par diffraction aux rayons X, fluorescence X, spectroscopie IR justifient bien l'obtention d'un charbon actif ferromagnétique comportant une matrice carbonée micro et mésoporeuse dans laquelle sont fixées des particules d'oxyde de fer constituées essentiellement d'une phase ferromagnétique, la magnétite (Fe_3O_4) qui est très magnétique et de la maghémite ($\text{Y-Fe}_2\text{O}_3$).

Afin de justifier l'importance de ce nouveau matériau préparé, une série d'analyses a été effectuée sur le colorant (BM) en phase aqueuse. Elle a permis de confirmer que l'adsorbant préparé était efficace pour l'élimination du colorant (BM). Il a également été observé que l'adsorption du colorant (BM) était importante même pour les faibles concentrations en polluant. En définitive, les résultats des essais d'adsorption du BM démontrent que ce charbon ferromagnétique est très performant. Il apparaît comme un matériau très prometteur pour le traitement économique des eaux usées contenant des colorants, dans la mesure où il est facile à préparer, provient de la matière végétale largement disponible.

Cette étude ouvre donc un grand nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels et domestiques

et ou à la potabilisation des eaux. Dans l'optique d'améliorer la qualité de ce travail, nous envisageons:

- tester le **CAFEM3** préparé dans les eaux polluées en milieu aqueux naturel ;
- mener des études sur le comportement antiseptique du charbon actif ferromagnétiques obtenu à partir de biomasse préalablement imprégnée ;
- étendre l'application de **CAFEM3** à d'autres polluants comme les métaux lourds ;

REFERENCES

- Abdoul, N. R., Loura, B. B. and Ketcha, J. M. (2013). "Modified Composite Activated Carbon Derived from Post-Consumer Plastics and Lignocellulosic Materials", *American Chemical Science Journal*, 3(1), 24-33.
- Abega, A. V., Ndi, J. N., Ngomo, H. M., Kouotou, D., Nkwaju, Y.R., Numbonui, J. G. and Ketcha, J. M.(2015) ."The Performance of Activated Carbon Based Cola Nuts Shells for the Removal of Co(II) and Ni(II) Ions from Aqueous Solution, "*International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, 2(7), 2348 – 7968.
- Adeyemo, A.O., Adebowale, K. O. and Olu-Owolabi, B. I. (2014). "Adsorption of Copper by Biochar, " *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 4(6), 727-736.
- Adinata, D., Wan, W. (2007). "Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane selective separation", *Fuel Processing Technology*, 88(6), 599-605.
- Akpa,O.M., Unuabonah, E.I. (2011). "Small-sample corrected akaike information criterion: an appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models", *Desalination*, 272(1-3), 20-26.
- Amaya, A., Tancredi, N., Periz, J., Cordero,T. (2007). "Activated carbon pellets from eucalyptus char and tar TG studies", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89(3), 987-991.
- Ania, C.O., Bandosz, T.J. (2006). "Metal-loaded polystyrene-based activated carbons as dibenzothiophene removal media via reactive adsorption",*Carbon*, 44(12), 2404–2412
- Attia, A., Girgis, B.S., Fathy, N.A. (2008). "Removel of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ Activation: Batch and colum studies", *Dyes and pigments*, 76(1) , 282-289.
- Axtell, N.R., Sternberg, S.P.K. and Claussen, K.(2003). "Lead and nickel removed using microspora and lemna minor", *Bioresource Technology*, 89(1), 41-48.
- Ayral, C. (2009). "Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif", *Thèse de Doctorat* , Université de Toulouse, France , 227 P
- Babel, S. and Kurniawan, T.A., (2004). "Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan", *Chemosphere*, 54(7) , 951-967.

- Bansal, R.C., Donnet, J.B. and Stoeckli, F.(1988) "Active Carbon", Marcel Dekker, New York 482 P.
- Bastami, T.R. and Entezari, M.H. (2012)."Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 210(83), 510-519.
- Bayrak, Y., Yesiloglu, Y., and Gecgel, U. (2006). "Adsorption behavior of Cr(VI) on activated hazelnut shell ash and activated bentonite", *Microporous. Mesoporous. Materials*, 91(1-3), 107-110.
- Beckhoff, (2006)."Handbook of practical X-Ray Fluorescence Analysis Springer"5- 6.
- Benhammou, A., Yaacoubi, A. and Tanouti, B. (2005)."Study of mercury (II) and chromium (VI) from aqueous solution by Moroccan stevensite", *Journal of Hazardous Materials*, 117(2-3), 243-249.
- Bestani, (2008). "Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant", *Bioresource Technology*, 99(17),8441–8444.
- Birsan, C., Predoi, D., Andronescu, E. (2007). "IR and thermal studies of iron oxide nanoparticles in abioceramic matrix journal of optoelectronics and advanced materials", 9(6), 1821– 1824.
- Boehm, H. P., Voll, M., (1970)."Basische Oberflächenoxyde auf Kohlenstoffs, I, "Adsorption von säuren", *Carbon*, 8(1970), 227-240.
- Boehm, H.P. (1990)."High Temperatures High Pressures", 22(1990),221- 275.
- Boehm, H.P.(1966)."Functional Groups on the Surfaces of Solids", *Angewandte Chemie international Edition*, 5(6), 533-544.
- Boehm, H.P., (1994). "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons", *Carbon*, 32(5), 757-1032.
- Boehm, H.P., Diehl, E., Heck W. (1965)."Proc. 2nd London Carbon & Graphite Conference".
- Boehm, H.P., Eley, D.D., Pines H., Weisz, P.B.(1966)."Chemical Identification of Surface Groups, Advances in Catalysis", *Academic Press*, New York, 16(1996), 179-274.
- Boonamnuayvitaya,V.,Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., Jarudilokkul, S. (2004)."Removal of heavymetals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay", *Separation and Purification Technology*. 39(1-2). 11-22.

- Bouchemal, F. (2007). "Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre", *Larhyss Journal*, 6(2007), 81-89.
- Cases, J.M.F., Villieras. and Michot, L. (2000). "Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides", *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA ,Earth and Planetary Science*, 331(12),763-773.
- Caturla, F., Molina-Sabio, M. and Rodriguez-Reinoso, F. (1991). "Preparation of activated carbon by chemical activation with $ZnCl_2$ ", *Carbon*,29(7), 999-1007.
- Chen, Y. (2011). "Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process", *Advances in Colloid and Interface Science*, 163(1), 39-52.
- Cheol-Min, Y., Katsumi, K. (2002). "Adsorption Properties of Iodine-Doped Activated Carbon Fiber", *Journal of Colloid and Interface Science*, 246(1), 34–39.
- Chingombe, P., Saha, B., and Wakeman, R.J.(2005). "Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon", *carbon*, 43(15), 3132- 3143.
- Çolack, F. (2009). "Biosorption of acide dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans* .Kinetic, thermodynamic and and equilibrium studies",*Chemical Engeneering Journal*, 150(1), 122-130
- Coughlin, R.W., Ezra, F.S.(1968). "Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon", *Environmental Science and Technology*,2(4), 291-297.
- Cyr, C.(2007). "Modélisation et caractérisation des matériaux magnétiques composites doux utilisés dans les machines électriques",*Thèse de doctorat* de l'université de lavale québec
- Dąbrowski, A.(2001). "Adsorption—from theory to practice", *Advances in colloid and interface science*, 93(2001), 135-224.
- Dabrowski, A. (2005). "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon a critical review",*Chemosphere*, 58(2005), 1049–1070.
- Daud, W. (2004). "Comparison on pore development of activated carbon pro-duced from palm shell and coconut shell". *Bioresource Technology*, 93(1), 63-69.
- Da-Wei, W., Li,F., Lu,M. and Hui ,M.C.(2008). "Synthesis and dye separation performance of ferromagnetic hierarchical porous carbon", *Carbon*, 46(12), 1593-1599.

- Demiral, H., Demiral, L., Fatma, T. (2011). "Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation" *Chemical Engineering Research and Design*, 89(2), 206-213.
- Demirbas, A. (2003). "Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples", *Energy Conversion Management*, 44(9), 1481-1486.
- Demirbas, A. (2004). "Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 803-815.
- Demircan, (2003). Para-magnetic polyvinylbutyral particles containing activated carbon as a new adsorbent. *Chemical Engineering Communication*, 190(5/8), 831-842.
- Deng, H., Zhang, G., Xu, X., Tao, G., Dai, J. (2010). "Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation", *Journal of Hazardous Materials*, 182(1), 217-224.
- Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera, Utrilla, J. and Somchez-polo, M. (2007). "Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous phase treatment", *Journal of Environmental Management*, 85(4), 833-846.
- Dimitrios Kalderis. (2008). "Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times", *Bioresource Technology*, 99(15), 6809-6816
- Do D.D., (1998). "Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics", *Imperial College Press*, 892 p.
- Donnet, (1968). "The chemical reactivity of carbons", *Carbon*, 6(2), 161-176.
- Driel, J.V., Capel, F. (1983). "Activated carbon - a fascinating material", *Amersfoort Norit The Netherlands*, 40-57 P.
- Duan, X., Srinivasakannan, Peng, J., Zhang, L., Zhang, Z. (2011). "Preparation of activated carbon from Jatropha hull with microwave heating: Optimization using response surface methodology", *Fuel Processing Technology*, 92(3), 394-400.
- Dubey, V., Madhusudhanan, S., Nath, R., Rao, N., Singh B. (1996). "Active carbon for removal of toxic chemicals from contaminated water", *Carbon*, 34(3), 327-330.
- Dubin, M.M., (1965). "Modern State of the Theory of Volume filling of Micropore Adsorbents during Adsorption of Gases and Steams on Carbon Adsorbents", *Zhurnal Fizicheskoi khimi*, 39(1969), 1305-1317

- Durán,V., Gomez, V.S. Pastor, J.V. (2006)."Preparation of charcoal from cherry stones",*Applied Surface Science*, 252(17), 5947-6106.
- Ehrburger, P., Vix-Guterl, C., Rand, B., Appleyard, S.P., Yardim, M.Y. (2001)."Surface properties of carbons for advanced carbon based composites, in Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance", eds. Kluwer *Academic Publishers*, E374, 85.
- Faust, S., Aly, O. (1987)."Adsorption processes for water treatment", *Boston Butterworths*, 356-365p.
- Febrianto,J., Kosasih,A.N., Sunarso,J., Ju,HY., Indraswati,N., Ismadji,S.(2009)."Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies", *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 616-645.
- Ferdos, K. M., Edris ,B., Mahdi, F., and Samira, A.(2013)."Removal Arsenic from Aqueous Solutions by Salvadora persicaStem Ash", *Journal of Chemistry*, Article ID 740847, 8 p
- Fernandez, M.J., lorente L., and Carrasco Garcia,, J.E. (2006)."Concentration of elements in woody and herbaceous biomass as a function of the dry ashing temperature",*Fuel*, 85(2006), 1273-1279.
- 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*, 37(9), 1379-1389.
- Flood, E.A. (1967)."The Solid-Gas Interface.ed. M.D. INC.: New-Yok,159(3815),619p
- Foo ,K., Hameed, B.H.(2010)."Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- Franz, M., Arafat, H.A., Pinto, N.G. (2000)."Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon", *Carbon*, 38(2000), 1807- 1819.
- Garten, V.A., Weiss, D.E. (1957). "The chromene-carbonium ion couple in carbon", *Australian Journal of chemistry*, 10(3),309-329.
- Gile ,C.H., Silva,A.P.D.,Easton,I.A., (1974)."A general treatment and classification of the solute Adsorption isotherm" *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(2),105-117
- Gillet, G.(2004)."Séparation magnétique haut gradient (SMHG) et haut champ, de l'ingénieur", *Génie des procédés*, J3222, 11p

- Girgis, B.S., El-Hendawy, Abdel-Nasser, A., (2002). "Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid", *Microporous Mesoporous Material*, 52(2), 105–117.
- González-Perez, J.A., Gonzalez-Vila, F.J., Rodriguez-Rodriguez, A., (2009). "Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1-2), 134-141.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W. (1982). "Adsorption, surface area and porosity" *London, Academic Press*, 303p
- Günay, A., Arslankaya, E., Tosun, I. (2007). "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2), 362-371.
- Haghseresht, F., Nouri, S., Finnerty, J.J., Lu, G.Q. (2002). "Effects of Surface Chemistry on Aromatic Compound Adsorption from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon", *Journal of physical Chemistry*, 106(42), 10935-10943.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Ermeulen, T. V. (1966). "Pore- and solid- diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern condition", *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212–223.
- Hamdaoui, O., Naffrechoux, E. (2007). "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters", *Journal of Hazardous materials*, 147 (2007), 381-394.
- Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., Ahmad, A. L. (2008). "Sorption equilibrium and kinetics of basic dye from aqueous solution using banana stalk waste", *Journal of Hazardous Materials*, 158(1-2), 499–506.
- Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., Ahmad, A. L. (2008). "Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (*Citrus grandis*) peel in a batch system", *Colloids and Surface A: Physicochemical Engineering*, 316(1-3), 78–84.
- Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L. (2008). "Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: coconut (*Cocosnucifera*) bunch waste", *Journal of Hazardous Materials*, 158(2008), 65–72.

- Han, S., Zhao,F., Sun,J. and Wang,B. (2013). "Removal of p-nitrophenol from aqueous solution by magnetically modified activated carbon", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 341(23), 133-137.
- Hanaoka, T., Yoshida,T.,Fujimoto, S., Kamei,K.,Harada,M.,Suziki, Y., Hatano ,K.,Yokoyama ,S.Y. and Minowa. (2005). "Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO₂sorbent",*Biomass Bioenergy*, 28(2005), 63-8.
- Haydar, S., Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Joly, J.P. (2003). "Adsorption of pnitrophenol on an activated carbon with different oxidations", *Carbon*, 41(3), 387-395.
- Ho, Y.S., Huang, C.T., Huang, H.W. (2002)."Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern , *Process Biochemistry* 37(2002),1421-1430.
- Ho, Y.S., McKay, G., (1998)."Sorption of dye from aqueous solution by peat", *Chemical engineering journal*, 70(2), 115–124.
- Ho,Y., Porter,J., McKay,G. (2002)."Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems", *Water, Air, and Soil Pollution*, 141(1-2-3-4) , 1-33.
- Ho,Y.-S., Chiang,T.-H., Hsueh,Y.M.(2005)."Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent", *Process Biochemistry*, 40 (1), 119-124.
- Hossain, M., Ngo,H., Guo,W.,(2013)."Introductory of Microsoft Excel Solver function-spreadsheet method for isotherm and kinetics modelling of metals biosorption in water and wastewater", *Journal of Water Sustainability*,3(4),223-237.
- Ishizaki, C., Marti, I. (1981). "Surface oxide structures on a commercial activated carbon", *Carbon*, 19(6) ,409-412.
- Jagtoyen, M., and Derbyshire, F. (1998)."Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation", *carbon*, 36(7-8), 1085-1097.
- Jenkins, R. (1995).Quantitative X-Ray Spectrometry 2^o ed. New York: Marcel Dekker,504p.
- Jones, W.O. (1959). Manioc in Africa. *Stanford University* 1(8),373-374.
- Julius, N. N. and Joseph, K. M.(2013). "The Adsorption Efficiency of Chemically Prepared Activated Carbon from Cola Nut Shells by ZnCl₂ on Methylene Blue",*Journal of Chemistry* Article ID 469170, 7p
- Jusoh,A.,Hartini,W.J.H.,Edut,A. (2011)."Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon",*Bioresource Technology*, 102(9), 5312-5318.

- Kahani S A, Hamadani M. and Vandadi,O.(2009) "*Deposition of magnetite nanoparticles in activated carbons and preparation of magnetic activated carbon*". *Anotechnology and Its Applications*, 929(1), 183-188.
- Kambarova, (2008)."Preparation of activated charcoal from walnut shells",*Solid Fuel Chemistry*, 42(3) ,183-186.
- Karadag,D., Turan,M., Akgul, E., Tok,S., Faki, A.(2007)."Adsorption equilibrium and kinetics of reactive black 5 and reactive red 239 in aqueous solution onto surfactant-modified zeolite", *Journal of Chemical & Engineering* , 52(5), 1615-1620.
- Karanfil, T., Kilduff, J.E. (1999)."Role of Granular Activated Carbon Surface Chemistry on the Adsorption of Organic Compounds 1. Priority Pollutants", *Environnement Science, Technology*, 33(18), 3217-3224.
- Kartel, M.T., Sych, N.V., Tsyba, M.M., Strelko, V. V.(2006)."Preparation of porous carbons bychemical activation of polyethyleneterephthalate", *Carbon*, 44(5),1019-1022
- Kaynak, B., Topal, H. (2005).”Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed",*Fuel Processing Technology*,86(11) ,1175-1193.
- Ketcha J.M. (2012)."Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies of the adsorption Nickel (II) ions from aqueous solution by smectite clay from Sagba Cameroon", *International Journal of Curent Research*, 4(1)162-167
- Ketcha, M.J., Anagho, S.G., Ndi, J.N. and Kammegne,A.M. (2011). “Kinetic and equilibrium studies of the adsorption of lead (II) ions from aqueous solution onto two Cameroon clays: kaolinite and smectite”, *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3(11),290-297.
- Khaled ,M.E., Ashraf ,E., Ibrahim, H. (2018)." Biosorption of Fe (III) onto coffee and tea powder: Equilibrium and kinetic study",*Asian Journal of Green Chemistry*, 2(2018),380-394
- Kim, C.(2015) *Journal of Industrial and Engineering Chemistry (Amsterdam, Neth.)*, 31, 43.
- Kouoh, S.P. A. , Tagne, G. M., Lekene,N.R.B. , Belibi,B. P. D., Ndi, N. J., Kouotou, D., Ghogomu,N.J., Anagho,G.S.,Ketcha, M.J.(2015) ."Kinetics and equilibrium studies of the adsorption of nickel (II) ions from aqueous solution onto modified natural and synthetic iron oxide", *International Journal of Basic and Applied Sciences*, 4(3), 277-287

- Kumar, M.(1992)."Properties of Acacia and Eucalyptus woods",*Journal of Materials Science Letters*, 11(21), 1439-1440.
- Kumar,K.V., Porkodi,K., Rocha,F.(2008). "Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: comparison of various error functions", *Journal of Hazardous Materials*, 151 (2-3),794-804.
- Kumar,K.V., Sivanesan,S.(2005)."Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon", *Journal of hazardous materials*, 123(1-3), 288-292.
- Kuntakapun, J., Chungsiriporn, J.,Hussain ,N. H, and Intamane, J. (2010).“Adsorption of Zn(II) Metal Ion from an Aqueous Solution Using Tea Waste Char”, *The Eighth PSU Engineering Conference*, 157-161.
- Lee,J.,(2005)."Simple synthesis of mesoporous carbon with magnetic nanoparticles embedded in carbon rods", *carbon*,43(12),2536-2543.
- Lekene,N.R.B., Kouoh,S.P.M.A., Ndi, N.J., Kouotou,D., Belibi, B.P. D., Ketcha ,M.J.(2015). "kinetics and equilibrium studies of the adsorption of phenol and methylene blue onto cola nut shell based activated carbon" , *Section: General Science Sci. Journal*,7(9),1-9.
- Leon,Y., Leon, C., Radovic,L.R.,(1994) Chemistry and physics of carbon",*Thromer PA, ed. Marcel Dekker New York*,15(2),502-502.
- Li,L., Quinlivan, P.A., Knappe,D.R.U.,(2002)."Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution", *Carbon*, 40(12),2085-2100.
- Little, R.B., Biris,A.R.,Lupu,D. and Xu,Y. (2008)."On the dynamical ferromagnetic, quantum Hall, and relativistic effects on the carbon nanotubes nucleation and growth mechanism", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*,320(3-4),540-547.
- Liu ,Z. C. (1999). "Effects of various metals and their loading methods on the mesopore formation in pitch-based spherical activated carbon",*Carbon*,. 37(4), 1333-1335.
- Mahajan, O.P., Moreno-Castilla,C. and Walker,P.L.(1980)."Surface-Treated Activated Carbon for Removal of Phenol from Water", *Separation Science Technology*, 15(10), 1733-1752.

- Maji, S.K., Pal, A., Pal, T., Adak, A. (2007)."Adsorption thermodynamics of arsenic on Laterite soil",*Journal of Surface Science and Technology*, 22 (3-4)161-176.
- Manocha, S.,Vanaj,B.C.,and Manocha ,L.M.(2002)."Porosity development on activation of char from dry and wet Babbool wood"*Carbon letters*, 3(3), 133-141.
- Martin, C., Perrard,A.,Jean-Pierre,J.,Francois,.G. and Delecroix,V. (2002)."Dynamic adsorption on activated carbons of SO₂traces in air: I. Adsorption capacities"*carbon*, 40(12), 2235-2246.
- Mattson,J.S., Mark, Jr H.B., Malbin, M.D., Weber ,Jr W.J., Crittenden,C.(1969)."Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols", *Journal of Colloid and Interface Science*, 31(1), 116-130.
- Mehrabi, N., Soleimani,M., Yeganeh,M.M., Sharififard, H.(2015)."Parameter optimization for nitrate removal from water using activated carbon and composite of activated carbon and Fe₂O₃ nanoparticles",*RSC Advances*,5(64) , 51470-5182.
- Menéndez,J.A., Phillips,J., Xia,B., Radovic, L.R.(1996) ."On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties", *Langmuir*, 13(13) ,3414-3421.
- Miller, B.B., and Dugwell, D.R. and Kandiyoti,R. (2002)."Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass suspension-firing reactor",*Fuel*, 81(2), 159-171.
- Miranda, L. D. L., Bellato, C. R., Milagres, J. L., Moura, L. G., Munteer, A. H., Almeida M. F. (2015) "Hydrotalcite –TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic of methylene blue dye", *Journal of . Environmental Management*, 156, 225-235.
- Mohan,D., and Pittman ,Jr C.U., Steele,P.H.,(2005)."Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin--a biosorbant", *Journal of Colloid and Interface Science*,297(2),489-504.
- Mohan, D. (2011)."Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water",*Chemical Engineering Journal*,172(2-3) , 1111-1125.
- Moreno-Castilla, C. (2004)."Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials", *Carbon*, 42(1), 83-94.

- Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M.V., Carrasco-Marin F., (2000)."Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*, 38(14),1995-2001.
- Moreno-Castilla,C.,Rivera-Utrilla,J.,López-Rarnón,M.V.,Carrasco-Marin,F.(1995).
"Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal",
Carbon, 33(6),845-851.
- Morterra, C., Low,M.J.D., Severdia, A.G. (1984).The oxidation of cellulose chars, *Carbon*,
22(1), 5-12.
- Ndi, N.J.,and Ketcha, M. J.,(2013). "The Adsorption Efficiency of Chemically Prepared Activated Carbon from Cola Nut Shells by ZnCl₂on Methylene Blue", *Journal of chemistry*,3(1), 1-7.
- Ndi,N.J., Ketcha,M.J., Anagho,G. S., Ghogomu,N.J., and Belibi ,B.D.P.,(2014)."Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated cola nut (cola acuminata) Shells wastes and its ability to adsorb organics",*International Journal of Advanced Chemical Technology*,3(1),1-13.
- Ngernyen,Y.,Tangsathikulchai, C., and Korean, T.M.,(2006)."Porous properties of activated carbon produced from Eucalyptus and Wattle wood by carbon dioxide activation"*Journal Chemecal Engeneering*, 23(6) ,1046-1054.
- Njoya, D. (2004). "Minéralogie, propriétés physiques et mécaniques des argiles de Mayoum",*Thèse de Doctorat de 3^{ème} Cycle*, Université de Yaoundé I, Yaoundé-Cameroun, 98p .
- Noh , J.S., Schwarz, J.A. (1989)"Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration",*Journal of Colloid and Interface Science* 130(1), 157-164.
- Nouri, S., Haghseresh, F.(2002) ."Adsorption of Dissociating Aromatic Compounds by Activated Carbon: Effects of Ionization on the Adsorption Capacity", *Adsorption Science and Technology*, 20(4),417-432.
- Oliveira,L.C.A. Rio,V.R.A.,José,D.F. and Garg,V.K. (2002)."Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water",*carbon*, 40(12), 2177-2183.
- Pagga,U.,Brown,D.(1986) "The degradation of dyestuffs:part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradationtests", *Chemosphere*, 15(4), 479-491.

- Papirer, E., Dentzer, J., Li Sheng, Donnet, J.B. (1991). "Surface groups on nitric acid oxidized carbon black samples determined by chemical and thermodesorption analyses", *Carbon*, 29(1), 69-72.
- Papirer, E., Guyon, E., Perol, N. (1978). "Contribution to the study of the surface groups on carbons—II: Spectroscopic methods", *Carbon*, 16(2), 133-140.
- Parra, J.B., Ania, C.O., Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J. (2006). "Palacios J.M., Structural changes in polyethylene terephthalate (PET) waste materials caused by pyrolysis and CO₂ activation", *Adsorption Science and Technology*, 24(2006), 439–450.
- Pelekani, C., Snoeyink, V.L. (2000). "Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution", *Carbon* 38 (10), 1423–1436.
- Pendleton, P., Wong, S.H., Schumann, R., Levay, G., Denoyel, R., Rouquero, J. (1997). "Properties of activated carbon controlling 2-Methylisoborneol adsorption", *Carbon*, 35(1997), 1141- 1149.
- Pereira, M.F.R, Soares, S.F., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L., (2003). "Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups", *Carbon*, 41(2003), 811-821.
- Pereira, M.F.R., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L. (2007). "Les charbons actifs dans le traitement des eaux", *Presses universitaires de Franche-Comté, Université de Franche-Comté*, Chapitre 7, p 279.
- Pérez-Marín, A., Zapata, V.M., Ortuno, J., Aguilar, M., Sáez, J., Lloréns, M. (2007). "Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste", *Journal of hazardous materials*, 139(1), 122-131.
- Philippova, O. (2011). "Magnetic polymer beads: Recent trends and developments in synthetic design and applications", *European Polymer Journal*, 47(4), 542-559.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2008). "Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization", *Chemical Engineering Journal*, 140(1-3), 32-42.
- Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., León, C.A., León, Y., Scaroni, A.W. (1997). "An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons", *Carbon*, 35(9), 1339-1348.

- Radovic, L.R.,Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J.(2000)."Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions in:Chemistry and Physics of Carbon"ed. Marcel Dekker New York, 27, 227-405.
- Rafatullah, (2010).Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents:*Journal of Hazardous Materials*,177(1-3), 70-80.
- Reddad, Z.(2002)."Procédés d'élimination des ions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel - Etude expérimentale et modélisation", *Thèse, Nantes, Université de Nantes*,287-288.
- René, B. N. L., Julius, N. N., Asma, R.,Daouda, K., Placide, D. B. B., Muhammad, I. B., Joseph ,K. M. (2018) "Optimization Conditions of the Preparation of Activated Carbon Based Egusi (*Cucumeropsis mannii* Naudin) Seed Shells for Nitrate Ions Removal from Wastewater",*American Journal of Analytical Chemistry*, 9(10), 439-463
- Richaud, R., and Herod,A.A.(2004)."Comparaison of trace element contents in low temperature and high- temperature from coals and biomass". *Fuel*, 83(14), 2001-2012.
- Rio, S., Faur-Brasquet, C., Coq, L.L.,Courcoux, P., Cloirec,P.L.,(2005)."Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation-application to air and water treatments",*Chemosphere* 58(4), 423-437
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia,M.A., Moreno-Castilla,C.(2001). "Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76(12), 1209-1215.
- Robati, D.(2013)."Pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems for removal of lead ions using multi-walled carbon nanotube", *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 3(55), 1-6.
- Rodriguez-Reinoso, F., Linares-Solano, A. (1989) ."Microporous structure of activated carbons as revealed by adsorption methods",*Chemical and Physical Carbon*,21,1-146
- Rodriguez-Reinoso,F.(1998). "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis", *Carbon*, 36(3),159-175.
- Rouquerol, F., and Rouquerol, J.(1999). "Adsorption by Powders and Porous Solids",Chapter 6 *Academic Press*, London.165-189 p

- Rouquerol, F., and Rouquerol, J., Philip, L., Maurin, G. and Sing, K. (1999). "Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas-Solid Interface", Chapter 4 - *Academic Press*, London. 93-115p
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Philip, L., Isabelle, B. and Renaud D. (2003). *Techniques de l'ingénieur*, Vol 4, 1050 p.
- Saifuddin, N., and Raziah, A. Z. (2007). "Removal of heavy Metals from industrial effluent using *Saccharomyces cerevisiae* (Baker's yeast) immobilised in chitosan / lignosulphonate matrix", *Journal of Applied Science and Research*, 3(12), 2091-2099.
- Saltal, K., Sar, A., Aydın, M. (2007) "Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yıldızeli) zeolite for environmental quality", *Journal of Hazardous Materials* 141(1), 258–263.
- Schwarzenbach, R.P., Escher B.I., Fenner, K. Hofstetter, T.B. Johnson, C.A. von U.Gunten, B. Wehrli, The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems, *Science*, 313 (2006) 1072- 1077.)
- Selhan, K., Tay, T., Suat, U., Erdem, M. (2008). "Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption", *Bioresource Technology*, 99(14), 6214-6222.
- Seredych, M., and Bandosz, T.J. (2009). "Adsorption of hydrogen sulfide on graphite derived materials modified by incorporation of nitrogen", *Materials Chemistry and Physics*, 113(2-3), 946-952.
- Serrano, E.G., Cordero, T., Mirasol, J.R., Cotoruelo, L., Rodriguez, J.J. (2004). "Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from Kraft black liquors", *Water Research*, 38(13), 3043-3050.
- Sing, K.W. (1985). "Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity", *Pure and Applied Chemistry*. 57(4), 603-619.
- Singh, K.P., Gupta, S., Singh, A.K. and Sinha, S. (2011). "Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach", *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 1462-1473.

- Sjostrom E. (1993). "Wood Chemistry: Fundamentals and Applications", *Academic Press, Inc.* 293p
- Skoulou, V., & Zabaniotou, A. (2007). "Investigation agricultural and animal wastes in Greece and their allocation to potential application for energy production", *Sustain Energy Review*, 11(18), 1698-1719.
- Slasli, M.A. (2002). "Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches Théorique et expérimentale", *Thèse de Doctorat PhD*, Université Neuchatel, 234p
- Soleimani, M.K.T. (2007). "Agricultural waste conversion to activated carbon by chemical activation with phosphoric acid", *Chemical Engineering and Technology*, 30(5), 649-654.
- Souag, R., Touaibia, D., Benayada, B. and Boucenna, A. (2009). "Adsorption of heavy metals (Cd, Zn, Pb) from water using keratin powder prepared from Algerian Sheep Hoofs Euro", *Journal of Research*, 35(3), 416-425.
- Strezov, V., Patterson, M., Zymala, V. and Fisher, K. (2007). "Fundamental aspects of biomass carbonization", *Journal of and Analysis and Applied Pyrolysis*, 79(1), 91-100.
- Tancredi, N. (1996). "CO₂ gasification of eucalyptus wood chars", *Fuel* 75, 1505-1518.
- Tchobanoglous, G.F.L.B. (1991). "Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse", *Singapore McGraw-Hill*.
- Temkin, M., Pyzhev, V. (1940). "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts", *Acta physiochim. URSS*, 12, 217-222.
- Teng, H., Yeh, T.S., Hsu, L.Y. (1998). "Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation", *Carbon*, 36(9), 1387-95
- Thy, P. and Jenkins, B.M. (2006). "High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes", *Fuel*, 85(5-6), 783-795.
- Timur, S., Ismail, C.H. and Jale, Y. (2010). "Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2010), 129-136.
- Tran, H.N., and You, S.J., Hosseini, B.A., Chao, H.-P. (2017). "Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions", *Water Research*, 120(1), 88-116.

Treval, R.E. (1968). "Mass transfer operations". 2nd ed. McGraw Hill. New York.

- Valérie, T. (2014). "Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes", *Editions des archives contemporaines, Collection Sciences Archéologiques*.
- Villacañas, F., Pereira, M.F.R., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L. (2006). "Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons", *J. Colloid, Int. Sci.* 293(1), 128-136.
- Vlaev, L. T., Markovska, I. G., Lyubchev, L. A. (2003). "Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk", *Thermochimica Acta*, 406(1-2), 1 – 7.
- Wang, Q., Shi, W. (2006). "Kinetics of thermal decomposition of epoxy resins containing flame retardant components", *Polymer Degradation and Stability*, 91(8), 1747–1754
- Wang, C. and Jin, Q. (2010). "A facile method for the preparation of titania-coated magnetic porous silica and its photocatalytic activity under UV or visible light", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 360 (1-3), 184-189.
- Wang, Z., Nie, E., Li, J. and Zhao, Y. (2011). "Carbons prepared from *Spartina alterniflora* and its anaerobically digested residue by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of cadmium from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials*, 188(1-3) 29-36.
- Wang, D.W., Da, W.W., Feng, L., Max, L. and Hui, M.C. (2008). "Synthesis and dye separation performance of ferromagnetic hierarchical porous carbon", *Carbon*, 46(12), 1593-1599.
- Williams, P.T., and Reed, A.R. (2003). "Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70(2), 563-577.
- Wohler, O., Von Sturm, F., Wege, E., Von Kienle, H., Voll, M. and Kleinschmidt, P. (1986). "Carbon materials for catalysis" (Ed.), *Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry A5 VCH Weinheim, German*, 95p.
- Yu, J., Ong, T M., Sun, X., and Li, B. (2007). "Cystine modified Biomass for Cd(II) and Pb(II) Biosorption", *Journal Hazardous Materials*, 143(1-2), 277-284.
- Yulu, Diao, Walawender, W.P., and Fan, L.T. (2002). "Activated carbons prepared from phosphoric acid of grain sorghum", *Bioresource Technology*, 81(1), 45-52.
- Zaira, Z., Sharifuddin, M., Rashid, A., & Sakinul, I. (2012). "Preparation and characterizations of activated carbon from kenaf fiber for equilibrium adsorption studies of copper from wastewater", *Korean Journal Chemistry Engineering*, 29(9), 1187-1195

- Zawadzki, J.(1978). "IR spectroscopy studies of oxygen surface compounds on carbon", *Carbon*,16(6),491-497.
- Zawadzki, J.(1988). "Chemistry and physics of carbon",*ed. Marcel Dekker New York*, 21, 147p
- Zhang, J., Sun, W., Lotta,B. and Jessica, R. (2012)."Magnetic mesoporous silica nanospheres as DNA/drug carrier",*Materials Letters*,67(7), 379-382.
- Zheng, H., Wang,Y., Zheng,Y., Zhang, H., Liang,S., Long,M. (2008) ."Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the sorption of 4-hydroxyphenol on Cr-bentonite",*Chemical Engineering Journal*, 143(1-3), 117–123.
- Zhenwang,L., Zhenluc, L., jranjan, L.(2000)."The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanisme". 15th word conference on non-destructive testing october , rome ,15-21.

ANNEXES

Tableau XIII: Résultats de l'analyse immédiate sur les EM

Matériau	Taux d'humidité %	Taux de cendre %	Taux de matière volatile %	Carbone fixe %
EM	3,52	4,97	8,54	82,97

Tableau XIII: taux de capture

Echantillons	taux de capture(%)
EM	00
CAFEM1	61
CAFEM2	70
CAFEM3	100

Tableau XIV: pH au point de charge nulle

pH _i	2,5	4	6	8	10	12
pH _f	2,90	6,38	5,99	4,79	7,12	6,72
$\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$	0,4	2,38	-0,01	-3,21	-2,88	-5,28

Tableau XVI: Valeurs de l'indice du BM et de l'iode par les CAFEM obtenus

Echantillons	t (min)	T (°c)	R(%)	I ₂ (mg/g)	I _{BM} (mg/g)
CAFEM1	120	500	3,75	655,32	144,87
CAFEM2		650		689,61	117,48
CAFEM3		800		704,85	170,00

Tableau XVII: valeurs pour la droite la droite d'étalonnage de BM

C(ppm)	0,5	1	2	3	4	5	6
A	0,137	0,178	0,435	0,698	0,872	1,202	1,48

Tableau XVIII: Variation de la quantité adsorbée en fonction du PH

PH	2	3	4	5	6	8	9
Q(mg/g)	43,7	44,41	46,54	47,98	46,98	46,73	44,14

Tableau XIX: Variation de la quantité adsorbée en fonction du temps

t(min)	0	15	30	45	60	75	80	90	105
Q(mg/g)	0	15,73	18,42	18,42	18,29	18,29	17,8	17,44	18,05

TableauXX: Variation de la quantité adsorbée en fonction de la masse

m(g)	0,05	0,07	0,09	0,1	0,12	0,14	0,16
Q _e (mg/g)	28,95	20,81	15,79	14,64	12,27	10,56	9,26

Tableau XXI: Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration

C(ppm)	20	25	30	35	40	50
Q _e (mg/g)	5,877	7,365	8,862	10,308	11,673	14,643

Tableau XXII: Valeurs de l'isotherme

C _e (ppm)	0,44	0,45	0,46	0,64	1,09	1,19
Q _e (mg/g)	5,877	7,365	8,862	10,308	11,673	14,643

Tableau XVIII: Données de la transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir

1/C _e	2,27272727	2,22222222	2,17391304	1,5625	0,91743119	0,84033613
1/Q _e	0,17015484	0,13577733	0,11284135	0,09701203	0,08566778	0,06829202

Tableau XXIV: Données de la Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich

ln(Ce)	-0,82098055	-0,7985077	-0,77652879	-0,4462871	0,0861777	0,17395331
ln(Qe)	1,77104643	1,99673905	2,18177247	2,33292029	2,45727848	2,68396241

TableauXXV: Donnée de la transformée linéaire de l'isotherme de D.K.R.

ζ^2	8271324,45	8055749,57	7849087,21	5210089,82	2493590,47	2189108,56
ln(Qe)	1,77104643	1,99673905	2,18177247	2,33292029	2,45727848	2,68396241

Tableau XXVI: Valeurs du modèle cinétique pseudo premier ordre

t(min)	0	15	60	75	80	90	105
Ln(Qe -Qt)	0	0,98	-2,04	2,04	-0,47	-0,02	-0,99

TableauXXVII: Valeurs du modèle cinétique pseudo second ordre

t(min)	0	15	30	45	60	75	80	90	105
t/Qt	0	0,95	1,62	2,44	3,28	4,1	4,49	5,16	5,81

Tableau XIXVIII: Valeurs du modèle cinétique d'Elovich

Ln(t)	0	2,7	3,4	3,8	4,09	4,31	4,38	4,49	4,65
Qt(mg/g)	0	15,73	18,42	18,42	18,29	18,29	17,8	17,44	18,05

Tableau XXIX: Valeurs de la diffusion intraparticulaire

ln(t)	2,7	3,4	3,8	4,09	4,31	4,38	4,49	4,65
ln(R)	3,95	4,117	4,117	4,11	4,11	4,083	4,062	4,097