

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

INORGANIQUE

CENTRE DE RECHERCHE ET

FORMATION DOCTORALE EN

SCIENCES, TECHNOLOGIE

LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE

ET ANALYTIQUE APPLIQUÉE



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC

CHEMISTRY

POSTGRADUATE SCHOOL OF

SCIENCE, TECHNOLOGY AND

GEOSCIENCE

APPLIED PHYSICAL AND

ANALYTICAL CHEMISTRY

LABORATORY

**Préparation des Charbons Actifs Antibactériens par la
Méthode de carbonisation hydrothermale et son
Application à l'élimination de Escherichia Coli et
l'adsorption de l'atrazine dans les eaux polluées**

THESE

Présentée en vue de l'obtention du Doctorat/ Ph.D

Par : NKWAJU YANOU RACHEL

Master en Chimie Inorganique

Sous la direction de

KETCHA JOSEPH MBADCAM

Professeur

Année Académique : 2018



ATTESTATION DE CORRECTION DE THESE

Nous soussigné NGOMO Horace MANGA (Maître de Conférence, Examineur), KETCHA Joseph MBADCAM (professeur, Rapporteur) et MELO CHINJE Uphie Florence (Professeur, Présidente), certifions que cette these de doctoral PhD defendue le 07 septembre 2018 au nouveau bloc pedagogique, salle E 206 de la Faculte des Sciences de l'Université de Yaounde I, par NKWAJU YANOU Rachel sur le thème "Préparation des charbons actifs Antibacteriens par la méthode de carbonisation hydrothermale et son application à l'élimination de *Escherichia Coli*, de l'atrazine dans les eaux polluees", pour l'obtention d'un PhD en Chimie Inorganique, a été corrigé conformément aux recommandations du jury de la défense.


En foi de quoi, cette attestation est publiée

Yaounde, 17 septembre 2018

Examineur

NGOMO Horace MANGA

Maitre de Conférence

Rapporteur

KETCHA JOSEPH MBADCAM
Professeur

Présidente


MELO CHINJE Uphie

DEDICACE

Je dédie cette Thèse à :

Mon père, Monsieur Nkwaju Pierre

et

Ma mère, Madame Nkwaju née Nana Maria

REMERCIEMENTS

Je remercie le Professeur Ketcha Joseph Mbadcam, mon Superviseur de thèse, de m'avoir accueilli dans son équipe depuis le Master jusqu'à présent. Ses conseils m'ont non seulement beaucoup aidé lors de ce travail, mais seront toujours présents dans la suite de ma vie professionnelle. Je lui exprime ma reconnaissance et mon profond respect pour son appui scientifique.

J'exprime ma profonde reconnaissance au Professeur Abdelaziz Baçaoui, qui a accepté m'accueillir dans son équipe de recherche à la Faculté des Sciences Semlalia de Marrakech, Laboratoire de Chimie Organique Appliquée. J'ai été particulièrement sensible à ses qualités scientifiques et humaines très appréciables, à son soutien et à l'aide constante qu'il a su m'apporter pendant les six (06) mois de stage passés à Marrakech.

Un grand merci aux Professeurs Abdelrani Yaacoubi et Abdelrani Romane pour leur grande attention à mon égard à travers leurs conseils scientifiques avisés, leurs remarques pertinentes et surtout leurs collaborations franches et fructueuses. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude

Je suis très honoré de la présence du Professeur MELO CHINJE Uphie Florence, qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à l'endroit des Professeurs NGOMO Horace MANGA, NANSEU NJIKI Charles Péguy, ANAGHO GABCHE Solomon et BACAOUI Abdelaziz pour le travail qu'ils ont fourni en examinant cette thèse.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude toute particulière au Dr Kouotou Daouda, Dr Ndi Nsami Julius et Dr Belibi Belibi Placide pour l'attention, l'apport scientifique et les conseils qu'ils ont su me donner. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma grande reconnaissance et mon profond respect.

Tous mes remerciements à l'Université de Yaoundé I, en générale, à la Faculté des Sciences, au Département de Chimie Inorganique en particulier avec une mention spéciale à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation académique.

Je remercie tout particulièrement son Excellence Marcel NIAT NJIFENJI pour son soutien sans faille durant la réalisation de cette Thèse ; qu'il trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance et mon profond respect.

Mes remerciements vont également à l'endroit de Monsieur Madgan Roland Eric pour ses conseils, son soutien moral et financier, son apport scientifique, ses encouragements et son aide sans faille. Qu'il trouve ici l'expression de mon immense gratitude.

Je remercie également mes camarades de promotion : Dammi Djimi Estelle Gaelle, Sone Paul-Michel Adolphe, Lekene Ngouateu René Blaise, Abega aimé Victoire, Ndongo Gervais, qui m'ont beaucoup soutenu tout au long de ses travaux de thèse.

Je remercie mes aînés de Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée : Ndinka Divine, Kentsa Ernest, Fumba Gaston, Tagne guy Merlain et Kammegne Maguie, pour leurs soutiens durant cette thèse.

Je remercie le Dr Mbey Jean Aimé pour son aide, ses conseils scientifiques et sa contribution à la réalisation de ce travail.

Je remercie également le Dr SADO du Laboratoire de Microbiologie de l'Université de Yaoundé I qui m'a assisté lors de mes travaux dans ce laboratoire.

Au cours de mon séjour au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de Marrakech, j'ai cotoyé et travaillé avec de nombreuses personnes que je tiens à remercier ici : Seydou, Mehdi, Aicha, Mohammed, Ghislaine, Hassan, Fatima, Ahlam, Namata, Soufiane, Youcef. Merci pour votre accueil chaleureux, votre sympathie et votre apport scientifique à l'évolution de mes travaux de thèse.

Je remercie très chaleureusement mes frères et sœurs pour leurs soutiens morale et financier dont j'ai bénéficié au cours de mes travaux : Nkwaju Chimène épouse Ngnafa, Nkwaju Stéphane, Nkwaju Prudence, Nkwaju Emmanuel, Nkwaju Angeline épouse Tonoué, Mbiakouo Djomo Eric, ma nièce chérie Ngnafa Ngahane Anne Gabrielle et mon neveu Ngnafa Nkwaju Emmanuel Raphael. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Il serait maladroit pour moi de ne pas remercier mes tuteurs Dr Tchuisse Mathias et Dr Ngangio Antoinette qui m'ont beaucoup soutenu durant cette thèse avec leurs conseils scientifiques, leur aide précieuse et leur soutien financier.

Je clôture en remerciant toutes les personnes ayant contribuées de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

SOMMAIRE

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
SOMMAIRE	iv
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	x
ABREVIATIONS ET SYMBOLES	xi
RESUME	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE	5
I.1. Généralités sur les charbons actifs	6
I.1.1 Définition	6
I.1.2 Historique	6
I.1.3 Préparation du charbon actif	6
I.1.4 Différents types de charbon actif	10
I.1.5 Propriétés et fonctions de surfaces du charbon actif	11
I.1.6 Structures du charbon actif.....	15
I.1.7 Application du charbon actif.....	16
I.1.8 Charbons actifs antibactériens ou à propriétés Bactéricides	16
I.2. GENERALITE SUR LE PHENOMENE D’ADSORPTION	17
I.2.1 Définition	17
I.2.2 Types d’adsorption.....	18
I.2.3 Facteurs influençant l’adsorption	19
I.2.4. Mécanisme d’adsorption	21
I.2.5 Les Isothermes d’adsorption	21
I.2.6. Etude cinétique.....	25
I.3. METHODOLOGIE DE LA RECHERCHE EXPERIMENTALE	26
I.3.1. Définition	26
I.3.2. Objectifs	27
I.3.3. Démarche expérimentale.....	27
I.3.4. Espace expérimental.....	29
I.3.5. Plan d’expérience	30
I.3.6. Matrice d’expérience.....	31

I.3.7. Notion de Réponse	32
I.3.8. Modèle mathématique	33
I.3.9 Fonction de Désirabilité	34
I.4. POLLUTION DES EAUX PAR ESCHERICHIA COLI ET L'ATRAZINE	35
I.4.1. <i>Escherichia Coli</i>	35
I.4.2. Atrazine	37
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	41
II.1 MATERIELS ET METHODES	42
II.1.1. Matériels	42
II.1.2. Méthodes.....	43
II.2. PREPARATION DU COMPOSITE CA/Ag	45
II.2.1- Fonctionnalisation du charbon actif	45
II.2.2. Préparation du charbon actif antibactérien par Carbonisation hydrothermale	46
II.2.3. Optimisation de la préparation de CA/Ag par MRE.....	47
II.2.4. Analyse immédiate des coques de noix de palme et des charbons actifs	49
II.3. METHODES D'ANALYSE CHIMIQUE.....	51
II.3.1. Le pH de point zéro charge.....	51
II.3.2. Dosage des fonctions de surface	51
II.4. METHODES D'ANALYSES PHYSIQUE	52
II.4.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier	52
II.4.2. La diffraction aux Rayons X.....	52
II.4.3. La surface spécifique	52
II.4.4. La microscopie electronique à balayage associée à l'analyse EDX.....	53
II.5. PROCEDURES EXPERIMENTALES.....	53
II.5.1. Indice d'iode	53
II.5.2. Bleue de Méthylène	54
II.5.3. Rendement en Charbon Actif	54
II.6. TEST D'ACTIVITE BACTERICIDE DU CHARBON ACTIF	55
II.7. Adsorption de l'atrazine	55
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	58
III.1. ANALYSE DES COQUES DE NOIX DE PALME	59
III.1.1. Analyse immédiate	59
III.1.2. Analyse IR des coques de noix de palme	60
III.1.3. Analyse DRX des coques de noix de palme.....	61
III.2. PREPARATION DU CHARBON ACTIF	61

III.2.1- Effet du temps d'activation sur le rendement et le burn-off du charbon actif	61
III.2.2- Effet du temps d'activation sur l'indice d'iode et le bleu de méthylène	63
III.3. OPTIMISATION DE L'IMPREGNATION DE AG SUR CAP	64
III.3.1. Résultats sur le criblage des facteurs	64
III.3.2. Optimisation des conditions d'imprégnation de Ag sur CAP	64
III.3.3. Analyses générales des variances pour toutes les réponses	65
III.3.4. Adsorption du diiode par CA-Ag (Y ₁)	68
III.3.5. Adsorption du bleu de méthylène (Y ₂)	69
III.3.6. Adsorption de l'atrazine par CA-Ag (Y ₃)	71
III.3.7. Influence de S-BET (Y ₄)	73
III.3.8. Influence de V-Microp (Y ₅)	74
III.3.9. Influence de V tot.por (Y ₆)	75
III.3.10. Optimisation des conditions de préparation de CA-Ag	76
III.4. CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS	80
III.4.1. Spectre IR-TF des adsorbants	80
III.4.2. Analyse de diffraction au rayon x (DRX)	82
III.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) associée à l'EDX	83
III.4.4. Dosage des fonctions de surface	84
III.4.5. Détermination du pH point zéro de charge nulle	85
III.4.6. Surface spécifique BET	85
III.5. APPLICATION DU CHARBON ACTIF	86
III.5.1. Elimination de <i>E.Coli</i> présent dans les eaux de consommation	86
III.5.2. Adsorption de l'atrazine	90
III.5.3. Optimisation de l'adsorption de l'atrazine en fonction des conditions du milieu par CA-Ag	99
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	106
REFERENCES	109
ANNEXES	1243

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Photographies des différents types de CA	11
Figure 2: Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif, d'après Rodriguez Reinoso et Linares-Solano	11
Figure 3: Exemple de la distribution des pores en fonction de l'application visée (Omlin et Chesaux, 2010)	13
Figure 4: Représentation des fonctions de surface d'un CA. La présence d'électrons (.) et d'électrons (*) non appariés ainsi que de triple liaisons est représentée (Radovic, 2001 et 2005).	14
Figure 5: Représentation schématique de la micro texture d'un carbone microporeux.	15
Figure 6: Différence entre l'adsorption et l'absorption.....	18
Figure 7: Phénomène d'adsorption	19
Figure 8: Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif	21
Figure 9: Classification des d'isothermes en phase aqueuse.....	23
Figure 10: Modèle d'adsorption en monocouche.....	24
Figure 11 : Modèle d'adsorption en multicouche	25
Figure 12: Démarche expérimentale	28
Figure 13: Schéma de la mise en œuvre d'un plan d'expérience	29
Figure 14: Le domaine de variation d'un facteur	29
Figure 15 : Surface de réponse d'un plan d'expérience	33
Figure 16 : Quelques familles de bactéries	35
Figure 17 : Structure de <i>E. Coli</i>	35
Figure 18 : Mode de transmission de <i>E. Coli</i> à partir du réservoir animal	36
Figure 19: Cycle allant de l'infection par <i>E. Coli</i> au manifestation de la maladie par l'être humain	37
Figure 20: Formule développée de l'atrazine.....	38
Figure 21: Coque de noix de palme récolté.....	42
Figure 22: Appareils utilisé pour la préparation du charbon actif : A) Porte creuset ; B) Bouteille à gaz de diazote C) ; Creuset ; D) Four à charbon programmable.....	44
Figure 23: Schéma de préparation de CA	45
Figure 24: Four utilisé pour la carbonisation hydrothermique.....	46
Figure 25: Spectrophotomètre UV-Visible SECOMAM	56
Figure 26: Spectre infrarouge des CNP.....	60

Figure 27 : Spectre DRX des CNP	61
Figure 28 : Effet du temps d'activation sur le rendement de CAP et le Burn-off.....	62
Figure 29 : Effet du temps d'activation sur l'indice d'iode (I ₂) et le bleu de méthylène (BM)	63
Figure 30 : Variation de la réponse de I ₂ dans le plan Température-Temps d'imprégnation .	69
Figure 31: Variation de la réponse du BM dans le plan Température-Temps d'imprégnation	70
Figure 32 : Variation de la réponse du BM dans le plan Temps-[AgNO ₃]	71
Figure 33: Variation de l'adsorption de l'atrazine dans le plan Temps-[AgNO ₃]	72
Figure 34: Variation de l'adsorption de l'atrazine dans le plan Température-Temps d'imprégnation.....	73
Figure 35: Variation de S-BET dans le plan Température-Temps d'imprégnation	73
Figure 36 : Variation de la réponse V Microp dans le plan [AgNO ₃]-Temps d'imprégnation	74
Figure 37 : Variation de la réponse V Microp dans le plan Température-Temps d'imprégnation.....	75
Figure 38 : Variation de la réponse V. Tot. Por dans le plan Température-Temps d'imprégnation.....	75
Figure 39: Variation de la réponse V. Tot. Por dans le plan [AgNO ₃]-Temps d'imprégnation	76
Figure 40 : Fonction de désirabilité de la réponse : A) I ₂ = Y ₁ ; B) BM=Y ₂ ; C) ATZ= Y ₃ ; D) S-BET=Y ₄ ; E) V. Microp=Y ₅ ; F) V Tot.por=Y ₆	78
Figure 41: Variation de la désirabilité dans le plan : Température-temps d'imprégnation.....	79
Figure 42: Variation de la désirabilité dans le plan : [AgNO ₃]- temps d'imprégnation.....	79
Figure 43: Variation de la désirabilité dans le plan : [AgNO ₃]-Température.....	79
Figure 44 : Spectres IR de CA, CA-HNO ₃ et CA-Ag.....	81
Figure 45: Spectre DRX de CA et CA-Ag.....	82
Figure 46 : Analyse MEB/EDX de : a) CA et b) CA-Ag.....	83
Figure 47: Graphe du pH _{PZC} de CAP, CA-HNO ₃ et CA-Ag.....	85
Figure 48: Activité bactéricide de CA-Ag	86
Figure 49: Activité bactéricide de CA.....	87
Figure 50: Taux d'abattement de l'adsorption de <i>E. Coli</i> à A) 500ppm ; B) 1000ppm C) 1500ppm	90
Figure 51: Influence du temps de contact lors de l'adsorption de l'atrazine, Co_ 20mg/L ; _ 5,5 ; m _{CA} _ 10mg ; Température_ 27°C	91
Figure 52: Taux d'élimination de l'atrazine par les différents adsorbant ; Co _20mg/L ; pH _5,5 ; m _{CA} _ 10mg ; Température _ 27°C	92

Figure 53: Influence de la masse des adsorbants, Co_ 20mg/L ; pH _ 5,5 ; Température_ 27°C ; temps_ 2heures	93
Figure 54: Influences de la masse des adsorbants sur le rendement de l'élimination de l'atrazine, Co_ 20 mg/L ; pH _ 5,5 ; Température _ 27°C ; temps_ 2heures	93
Figure 55: Transformée linéaire du modèle cinétique Pseudo premier ordre, Co_20 mg/L ; pH_5,5 ; m _{CA} _ 10mg ; Température _ 27°C	95
Figure 56: Transformée linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre, Co _ 20mg/L ; pH_5,5 ; m _{CA} _ 10mg ; Température _ 27°C	96
Figure 57: Transformée linéaire de la diffusion intraparticulaire, Co _20mg/L ; pH _5,5 ; m _{CA} _10mg ; Température _ 27°C	96
Figure 58: Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir, Co _ 20mg/L ; pH _ 5,5 ; m _{CA} _ 10mg ; Température _ 27°C ; temps _2heures	97
Figure 59: Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich, Co _20mg/L ; pH_ 5,5 ; m _{CA} _ 10mg ; Température _ 27°C ; temps _2heures	97
Figure 60: Variation de l'adsorption de l'atrazine (Y ₇) dans le plan pH - température	101
Figure 61: Variation Y ₇ dans le plan rAtraz/CaCl ₂ (force ionique) - température	101100
Figure 62: Variation de Y ₇ dans le plan rAtraz/CaCl ₂ -pH	102
Figure 63: Spectre IR de CA-Ag avant et après adsorption de l'atrazine	1043
Figure 64: Spectre IR avant et après adsorption de l'atrazine par CAP	1044

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Répartition des pores d'un adsorbant.....	12
Tableau II: Comparaison des phénomènes d'adsorption chimique et d'adsorption physique .	19
Tableau III: Matrices d'expériences.....	32
Tableau IV: Plan d'expérimentation	32
Tableau V: Produits chimique utilisé.....	43
Tableau VI: Caractéristiques de l'étude	47
Tableau VII: Domaine expérimental.....	47
Tableau VIII: Réponses Expérimentales.....	47
Tableau IX : Matrice d'expériences ou Plan d'expérimentation.....	48
Tableau X: Domaine expérimentale pour l'adsorption de l'atrazine	57
Tableau XI: Plan d'expérience pour l'optimisation de l'adsorption de l'atrazine	57
Tableau XII: Résultats de l'analyse immédiate sur les CNP, CA, et CA-Ag	59
Tableau XIII : Fréquence d'absorption et groupes fonctionnels des CNP.....	60
Tableau XIV : Matrice d'optimisation, conditions opératoires et réponses expérimentales correspondante	65
Tableau XV: Valeurs des coefficients de corrélation des réponses	65
Tableau XVI: Analyse de la variance pour toutes les réponses	65
Tableau XVII: Caractéristique de l'optimum CA-Ag.....	77
Tableau XVIII: Coordonnées de l'optimum pour CA-Ag	80
Tableau XIX: Fréquences de vibration de CA, CA-HNO ₃ , CA-Ag	81
Tableau XX: fonctions de surface de CA, CA-HNO ₃ et CA-Ag.....	84
Tableau XXI : Caractéristiques des pores des adsorbants.....	85
Tableau XXII: Etude comparative des travaux effectué sur l'élimination de <i>E.Coli</i>	89
Tableau XXIII: Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption de l'atrazine sur CA, CA- HNO ₃ , et CA-Ag	943
Tableau XXIV: Paramètre des isothermes d'adsorption de l'atrazine sur CAP, CA-HNO ₃ et CA-Ag.....	97
Tableau XXV: Valeurs des conditions opératoires et des réponses correspondantes pour l'optimisation de l'adsorption de l'atrazine par CA-Ag en fonction des conditions du milieu.....	998
Tableau XXVI: Estimations statistiques des coefficients	1009

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

ANOVA:	Analysis of Variance
BET :	Brunauer Emmet et Teller
BM :	Bleu de Méthylène
CA :	Charbon Actif
CAA :	Charbon Actif Antibactérien
CAE :	Charbon actif extrudé
CAG :	Charbon actif en grain
CAP :	Charbon Actif en Poudre
CA-HNO ₃ :	Charbon Actif modifié à l'acide nitrique
CA-Ag :	Charbon Actif modifié à l'argent
CASAM:	Cameroon Student Association in Morocco
CEFIC :	Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique
CHT	Carbonisation Hydrothermale
CNP	Coque de Noix de Palme
di max %:	Degré de satisfaction maximal.
di min %:	Degré de satisfaction minimal,
di%:	Degré de satisfaction
EDX:	Energy Dispersive X-ray analysis
<i>E. Coli</i> :	<i>Escherichia Coli</i>
F. Inflation:	Facteur d'inflation
HTC:	Hydrothermal Carbonization
IRTF:	Infrarouge à Transformé de Fourier
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCOA:	Laboratoire Chimie Organique appliquée

LCPT:	Laboratoire Chimie Physique et Théorique
MEB :	Microscopie Electronique à Balayage
MET :	Microscopie Electronique par Transmission
MRE :	Méthodologie de la Recherche Expérimentale
NEMROD:	New Efficient Methodology of Research using Optimal Design
OMS :	Organisation Mondiale de la Santé
pH _{pzc}	pH du point de Charge nulle
R ² préd:	Coefficient de corrélation prédit,
R ² :	Coefficient de corrélation
R ² A:	Coefficient de corrélation ajusté
R _L :	Constante d'adsorption de Langmuir
SEM :	Scanning Electron Microscope
SOCAPALM:	Société des Palmeraies du Cameroun,
t.exp:	t-test
UIPAC :	Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée
USB :	Unité structurale de base

RESUME

Le charbon actif (CA) préparé à partir des coques de noix de palme (CNP) a été imprégné avec l'argent par la méthode de carbonisation hydrothermale (CHT) pour obtenir un charbon actif antibactérien (CA-Ag). Le composite obtenu (CA-Ag) a été utilisé pour l'élimination de *Escherichia Coli* (E.Coli) et l'adsorption de l'atrazine dans l'eau polluée. Les facteurs les plus influents retenus pour la préparation du composite sont: la concentration de AgNO_3 (0,05-0,10 mol/L), la température d'imprégnation (180-300°C) et le temps d'imprégnation (1-4 h). Les six réponses investiguées sont : la capacité d'adsorption du diiode (Y_1), du bleu de méthylène (Y_2), de l'atrazine (Y_3), la surface spécifique BET (Y_4), le volume de micropores (Y_5) et le volume total des micropores (Y_6). La Méthodologie de la Recherche Expérimentale (MRE) a été utilisée pour optimiser les conditions de préparation du charbon actif antibactérien par carbonisation hydrothermale et les résultats suivant ont été obtenu : $[\text{AgNO}_3]$ de 0,06 mol/L, température d'imprégnation de 210°C et un temps d'imprégnation de 3 h 42 minutes. Ceux ci conduisent à des capacités d'adsorption du diiode de 708,44 mg/g ; de bleu de méthylène de 293,09 mg/g ; d'atrazine de 327,31 mg/g ; une surface spécifique de 713,00 m²/g ; un volume de micropores de 0,49 cm³/g et un volume total de micropores de 0,76 cm³/g. Les caractérisations effectuées sur le charbon actif antibactérien obtenu dans les conditions optimales ont révélé que le composite CA-Ag est constitué de groupements acide et basique. Toutefois, la valeur de pH_{pzc} de 6,93 obtenue, montre une prédominance des fonctions acides. La diffraction au rayon X a fait ressortir des pics caractéristiques de la présence de l'argent métallique à la surface du composite CA-Ag, ce qui est confirmé par le spectre EDX. De plus, les micrographies de MEB présentent une surface hétérogène poreuse avec l'obstruction de certains pores après imprégnation avec AgNO_3 . Les tests d'élimination de *E. Coli* et d'adsorption de l'atrazine par le composite ont été effectués. Le composite CA-Ag a démontré une forte activité bactéricide à une concentration de 1500 ppm, après 5 h de contact avec une élimination de 3,4 unités log de suspension bactérienne soit un taux d'abattement de 99,99 %. Par ailleurs, les résultats obtenus après adsorption de l'atrazine ont donné une capacité d'adsorption maximale de 357,14 mg/g après 2 h. En considérant l'influence des conditions du milieu, la capacité d'adsorption maximale de 209 mg/g dans les conditions opératoires suivantes : une température de 25°C, un pH de 7,7 et le ratio atrazine/ CaCl_2 de 0,37 ont été obtenue.

Mots

clés : Coques de noix de palme, Activation physique, Imprégnation, Carbonisation hydrothermale, Optimisation, Adsorption, Atrazine, *E. Coli*.

ABSTRACT

Activated carbons (AC) prepared from palm kernel shells were impregnated with silver through hydrothermal carbonisation (HTC) to obtain an antibacterial activated carbon (AC-Ag). The composite (AC-Ag) obtained was used for the elimination of *Escherichia Coli* (*E. Coli*) and adsorption of atrazine from waste waters. The Methodology of Experimental Design (MED) was used to optimize the preparation of the antibacterial activated carbon. The six responses investigated were the iodine adsorption capacity (Y_1), methylene blue adsorption capacity (Y_2), the atrazine adsorption capacity (Y_3), the BET surface area (Y_4), the micropore volume (Y_5) and the total pore volume (Y_6). The most influential factors retained for the preparation of composite were the concentration of AgNO_3 (0.05-0.1 mol/L), the impregnation temperature (180-300°C) and the impregnation time (1-4 h). The following results were obtained: $[\text{AgNO}_3]$ of 0.06 mol/L, the impregnation temperature of 210°C and the impregnation time of 3 h 42 min. This experimental data was an iodine adsorption capacity of 708.44 mg/g, the methylene blue adsorption capacity of 293.09 mg/g, the atrazine adsorption capacity of 327.31 mg/g, the BET surface area of 713.0 m²/g, the micropores volume of 0.49 cm³/g and the total pore volume of 0.76 cm³/g. Characterization of antibacterial activated carbon obtained at optimal condition revealed that the composite AC-Ag consists of acid and basic groups. However, the pH_{pzc} value of 6.93 obtained showed predominantly acid functional groups. The XRD showed the characteristic peaks for silver metal present at the surface of AC-Ag, which was confirmed by EDX spectrum. Moreover, the SEM micrographies showed a heterogeneous distribution of pores on the surface with the obstruction of some pores after impregnation with AgNO_3 . In addition, the *E. Coli* removal tests and adsorption of atrazine by the composite were made. The composite demonstrated the strong bactericidal activity with a concentration of 1500 ppm, after 5 hrs of contact time with a removal of 3.4 units log from bacterial suspension having a falling off rate of 99.99%. However, the results obtained after adsorption of atrazine by the AC-Ag gave the maximum adsorption capacity of 357.14 mg/g after 2 h. However, considering the medium's influence, at the optimum adsorption capacity of 209 mg/g the following conditions: temperature of 25°C, pH of 7.7 and the ratio of atrazine / CaCl_2 of 0.37 were obtained.

Keys words: Oil palm shell, physical activation, Impregnation, Hydrothermal carbonization, Optimization, Adsorption, Atrazine, *E. Coli*.

INTRODUCTION GENERALE

La gestion rigoureuse des déchets agricoles ainsi que la pollution des eaux par les bactéries et les herbicides sont des problèmes qui découlent de la croissance démographique rapide et du développement industriel observé dans les pays en voies de développement. Pour ce qui est des déchets agricoles putrésibles, lorsqu'ils sont mal gérés, ils attirent les mouches, les rats, les cafards, les chiens égarés et dégagent des mauvaises odeurs. En outre, pour ceux des déchets non putrésibles à l'exemple des coques de noix de palme, ils sont responsables aussi bien de la pollution du sol, de l'eau et attirent la vermine. Le Cameroun fait parti des dix premiers producteurs mondiaux d'huile de palme avec une production annuelle comprise entre 43 500 et 60 000 tonnes d'huile de palme par an (FAO, 2013), ce qui fait de lui, un grand producteur des déchets de coques de noix de palme. C'est donc dans une démarche de valorisation des déchets et de développement durable que de nombreux chercheurs ont trouvé des voies et moyens pour tirer profit de ces derniers. A cet effet, plusieurs voies ont été explorées et développées telles que : la production d'énergie verte (Macini, 2006), le compostage (Tchegueni et Kili, 2011) et la préparation des charbons actifs (Benoit et al, 2009) à partir de ces déchets. Ainsi, élaborer des charbons actifs à partir des déchets végétaux est intéressant d'un point de vue économique car c'est à partir de transformation simple qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base (Elena, 2002). Ceci étant, les charbons actifs peuvent être obtenus par carbonisation et activation de précurseur disposant d'un fort taux de carbone et un faible taux de matières inorganiques tels que : les coques de noix de cola (Ndi et al., 2013), les coques de noix de coco (Gratuito et al, 2008), les coques de noix de palme (Kouotou et al, 2014), les noyaux d'argan (Baçaoui et al, 2001), la bagasse de canne à sucre (Nurshazwani et al, 2014), les grignons d'olive (Ennaciri et al, 2014), les noyaux de datte (Shoab et Al-swaidan, 2015), les peaux de pomme (Suarez- Garcia et al, 2002) .

Par ailleurs, la pollution des eaux par les bactéries d'une part et les herbicides d'autre part est un grand danger pour la santé humaine. La présence de *E. Coli* dans une eau est un indicateur de contamination fécale. Selon l'OMS, la concentration de *E. Coli* dans l'eau a été établie à « aucun microorganisme détectable par volume de 100 mL » (Park, 1992). Ainsi donc la présence de *E.Coli* dans une eau est responsable des maladies telles que : la fièvre typhoïde et para typhoïde, des dysentéries amibiennes, les diarrhées infantiles, des insuffisances rénales, et peut entraîner la mort. Quant à la pollution des eaux par les herbicides, plus particulièrement l'artrazine, largement utilisé à l'extrême nord Cameroun dans les plantations de coton par

exemple, il se retrouve dans les sols et après lessivage dans les eaux naturelles. Ceci peut avoir des conséquences grave si la concentration limite fixé par l’OMS soit 0,2 microgramme par litre est dépassé. Ainsi, à des concentrations supérieures à celle indiquée, l’atrazine devient aussi bien responsable des cancers que du trouble de la production hormonale (Yan et al, 2008). Au vue de ce qui précède, il est donc indispensable de trouver une solution au problème de pollution des eaux par *E. Coli* et l’atrazine.

A cet effet, pour dépolluer des eaux, les charbons actifs ont longtemps été utilisé comme adsorbant du fait de leur efficacité et structure poreuse développée. Néanmoins, leur pouvoir adsorbant est parfois limité pour certaines molécules à cause des incompatibilités chimiques. Il s’avère alors nécessaire de modifier la nature chimique de leur surface afin de créer des affinités entre cette surface et l’espèce à adsorber (Meljac, 2005). Selon, la nature du réactif utilisé lors de la modification, les groupements fonctionnels positivement ou négativement chargés peuvent être formés à la surface du charbon actif transférant ainsi à ce dernier un caractère plus hydrophile ou hydrophobe d’une part et d’autre part plus acide ou plus basique (Yavuz et Zeki, 2014). Le type et la quantité de groupement chimique peuvent être changés à partir des méthodes de modification de surface telles que l’imprégnation chimique avec calcination (Goscianska et al, 2012), la méthode sono électrodéposition (Tran et al, 2011).

Dans l’optique de préparer des charbons actifs antibactériens, la plupart des auteurs ont développés des méthodes d’imprégnation du charbon actif par l’argent suivi d’une étape de calcination à des températures élevées (comprises d’habitude entre 300 et 800°C). Dans le souci non seulement de réduire la consommation énergétique mais aussi d’avoir une bonne cristallinité de l’argent sur le charbon actif tout en évitant le dégagement des gaz à effet de serre lors du processus qui pollue l’environnement, nous nous sommes proposé d’effectuer une imprégnation par la méthode de carbonisation hydrothermale qui est effectuée à de basses températures (180 et 300°C) avec l’avantage d’obtenir 100 % du produit imprégné avec une grande pureté. Nous nous sommes investis à modifier la surface de notre charbon en y incorporant des particules d’argent reconnues pour leurs propriétés bactéricides (Ying et al, 2013). De plus, étant donné que plusieurs facteurs influencent la modification chimique des charbons actifs, nous avons entrepris d’optimiser la préparation du charbon actif antibactérien en s’appuyant sur la Méthodologie de la Recherche Expérimentale (MRE) couplé au plan de Doehlert.

Objectifs de la recherche

L'objectif principal de ce travail est de synthétiser, à partir des coques de noix de palme, un charbon actif antibactérien par la méthode de carbonisation hydrothermale afin d'éliminer *E.Coli* et l'Atrazine dans l'eau polluée.

De façon spécifique, il s'agit de :

-) Préparer un charbon actif à base des coques de noix de palme en optimisant le procédé d'activation physique ;
-) Faire le criblage des facteurs influençant l'imprégnation de l'argent sur le charbon actif;
-) Préparer le charbon actif antibactérien (CA-Ag) par la méthode de carbonisation hydrothermale en utilisant les conditions optimales établies par l'optimisation ;
-) Caractériser les différents charbons actifs synthétisés ;
-) Montrer l'efficacité antibactérienne du CA-Ag obtenus à l'élimination de *E.Coli*, et à l'adsorption de l'atrazine dans une eau polluée.

Intérêts de la recherche : L'intérêt de ce travail repose sur deux plans : le plan environnemental et le plan socio-économique.

) Sur le plan Environnemental

La gestion salubre des coques de noix de palme permet de limiter les foyers de prolifération des arthropodes tels que : fourmie, puce, termite qui constituent le plus souvent un gêne pour les populations. De plus, notre travail contribue à la production de matériaux adsorbant (charbon actif) à partir de ressources « vertes » ce qui permet de limiter le recours aux produits synthétiques et/ou fossile souvent utilisé.

) Sur le plan Socio-Economique

Le charbon actif antibactérien préparé au cours de cette recherche peut être utilisé dans les industries pharmaceutiques pour la conception des médicaments par exemple, par les industries de traitement des eaux afin de réduire la quantité de chlore utilisé dans la chaîne de traitement des eaux. De plus, notre charbon permet de concevoir des filtres à charbon permettant ainsi de protéger les populations contre la propagation des maladies hydriques (telles que le choléra, les maladies diarrhéiques. Nous pourrions également proposer aux entreprises telle que la SOCAPALM la création d'une unité de production et de commercialisation des coques de noix de palme aux industries de fabrication du charbon actif, entraînant ainsi la création de nouveaux emplois.

Notre travail est structuré de la manière suivante :

- J) **Chapitre I** : Revue de la Littérature. Elle présente une synthèse bibliographique portant sur les généralités des charbons actifs, les phénomènes d'adsorption, la méthodologie de la recherche expérimentale et les généralités sur l'atrazine et *E.Coli*.
- J) **Chapitre II** : Matériels et méthodes consacré à la partie expérimentale de ce travail à savoir : les produits utilisés, la méthode de préparation du charbon actif antibactérien, les techniques de caractérisation des matériaux et les modes opératoires d'adsorption employés dans notre travail.
- J) **Chapitre III** : Résultats et Discussions présentent les résultats obtenus lors de ce travail que nous expliquerons en détail.

CHAPITRE I :
REVUE DE LA LITTERATURE

I.1. GENERALITES SUR LES CHARBONS ACTIFS

Depuis environ deux siècles, les charbons actifs sont étudiés en détails, dans le but d'une meilleure exploitation. De ce fait, nous héritons d'un grand nombre d'études sur la préparation des charbons actifs, ses caractéristiques, ses propriétés physico-chimique, les types de charbons actifs et leur différente application.

I.1.1. Définition

Dans son livre « Activated Carbon », Bansal cité par Pope donne une définition des charbons activés qui englobe les matériaux amorphes préparés de manière à exhiber un degré de porosité élevé et une surface intra particulaire étendue (Pope et al, 2011). C'est un matériau solide résistant aux hautes températures et ayant une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés qui se trouvent à la surface. En effet, ces matériaux issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances, c'est-à-dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur leur surface interne. Ils sont par conséquent appelés adsorbants (Sekirifa, 2013).

I .1.2. Historique

Les premières applications du charbon actif ont eu lieu en 1793 quand le Dr Kehl a utilisé le bois carbonisé afin d'atténuer les odeurs émanant de la gangrène. Toutefois, les premières applications industrielles ont vu le jour à la fin du XVIIIème siècle dans l'industrie de la canne à sucre qui se développa et donna naissance à une industrie nouvelle : celle du charbon actif (Menéndez-díaz et Grullon, 2006). Les charbons activés furent les premiers matériaux adsorbants utilisés industriellement en 1794 pour la décoloration du sirop de sucre en Angleterre. Depuis lors, de nombreux travaux de recherches se sont succédés en vue d'augmenter les performances d'adsorption de ces matériaux.

I.1.3 Préparation du charbon actif

Le charbon actif est préparé à partir de tout matériau peu coûteux contenant un fort pourcentage en carbone (85-95 %) et un faible pourcentage en matière inorganique (Wei et al, 2009 ; González et al, 2014). Ainsi, les sous produits agricoles, du fait de leur grande disponibilité et leur faible coût, constituent aujourd'hui une matière première de choix dont la valorisation sous forme de charbon actif peut être source d'une plus value économique d'intérêt. A titre d'exemple : les coques de noix de cola (Ndi et Ketcha, 2013), les coques de cacao (Fisal et al,

2013), les noyaux d'argan (Ennarici et al, 2014), les fibres de bambous (Yang et al, 2015), noyaux de dattes (Bouhamed et al, 2012), les grignons d'olive (Bacaoui et al, 2001), la bagasse de canne à sucre (Nurshazwani et al, 2014). Classiquement, la préparation du charbon actif se fait en deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation (I ilay et al, 2014).

I.1.3.1. La carbonisation

C'est la transformation d'une substance organique en charbon (ou carbone), gaz et goudron sous l'effet de la chaleur. Cette étape a pour but d'obtenir un produit parfaitement carboné avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée par le processus d'activation (Amphol et al, 2008). Ainsi, au cours de cette étape, les espèces autres que le carbone telles que : l'hydrogène, l'oxygène, les traces de sulfures ou d'azote, seront éliminés sous forme de produits volatils (Sahu et al, 2010). A cet effet, de nombreux auteurs ont étudié la carbonisation des matériaux lignocellulosiques et ont montré qu'elle se déroule en plusieurs étapes (Molina-Sabio et Rodriguez-Reinoso, 2004) :

- La forte dégradation du précurseur qui a lieu entre 200-350°C à température ambiante avec dégagement des gaz tels que : le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄) et la vapeur d'eau
- Distillation des hydrocarbures avec dégagement des goudrons entre 350- 500°C.
- Au-delà de 500°C, on a le dégagement des gaz riches en hydrogène ; une diminution de la masse du précurseur indiquant que la structure de base du charbon est déjà formée.

Les atomes de carbone restant se regroupent donc en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces derniers donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé (Pejman et al, 2015).

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysât sont :

- La vitesse de chauffage du four ;
- La température finale de pyrolyse ;
- Le temps de résidence dans le four (le temps de séjour) ;
- La nature du matériau de départ ;
- La taille des particules ;

- La décomposition thermique des composants chimiques ;
- Le traitement préalable réalisé dans les matériaux originaux.

I.1.3.2. L'Activation

L'étape d'activation a pour but d'augmenter le volume des pores en élargissant le diamètre des pores créés lors de la carbonisation. A cet effet, l'activation sert à accroître le nombre de sites actifs nécessaire pour l'adsorption. Ainsi, elle supprime les structures carbonées désorganisées exposant les feuillets aromatiques aux agents d'activation.

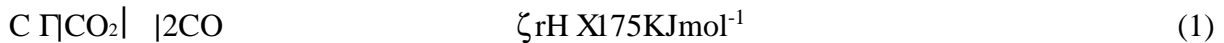
A. Activation chimique

L'activation chimique est une activation en phase liquide au cours de laquelle le matériau précurseur est imprégné avec l'agent activant puis pyrolysé sous atmosphère inerte. La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. Le mélange est ensuite calciné à basse température (400-800°C) par rapport à l'activation physique (voir §B). L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique comptent parmi les agents d'activation chimique les plus utilisés car ils ont une influence sur la décomposition pyrolytique et jouent le rôle d'agent déshydratant (Malik et al, 2007). Les conditions d'activation (température, temps d'activation, agents d'activation, concentration de l'agent activant) influencent fortement la structure du produit final. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celle-ci est élevée, plus le diamètre des pores est grand (Osnick, 2009). L'avantage de cette méthode est qu'elle est effectuée à basse température, à des courts temps de résidence et avec un grand développement de la porosité. L'inconvénient majeur étant la possibilité de produire un matériau pollué par les agents chimiques utilisés (Sari et al, 2015).

B. Activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000°C) du charbon par un agent oxydant tel que : le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, ou le mélange des deux (Alessandro et al, 2015). En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon actif obtenu peut différer (Gratuito et al, 2008). Par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges (Pejman et al, 2015). Contrairement à l'activation chimique, l'activation physique cause comme problèmes la formation de goudron et une forte production de composés volatils avec un rendement de production moindre (Amphol

et al, 2008). Les réactions mises en jeu lors des activations en atmosphère de vapeur d'eau (équation 2) ou de dioxyde de carbone (équation 1) sont les suivantes :



Ces réactions sont endothermiques et permettent un contrôle aisé de la température du four d'activation (Arami-Niya et al, 2011). L'inconvénient de cette méthode est qu'elle utilise beaucoup d'énergie pour la production du charbon actif mais le grand avantage par contre se trouve dans la pureté du produit obtenu en fin de réaction avec aucun risque de pollution environnemental ; de plus cette méthode est efficace pour la production des adsorbants à partir des déchets (Sari et al, 2015).

I.1.3.3. Oxydation

L'oxydation des charbons actifs est une méthode facile pour introduire des groupes fonctionnels (modification des fonctions de surfaces de l'adsorbant) à la surface du charbon. Cette étape peut se faire après l'activation par des agents oxydants en solution tel que : l'eau oxygénée; l'acide nitrique ; ou le peroxydisulfate d'ammonium ; ou gazeux tel que : l'air, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone. Le peroxydisulfate d'ammonium oxyde la surface sans modifier la structure poreuse du charbon actif (Josefa et al, 2010). Le processus d'oxydation conduit principalement à la formation des sites carboxyliques, ou la transformation des sites oxygène en sites carboxyliques (Amit et al, 2013). En définitive, cette étape permet de modifier la nature des groupements de surface ou d'accroître la quantité de groupements. Mais aussi d'introduire des fonctions acides, des fonctions basiques ou neutres à la surface des adsorbants.

I.1.3.4. Carbonisation hydrothermale (CHT)

La carbonisation hydrothermale (CHT) est une technique utilisée pour traiter les biomasses humides (Poerschman et al, 2015). C'est un procédé exothermique basé sur la déshydratation des molécules organiques par une réaction chimique en milieu aqueux dans certaines conditions de température et de pression. Au cours de ce processus, la biomasse humide est convertie sous pression modérée et à basse température (180-280 °C) en un matériau carbonisé ou « hydrochar » (Weiner et al, 2013). Durant le processus, le précurseur est mélangé avec de l'eau pour permettre l'élévation de la pression à partir du dégagement de la vapeur d'eau dans le réacteur à CHT (Judy et al, 2011). A la fin du procédé, trois produits sont formés : un hydrochar ou matériau carbonisé ; un produit liquide et un produit gazeux qui se compose principalement de l'anhydride carbonique. L'avantage de ce procédé est que l'on obtient environ

100% de matière carbonée, les conditions thermiques employées sont modérées et économiques. En outre, la CHT est exothermique et le matériau humide obtenu peut être employé directement sans séchage (Azharul et al, 2015 ; Toufiq et al, 2013).

Dans l'optique de maximiser le rendement et de limiter la consommation énergétique, ce procédé peut être utilisé pour fonctionnaliser la surface du charbon. Dans cette lancée, Xianbiao, et al., (2012) ont fonctionnalisé par CHT le charbon avec l'ammoniaque pour adsorber les ions Cr VI.

I.1.4. Différents types de charbon actif

Selon leur application, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, en grain ou en extrudé.

I.1.4.1. Le charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen (compris entre 15 et 25 µm). Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont utilisés préférentiellement pour l'adsorption en solution. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques (Carmen, 2007).

I.1.4.2. Le charbon actif en grain ou Granulé (CAG)

La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau.

I.1.4.3. Le Charbon actif Extrudé (CAE)

Le charbon actif extrudé est constitué des particules de forme cylindrique de diamètre compris entre 4 à 7 mm et de 8 à 15 mm de longueur.



Figure 1: Photographies des différents types de CA

I.1.5 Propriétés et fonctions de surfaces du charbon actif

I.1.5.1. Propriétés physiques

- La porosité

Les charbons actifs sont des matériaux carbonés comportant une large gamme de taille des pores (Figure 2) décrites selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UIPAC) par trois domaines distincts :

-) Les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
-) Les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
-) Les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

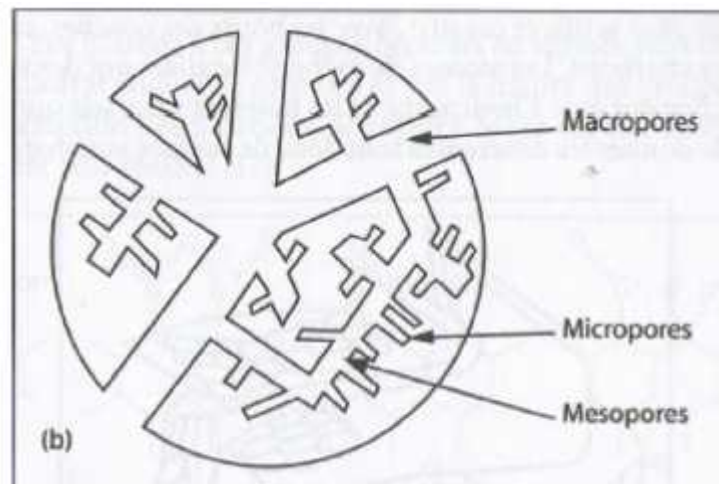


Figure 2: Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif, d'après Rodriguez Reinoso et Linares-Solano

Toutefois, chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif,

car ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (Tableau 1). Les macropores et les mésopores constituent les voies d'accès vers les micropores.

Tableau I: Répartition des pores d'un adsorbant

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume Poreux (Cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	2	0.2-0.6	400-900
Mésopores	2-50	0.02-0.1	20-70
Macropores	50	0.2-0.8	0.5-2

La surface spécifique des micropores et des mesopores est mesurée par l'isotherme d'adsorption de N₂ ou CO₂. Par contre la surface des macropores par porosimétrie avec le mercure (Ridder, 2012).

- La surface spécifique BET

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est la surface par unité de masse ; elle s'exprime en m²/g. Pour un charbon actif, elle est comprise entre 500 et 1500 m²/g. Cette surface est essentiellement créée par les micro et mésopores. Plus la surface est grande plus la quantité de matière adsorbée est importante (Ying-Pin et al, 2015). Ce paramètre est obtenu en appliquant la méthode de Brunauer Emmet et Teller, d'où l'appellation surface BET.

- La surface externe

En général, la surface externe comprend les macro, mésopores et feuillets aromatiques. Il est donc intéressant de comparer la valeur de la surface spécifique BET à celle de l'aire externe. Toutefois, une adsorption multicouche peut se produire sur la surface externe du matériau poreux. Cette surface varie entre 10 et 200 m²/g pour un charbon actif.

- Degrés d'activation ou Burn-off

Il représente la perte de masse occasionnée par le procédé d'activation. Si sa valeur est inférieure à 50%, il y a production des micro et méso pores. Un degré d'activation supérieure à 50% conduit à la formation de macropores au détriment d'une microporosité. Il est important de connaître la distribution de la taille des pores, pour pouvoir définir l'utilisation ultérieure du matériau.

$$\text{Burn-off \%} = (\text{masse initiale} - \text{masse finale}) / \text{masse initiale} \times 100 \quad (3)$$

Le taux de burn-off augmente avec la durée de la réaction d'activation.

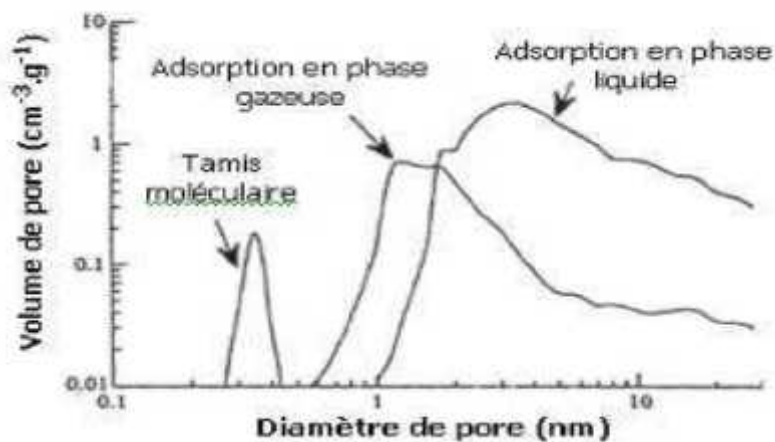


Figure 3: Exemple de la distribution des pores en fonction de l'application visée (Omlin et Chesaux, 2010)

- Taux de cendre minérale

C'est la partie inorganique, inerte et amorphe présente dans le charbon actif. Ces cendres sont généralement constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendre est faible, meilleur est le charbon actif.

I.1.5.2. Propriétés chimiques

Outre la porosité, les propriétés d'adsorption des carbones activés dépendent aussi fortement de l'existence de groupes fonctionnels de surface, le plus souvent oxygénés. La nature et la quantité de ces complexes oxygénés de surface sont déterminées par le procédé de fabrication du CA, notamment par le précurseur et le mode d'activation. Comme représentés dans la Figure 4, les différents groupes identifiés à la surface d'un carbone activé peuvent être acides, basiques ou neutres accompagnés d'électrons de surface non appariés (Radovic, 2001). La présence d'électrons libres rend compte des propriétés paramagnétiques des carbones activés. Les paires constituées d'électrons et d'électrons sont appelées liaisons pendantes.

La charge de surface d'un carbone activé sera donc dépendante du pH et de ses caractéristiques en termes de chimie de surface. La dissociation des groupes de surface acides lui confère une charge négative. Les CA riches en azote peuvent donc comporter des sites chargés positivement. Ces derniers peuvent aussi provenir de la protonation de groupes de surface oxygénés basiques comme les pyrones et chromènes ou encore de l'existence au sein des plans de graphène de régions riches en électrons capables de fixer des protons de l'électrolyte. La présence de groupes oxygénés de surface donneurs comme les groupes phénoliques augmentent

la densité électronique des plans de graphène alors que la présence de groupes oxygénés attracteurs la diminue (Delpeux-Ouldriane, 2010).

La nature amphotère de la surface du charbon est évaluée par la mesure du pH auquel la charge de surface est nulle, noté pH_{Pzc} (Acevedo et al, 2015). La détermination des différents types de fonctions de surface peut être effectuée expérimentalement par titrage en utilisant la méthode de Boëhm (Yuanyuan et al, 2013).

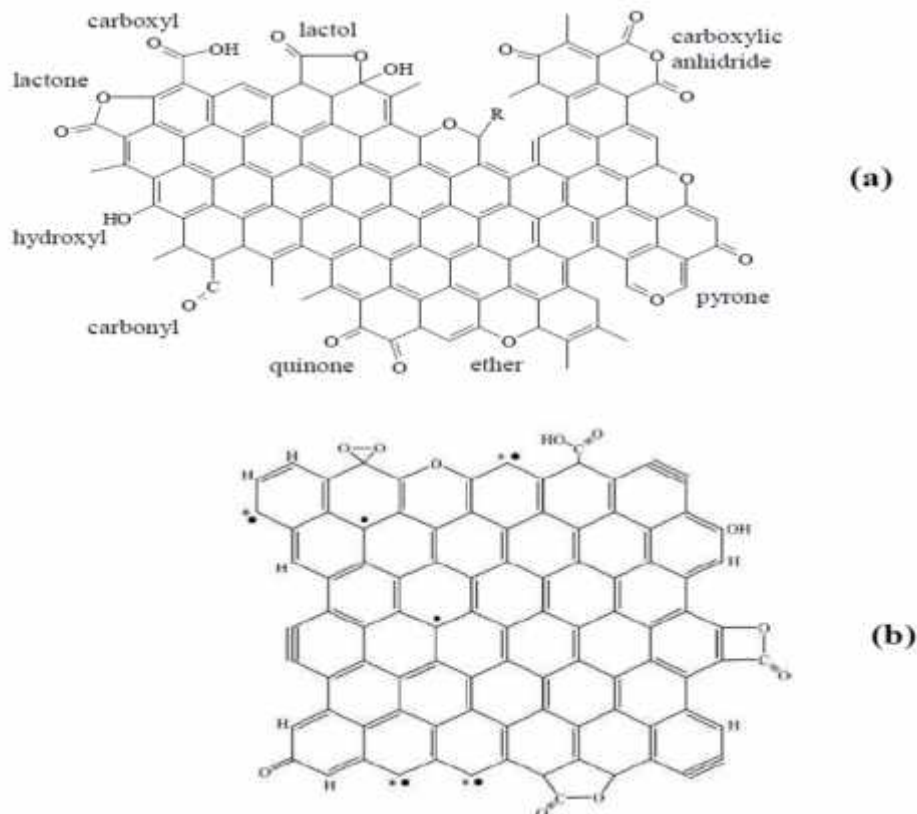


Figure 4: Représentation des fonctions de surface d'un CA. La présence d'électrons (.) et d'électrons (*) non appariés ainsi que de triple liaisons est représentée (Radovic, 2001 et 2005).

Par ailleurs, les groupements fonctionnels acides, basiques ou neutres peuvent se lier aux molécules d'eau par des liaisons d'hydrogène. Les charbons actifs disposant des groupements fonctionnels d'oxygène et d'azote ont une grande affinité avec les molécules d'eau : ils sont de ce fait « hydrophiles ». Ainsi, les carbones hydrophiles forment des liaisons avec l'eau réduisant de ce fait le nombre de sites disponibles pour l'adsorption des solutés. (Quinlivan et al, 2005). Dans la même lancée, Li et al, en 2002 ont montré que l'élimination d'un soluté par un charbon actif hydrophile est faible même si ce soluté n'est pas apte à former des liaisons d'hydrogène avec les groupements de surface. Par contre l'élimination de ce soluté peut être élevée s'il réagit avec le charbon actif hydrophile mais dissout dans le cyclohexane car c'est un solvant qui ne peut pas former des liaisons hydrogène (Villacanaf et al, 2006).

I.1.6 Structures du charbon actif

L'un des premiers modèles décrivant la structure ou texture des charbons activés est celui du papier froissé, déduit de l'observation en microscopie électronique. Dans ce modèle, la porosité est générée par l'enchevêtrement d'empilements de feuillets graphitiques. Cette texture est développée au cours de la carbonisation du précurseur : le carbone s'aromatise et forme des domaines aromatiques de taille nanométrique qui s'empilent pour former des micros cristallites élémentaires appelés unités structurales de base (USB). Les USB s'organisent pour former des domaines d'orientation moléculaire dont la désorientation aléatoire aboutit à la texture poreuse. Des pores aplatis sont formés par les espaces entre les cristallites (Figure 5).

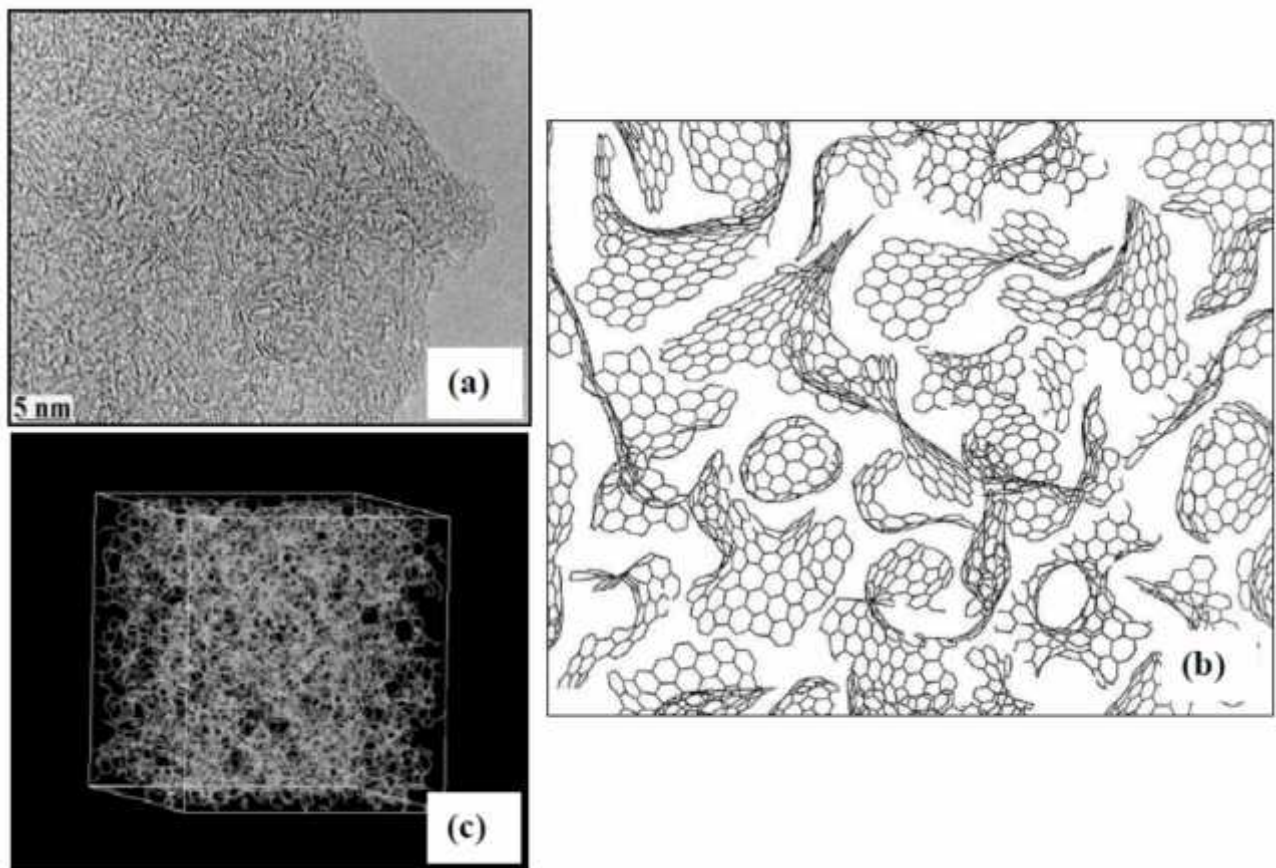


Figure 5: Représentation schématique de la micro texture d'un carbone microporeux.

(a) Cliché de MET d'un CA. (b) Modèle suggéré par Harris grâce à la simulation numérique (Harris, 2005), (c) Modèle suggéré grâce au couplage entre la microscopie électronique par transmission (MET) et la simulation numérique, pour un coke de saccharose activé (Pikunic, 2002)

Cette schématisation grossière ne rend pas compte de la présence de groupes de surface, de défauts et du fait que les plans de graphène constituant les parois de pores ne sont pas parfaitement plans. Plus récemment, le couplage entre la microscopie électronique et la

simulation numérique a permis des reconstructions 3D du squelette carboné d'un carbone poreux (Figure 5(c)). Le squelette carboné est formé par la connexion d'hexagones associés à des pentagones permettant d'obtenir des feuillets incurvés (Figure 5 (b)). Le degré d'empilement y est très faible ; les feuillets sont essentiellement isolés. Ce modèle donne une représentation peu compatible avec le modèle de pores en fente souvent adopté pour obtenir une distribution en taille de pores à partir d'adsorption de gaz.

I.1.7 Application du charbon actif

Depuis des décennies, le charbon actif est utilisé dans un grand nombre de domaines différents, ceci à cause de ses propriétés et son grand pouvoir d'adsorption. Ainsi, chaque application nécessite un type particulier de charbon (matériau de départ, forme physique,). A cet effet, il est couramment utilisé pour :

- Le traitement de l'air,
- Le traitement de l'eau
- L'industrie alimentaire,
- La médecine,

I.1.8 Charbons actifs antibactériens ou à propriétés Bactéricides

Le charbon actif à propriétés bactéricides est un charbon qui a les capacités à travers ses agents chimiques de détruire (bactéricide), de paralyser ou empêcher la multiplication (bactériostatique) des microorganismes pathogènes responsables des infections. Les sels de métaux ont des propriétés antiseptiques qui détruisent les bactéries. Toutefois, comparé aux autres métaux, l'argent a démontré de meilleures propriétés bactéricides ; raison pour laquelle nous l'avons utilisé comme agent antibactérien (Byung-Joo et Soo-Jin, 2008 ; Slepicka et al, 2015). De nombreuses méthodes ont été développées pour imprégner le charbon actif par l'argent.

- Zhang et al en 2010 ont travaillé sur le carbone qu'ils ont préparé par la méthode sol-gel et sur lequel ils ont greffé les ions Ag^+ comme agent antibactérien, et le nitrate de praseodymium a été choisi comme additif. Les résultats ont montré que l'ion Ag^+ est combiné au carbone par échange ionique et par le processus d'adsorption. Le matériau a révélé une bonne activité antibactérienne (test sur *E.Coli*) et une stabilité thermique.

- Tran et al en 2011 ont utilisé la méthode sono électrodeposition pour produire les nanoparticules d'argent. Ceux-ci ont été déposés à la surface du Charbon actif par mélange de celui-ci à une solution de nanoparticule d'argent préalablement préparé. De ces travaux, il ressort

que la présence des nanoparticules d'argent ne change pas de manière significative les propriétés du charbon actif en termes de morphologie et capacités d'adsorption du bleu de méthylène. En effet, le charbon actif chargé de nanoparticules d'argent montre une bonne activité antibactérienne contre *Escherichia coli* avec la concentration inhibitrice minimale très basse de 16 µg/ml et une bonne capacité d'adsorption d'As(V).

- Zhenzi et al en 2011, ont travaillé sur les nanoparticules d'argent soutenu par les nanotubes de charbon actif synthétisé par calcination des complexes Ag. Les résultats ont montré une dispersion homogène des nanoparticules d'argent à la surface du charbon. Les tests antibactériens ont été effectués sur *E.Coli* et on note une bonne propriété bactéricide en raison de la bonne dispersion des particules Ag (15nm) sur le charbon.

- Joanna et al en 2012, ont étudié l'effet de l'imprégnation du metavanadate d'argent sur les propriétés physico-chimiques et le comportement thermique du charbon actif issu des déchets agricoles. Il en ressort que, l'imprégnation du charbon actif par le $AgVO_3$ entraîne la diminution de la surface spécifique et du volume des pores. Sous l'effet de la température, les nanoparticules d'argent subissent une cristallisation menant à la réduction de Ag^+ en Ag^0 .

I.2. GENERALITE SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

Malgré les développements récents dans le domaine du traitement de l'eau, l'adsorption reste encore un procédé non seulement fiable pour l'élimination des polluants dans les eaux, mais aussi économique et facile à mettre en œuvre. Nous ferons de ce fait une brève revue sur le procédé d'adsorption.

I.2.1 Définition

L'adsorption est un phénomène de surface au cours duquel il y'a accumulation d'un soluté encore appelé adsorbat présent dans une phase liquide ou gazeuse à la surface d'un matériau adsorbant (Seung-Woo et al, 2014). Ce phénomène ne doit pas être confondu avec l'absorption qui est un procédé pendant lequel le soluté se diffuse dans l'adsorbant (Voir Figure 6). L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est due aux types de liaisons formées lors du processus qui peuvent être chimiques ou physiques. Ainsi, il existe deux types d'adsorption : l'adsorption chimique ou chimisorption et l'adsorption physique ou physisorption.

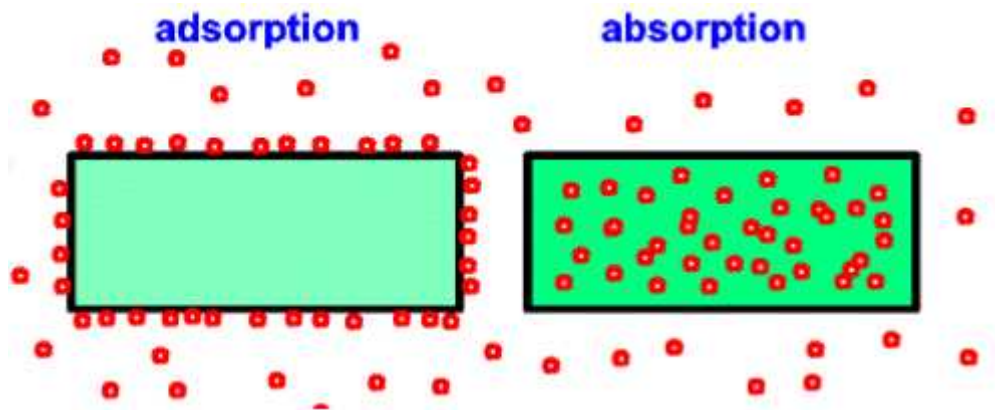


Figure 6: Différence entre l'adsorption et l'absorption

I.2.2 Types d'adsorption

I.2.2.1 Adsorption Chimique

L'adsorption chimique repose sur la création de liaisons entre les atomes de la surface de l'adsorbant et les molécules de l'adsorbat avec modification de la surface de l'adsorbant. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mol. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat (Mohammed, 2002).

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- (a) soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ; (b) soit une liaison covalente.

I.2.2.2 Adsorption physique

Dans ce cas, les liaisons formées sont de type Van Der Waals ou électrostatiques sans modification de la surface de l'adsorbant. Les énergies des interactions mises en jeu sont faibles et sont de l'ordre de 40 kJ/mole. L'adsorption est peu spécifique et réversible. Les forces mises en jeu se résument en :

- (a) forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés. (b) forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents. (c) forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précédent. (d) forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Le tableau suivant regroupe des paramètres qui nous permettent de distinguer la physisorption et la chimisorption.

Tableau II: Comparaison des phénomènes d'adsorption chimique et d'adsorption physique

Adsorption chimique	Adsorption physique
Chaleur d'adsorption élevée (> 2 ou 3 fois la chaleur latente de vaporisation)	Chaleur d'adsorption basse (entre le 1/3 et la moitié de la chaleur latente de vaporisation)
Hautement spécifique	Faiblement spécifique
Uniquement monocouche.	Monocouche ou multicouche.
Peut entraîner une dissociation.	Pas de dissociation des espèces adsorbées.
Possible sur une large gamme de températures	Significative seulement à relativement basse température.
Activée, peut être lente et irréversible.	Rapide, non activée, réversible.
Transfert d'électrons conduisant à la formation de liaisons entre l'adsorbât et la surface.	Pas de transfert d'électrons bien qu'une polarisation de l'adsorbât soit possible.

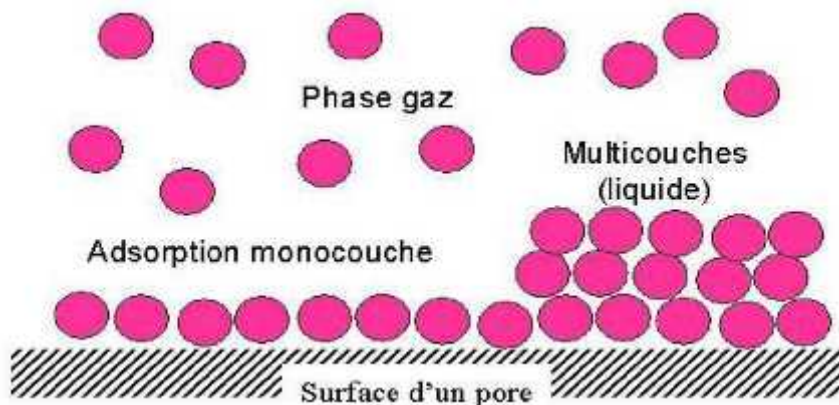


Figure 7: Phénomène d'adsorption

I.2.3 Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbât dépend de nombreux paramètres (Refas, 2010) qui sont :

) **La surface spécifique :**

L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption. Toutefois, La quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant accessible à

l'adsorbat qui est souvent différente de la surface spécifique totale du matériau. L'adsorption n'est donc souvent pas proportionnelle à la surface spécifique du solide. L'adsorption dépend donc de la surface accessible du matériau qui est parfois difficile à estimer. De plus, l'adsorption dépend également de la distribution de la taille des pores du matériau. Il faut que ce dernier possède une porosité adaptée à la taille de l'adsorbat. Un des effets de l'activation chimique est l'élargissement des pores afin de faciliter l'accès de l'adsorbat.

) **Le pH :**

Notons que la chimie de surface du matériau conditionne l'adsorption. Ainsi, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée.

) **La nature de l'adsorbat :**

D'après la règle de Lundelius : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre son lien avec le solvant.

) **La température :**

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid s'il s'agit d'une physisorption et c'est l'inverse s'il s'agit d'une chimisorption (car ici, la réaction est endothermique). La vitesse d'adsorption est une fonction de la température du type Arrhenius.

) **La nature de l'adsorbant :**

Toute surface solide, y compris la surface miroitante des cristaux se présente rugueuse à l'échelle microscopique. Donc « tout solide est un adsorbant potentiel », mais la capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis du même adsorbat.

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, en particulier :

- Les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques.
- Le volume des pores et leur distribution.
- La surface spécifique, variant généralement de 600 à 1500 m²/g

I.2.4. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption se déroule selon les étapes suivantes (Ziati, 2012) :

- Diffusion des molécules de l'adsorbat au travers du film liquide entourant les particules du charbon actif.
- Transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide à la phase solide.
- Diffusion le long des parois des macropores.
- Diffusion lente du soluté des macropores vers les micropores.
- Fixation sur les sites actifs.

Les trois premières étapes se déroulent pratiquement vite, contrairement aux deux dernières qui sont beaucoup plus lentes.

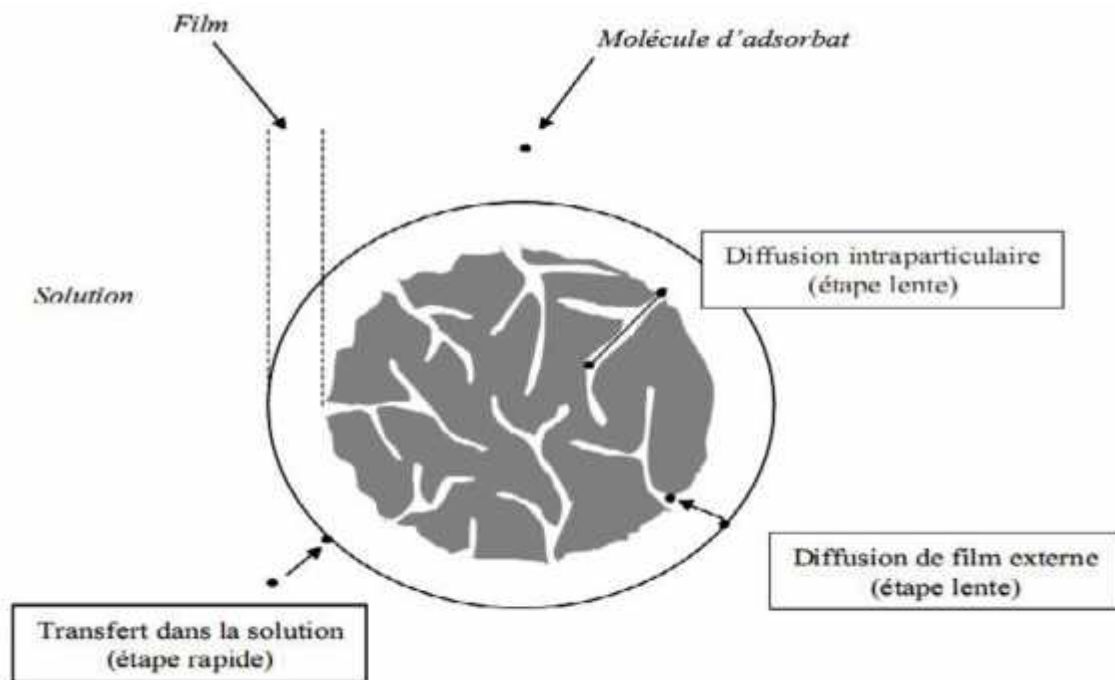


Figure 8: Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif (Knappe et Snoeyink, 1995)

I.2.5 Les Isothermes d'adsorption

Le processus d'adsorption peut être décrit à l'aide des isothermes d'adsorption. Ces isothermes sont des courbes qui représentent la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse de charbon activé et la concentration d'impureté en solution. Toutefois, de nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation

entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de la relation non cinétique $Q_m = f(C_e)$ que l'on nomme isotherme (Levine, 1983).

En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_o et la concentration finale du soluté C_e . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Q_e est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = (C_o - C_e) \cdot V/m \quad (4)$$

Où :

Q_e = quantité adsorbée (mg /g)

V = Volume de la solution (L)

m = masse d'adsorbant (g)

C_o = concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

C_e = concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

I.2.5.1. Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption

Pour mieux expliquer le processus d'adsorption, plusieurs auteurs, ont proposé une classification des isothermes adsorptions basées sur leur forme et sur leur pente initiale. Limousin *et al.* (2007) présente une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent : la forme H, dite de « haute affinité », la forme L, dite de « Langmuir », la forme C, dite de « partition constante », la forme S, dite « sigmoïdale ».

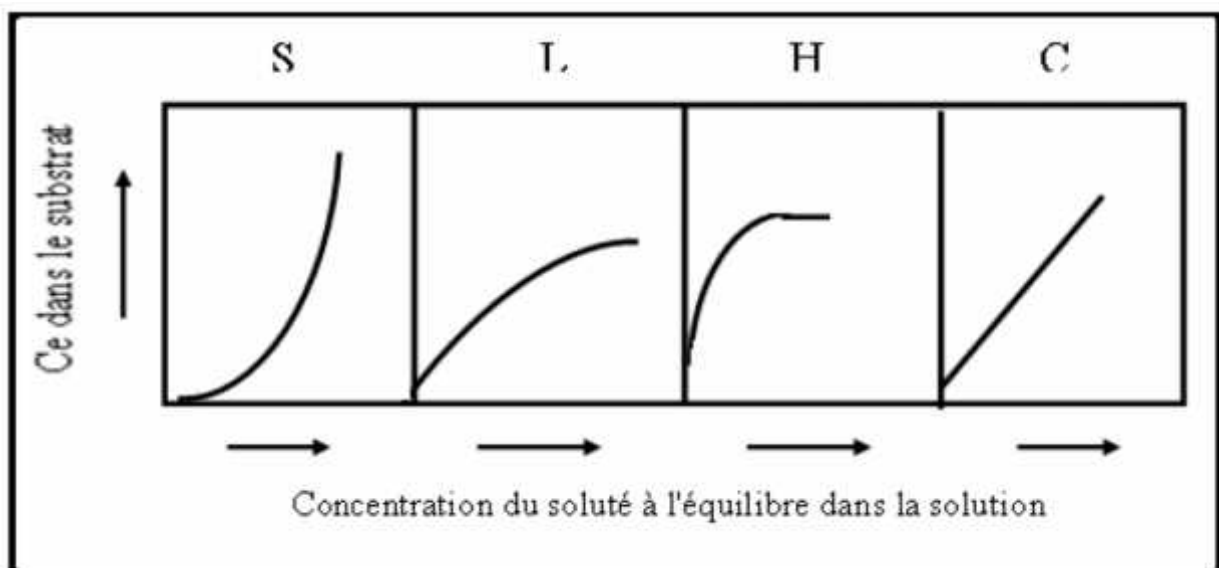


Figure 9: Classification des d'isothermes en phase aqueuse (Gilles et al, 1974)

Des différentes isothermes représentées sur la figure 9 ci-dessus, 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.

Par ailleurs plusieurs modèles d'adsorption à l'équilibre ont été testés ; les plus répandus sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

I.2.5.1. Isotherme de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le modèle repose sur trois hypothèses :

- (a) L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- (b) Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- (c) Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées

$$K_L = \frac{Q_e}{C_e (Q_m - Q_e)} \quad (5)$$

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (6)$$

K_L est la constante d'équilibre de Langmuir

Des développements de l'équation conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir suivantes :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot C_e \cdot Q_m} \quad (7)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (8)$$

Quand Q_e et Q_m sont exprimées en mg.g^{-1} et C_e en mg.L^{-1} , la constante K_L est exprimée en L.mg^{-1} . Notons que K_L est souvent appelée « b » ou encore « L » et que certains auteurs définissent le rapport R_L (équation 9) comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$), (Aik et Qipeng, 2009).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (9)$$

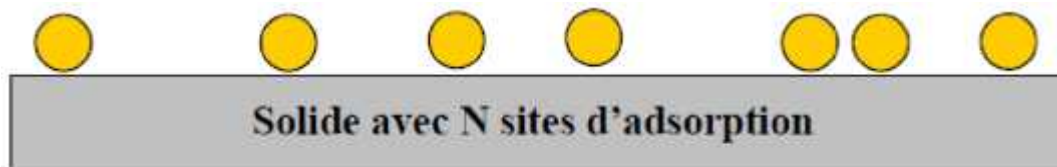


Figure 10: Modèle d'adsorption en monocouche

I.2.5.2. Isotherme de Freundlich

Cette isotherme s'applique à de nombreux cas ; notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possible interactions entre les molécules adsorbées.

$$Q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (10)$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de Q_e en fonction de C_e

$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_F + n \text{ log } C_e \quad (11)$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis (Hamdaoui et Naffrechoux, 2007a) que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$) révèlent une adsorption modérée. La constante « n » est très souvent remplacée par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

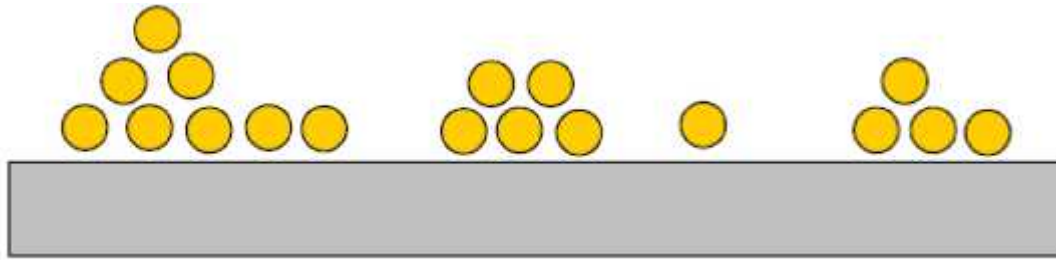


Figure 11 : Modèle d'adsorption en multicouche

I.2.6. Etude cinétique

L'étude de la cinétique d'adsorption des polluants en solution aqueuse sur les différents adsorbants peut être analysée par différents modèles cinétiques à savoir : de pseudo premier ordre, pseudo second ordre, et de diffusion intraparticulaire.

I.2.6.1. 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 a suggéré que l'équation de vitesse d'ordre 1 pour l'adsorption est donnée par la loi de vitesse suivante :

$$dQ_t/d_t = K_1(Q_e - Q_t) \quad (12)$$

Où:

K_1 =Paramètre de vitesse (constante de vitesse d'adsorption) en min^{-1}

Q_e =quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g

Q_t =quantité adsorbée à l'instant t en mg/g

L'intégration de l'équation 12 donne à $t= 0$ et $Q_t= 0$

$$L (Q_e - Q_t) = -K_1 t + L Q_e \quad (13)$$

➤ 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 :

$$dQ_t/d_t = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (14)$$

K_2 (g/mg.min) est la constante de vitesse de pseudo second ordre

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

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \quad (15)$$

Qui donne encore

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (16)$$

I.2.6.2. Modèle basé sur la diffusion moléculaire

➤ Modèle de diffusion intra particulaire

L'équation du modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris, 1963) cité par Demirbas (Demirbas et al, 2007) est exprimée ainsi qu'il suit :

$$R = K_{id} t^\alpha \quad (17)$$

L'équation linéaire est donnée par :

$$R = h_1 k_1 t - a h_1 t \quad (18)$$

Où,

R: est le pourcentage du polluant adsorbé ;

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

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

I.3. METHODOLOGIE DE LA RECHERCHE EXPERIMENTALE

De nos jours, dans la plupart des disciplines scientifiques, bon nombre de procédés de fabrication ou d'expériences en laboratoire deviennent de plus en plus complexes, car ils dépendent d'un grand nombre de variables difficiles à régler. A cet effet, seule la réalisation d'expériences va permettre d'appréhender et de modéliser de tels phénomènes complexes. Si ces expériences sont effectuées sans une méthodologie rigoureuse, il est fort probable qu'elles vont conduire soit à des impasses c'est-à-dire des modèles impossibles à ajuster ou des résultats incohérents; soit à des résultats de qualité décevante. C'est pourquoi la « Méthodologie des plans d'expériences » est préconisée afin d'optimiser ce type de démarche.

I.3.1. Définition

Un plan d'expériences est une suite d'essais organisée à l'avance de manière à déterminer en un minimum d'essais et avec un maximum de précision l'influence de plusieurs paramètres sur une ou plusieurs réponses (Chauveau et Chassaing, 2000).

La méthodologie des plans d'expériences peut être définie comme l'étude de l'ensemble des stratégies proposées pour résoudre un problème posé par la recherche expérimentale. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative, identifiés au besoin lors d'une première étude de criblage ou screening (Goupy, 1999).

I.3.2. Objectifs

D'une manière générale, la méthodologie des plans d'expériences cherche à déterminer et à établir les liens entre deux types de variables : La réponse et les facteurs. Ainsi, Les objectifs principaux (Karam, 2004) visés sont :

- J « Débroussailler » c'est-à-dire faire le tri parmi l'ensemble des variables d'entrée susceptibles d'influer les variables de sortie et les hiérarchiser. Ce sera le cas s'il existe un grand nombre de variables d'entrées. Il peut s'agir d'une première étape conduisant à mener d'autres analyses pour avoir plus de précisions sur le réglage de ces variables influentes.
- J « Prévoir » c'est-à-dire estimer avec suffisamment de précisions l'effet de l'ensemble des variables d'entrées influentes, de façon à pouvoir modéliser de manière assez fiable, la valeur de la variable de sortie que l'on obtiendrait pour l'ensemble des combinaisons de variables d'entrées, y compris celles non essayées. Ceci est notamment nécessaire si l'on souhaite optimiser le système étudié.
- J Il est également indispensable de recenser les contraintes de l'étude ; comme le nombre d'essais maximum qu'il sera possible de réaliser et les ressources disponibles.

I.3.3. Démarche expérimentale

Le scientifique est souvent amené à comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, il mesure une réponse et va ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs.

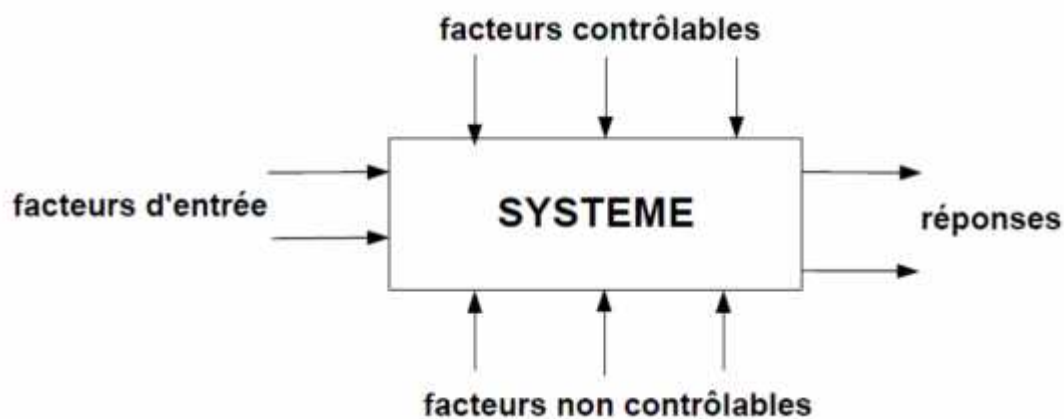


Figure 12: Démarche expérimentale

Parmi les facteurs on distinguera :

- Les facteurs contrôlables qui dépendent directement du choix du technicien (pression, température, matériau ...)
- Les facteurs non contrôlables qui varient indépendamment du choix du technicien (conditions climatiques, environnement d'utilisation...)
- Les facteurs d'entrée dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température, rendement ...)

Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont bien entendu les facteurs d'entrée. Un facteur est une grandeur le plus souvent mesurable mais il peut s'agir d'une grandeur qualitative comme les différents lots d'une matière première. La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai ; le plan vise à déterminer quels facteurs l'influencent ou quelle est son évolution en fonction de ceux-ci. Cette grandeur est le plus souvent mesurable mais elle peut également être qualitative.

Les étapes de la démarche se déroulent suivant le schéma ci dessous (Rabier, 2007) suivant :

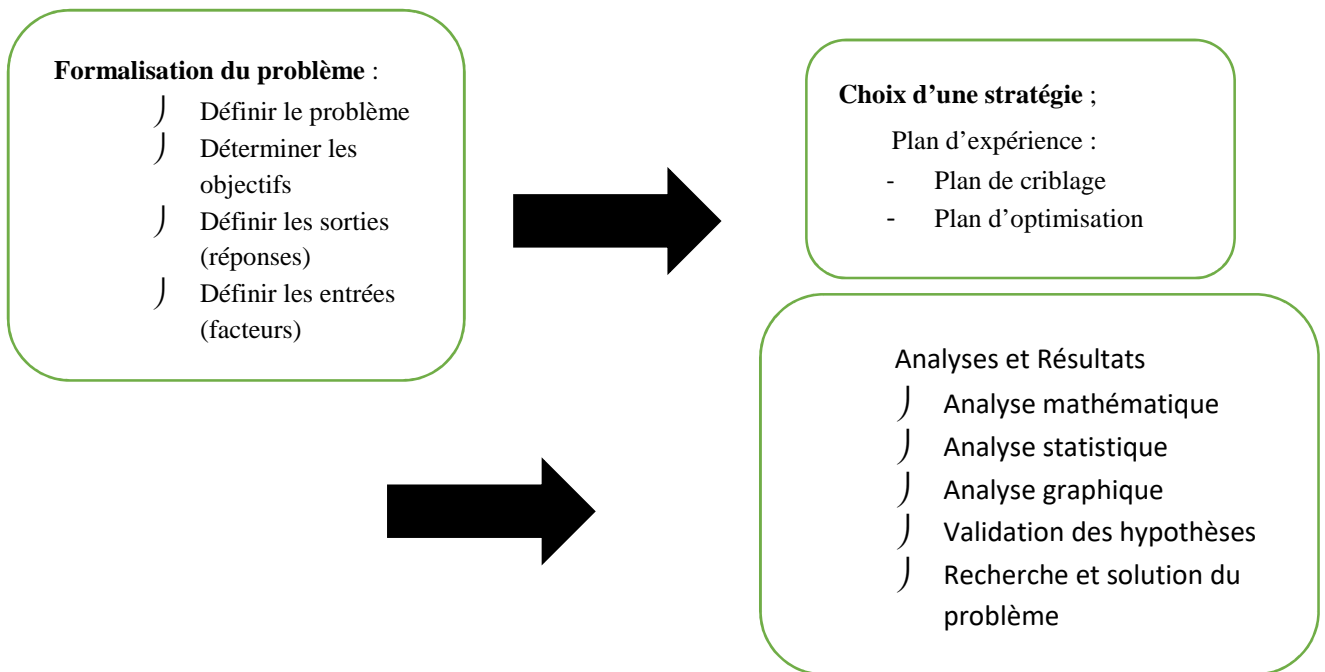


Figure 13: Schéma de la mise en œuvre de la démarche d'un plan d'expérience

I.3.4. Espace expérimental

Lors d'une manipulation, on s'intéresse habituellement à une grandeur qu'on mesure à chaque essai : cette grandeur c'est la « réponse », c'est la grandeur d'intérêt. Par ailleurs, la valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables encore appelé « facteurs ». La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté comme le montre la Figure 14 ci-dessous. La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelé « niveau ». Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on delimite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut (Goupy, 2006).

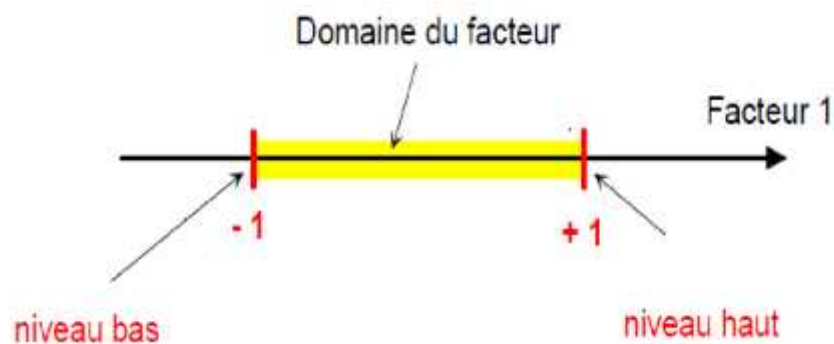


Figure 14: Le domaine de variation d'un facteur

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par $+1$.

Notion de Variable codée et variable naturelle

Les variables naturelles sont définies algébriquement pour quantifier les divers facteurs. Pour une réaction donnée, la température et la pression par exemple sont des variables naturelles. A chaque niveau de facteur, correspondent les valeurs réelles d'une ou plusieurs variables naturelles. Généralement, les variables naturelles ne sont pas exprimées dans le même système d'unités, ce qui rend difficile la comparaison de leurs effets. Pour cela une transformation de variables naturelles U (avec unité) en variables codées X (sans dimension), sans dimension, est alors nécessaire

I.3.5. Plan d'expérience

I.3.5.1. Méthodologie des plans sans contrainte

Le problème fondamental des plans d'expériences est le choix du nombre et l'emplacement des points d'expériences. Ainsi, on cherche à réaliser le minimum d'expériences en réduisant l'influence de l'erreur expérimentale sur les modélisations mathématiques qui nous servons de conclure ou de prendre des décisions. On atteint ce but en considérant les propriétés mathématiques et statistiques qui relient la réponse aux facteurs. Lorsqu'il n'y a pas de contraintes sur le domaine d'étude, il existe des plans classiques qui possèdent d'excellentes qualités statistiques et qui permettent de modéliser les réponses dans les meilleures conditions. Lorsqu'il existe des contraintes, il faut construire des plans sur mesure en recherchant la position des points expérimentaux qui conduisent, là aussi, à de bonnes qualités statistiques et à une bonne modélisation des réponses (Goupy, 2006).

I.3.5.2. Méthodologie des plans avec contrainte

La procédure de construction des plans dont le domaine est contraint est la suivante :

1. On définit le domaine de chacun des facteurs (niveau bas et niveau haut).
2. On définit les contraintes qui pèsent sur les facteurs. Ces contraintes sont exprimées par des relations d'inégalité entre les facteurs et elles définissent les zones autorisées, c'est-à-dire celles où les expériences sont possibles, et les zones interdites, c'est-à-dire celles où les expériences ne doivent pas être exécutées.

3. On définit les niveaux des facteurs les plus intéressants pour l'étude, autres que les niveaux bas et hauts. Le plus souvent entre 2 et 5 niveaux supplémentaires par facteur.
4. On construit une grille en prenant en compte toutes les combinaisons des niveaux des facteurs. Cette grille ne doit contenir que les points expérimentaux réalistes, c'est-à-dire les points du domaine autorisé. Ces points constituent les points candidats
5. On choisit une fonction reliant a priori la réponse aux facteurs.
6. On sélectionne, en fonction d'un critère d'optimalité choisi, le nombre et l'emplacement des points expérimentaux les plus utiles à la modélisation du phénomène étudié. Cette sélection exige de longs calculs et n'est possible qu'avec l'aide d'un logiciel de plans d'expériences.

I.3.5.3. Avantages de la méthodologie des plans d'expériences

La méthodologie des plans d'expériences à plusieurs avantages parmi lesquels nous pouvons citer :

-) La diminution du nombre d'expérience
-) L'étude d'un très grand nombre de facteurs
-) La détection des interactions entre facteurs
-) La détections des optimaux
-) Obtention de la meilleure précision sur les résultats
-) Optimisation des résultats
-) Modélisation du phénomène
-) Démarche séquentielle

I.3.6. Matrice d'expérience

C'est une entité mathématique présenté sous forme de tableau comportant autant de colonnes que de facteurs et autant de lignes que de combinaisons de modalités retenues dans le plan d'expériences (Rabier, 2007).

Exemple : Prenons deux facteurs U_1 et U_2 . U_1 est un facteur quantitatif qui peut prendre deux niveaux : 50 et 100. U_2 est un facteur qualitatif à deux modalités : Bleue et rouge, et une réponse Y . La matrice d'expérience choisie est reportée dans le tableau ci-dessous :

Tableau III: Matrices d'expériences

Numéro d'essais	U ₁	U ₂	Y
1	A ₁	B ₂	Y ₁
2	A ₂	B ₂	Y ₂
3	A ₁	B ₁	Y ₃
4	A ₂	B ₁	Y ₄

Ainsi, on recode ce tableau pour obtenir le plan d'expérimentation suivant :

Tableau IV: Plan d'expérimentation

Numéro d'essais	X ₁	X ₂	Y
1	100	rouge	Y ₁
2	50	Rouge	Y ₂
3	100	Bleue	Y ₃
4	50	Bleue	Y ₄

I.3.7. Notion de Réponse

Les niveaux X_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et Y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponses (Figure 14).

Le nombre et de l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponses tout en limitant le nombre d'expériences. (Goupy et Creighton, 2006)

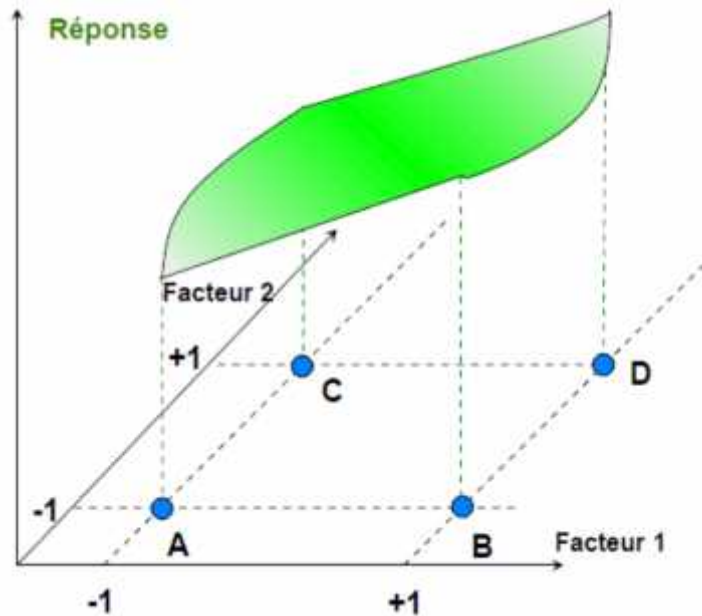


Figure 15 : Surface de réponse d'un plan d'expérience

Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponses. Les quelques réponses mesurées aux points du plan d'expériences permettent de calculer l'équation de la surface de réponses.

I.3.8. Modèle mathématique

Ici, on choisit à priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs, en l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne a priori une loi d'évolution dont la formulation la plus générale (Goupy, 2006) est la suivante :

$$y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (18)$$

Cette fonction est trop générale et il est d'usage d'en prendre un développement limité de Taylor-Mac Laurin, c'est-à-dire une approximation. Si les dérivées peuvent être considérées comme des constantes, le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$Y = a_0 + \phi a_i x_i + \phi a_{ij} x_i x_j + \phi a_{ii} x_i^2 + \dots \quad (19)$$

Où :

- Y est la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur ; c'est la réponse ou la grandeur d'intérêt,
- x_i représente un niveau du facteur i ,
- x_j représente un niveau du facteur j ,
- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du polynôme.

Ce modèle est appelé le modèle a priori ou le modèle postulé.

Les modèles établis sont des modèles de prévision valables dans le domaine d'étude que l'on doit toujours préciser. Ce ne sont pas des modèles théoriques basés sur des lois physico-chimiques ou mécaniques. Dans quelques rares cas, il est possible d'utiliser des lois physiques théoriques connues.

I.3.9 Fonction de Désirabilité

La fonction de désirabilité est très utile quand il faut trouver le meilleur compromis entre plusieurs réponses. Cette fonction a été proposée par Derringer et Suich et elle figure dans de nombreux logiciels de plans d'expériences. Elle est très facile à utiliser et rend de grands services. (Goupy, 2006).

L'intérêt de cette fonction est de pouvoir être utilisée pour plusieurs réponses à la fois. Il est ainsi possible de trouver le meilleur compromis lorsque des contraintes pèsent sur chacune des réponses.

La désirabilité globale D qui prend en compte à la fois les exigences sur toutes les réponses, est la moyenne géométrique des désirabilités individuelles :

$$D = \sqrt[n]{d_1 \cdot d_2 \dots \dots d_n} \quad (20)$$

On peut aboutir à plusieurs situations :

- La désirabilité globale est égale à 1 lorsque tous les objectifs sont atteints. Dans ce cas toutes les désirabilités individuelles sont égales à 1.
- La désirabilité globale est égale à 0 si l'un au moins des objectifs n'est pas atteint. Dans ce cas l'une au moins des désirabilités individuelles est égale à 0.
- La désirabilité globale est comprise entre 0 et 1 quand certains objectifs sont complètement atteints et d'autres partiellement seulement. Dans ce cas aucune désirabilité individuelle n'est égale à 0 et les désirabilités ne sont pas toutes égales à 1.

Le meilleur compromis est obtenu pour la plus forte valeur de la désirabilité globale. Les calculs d'optimisation nécessitent un logiciel programmé pour les réaliser.

I.4. POLLUTION DES EAUX PAR ESCHERICHIA COLI ET L'ATRAZINE

I.4.1. Escherichia Coli

I.4.1.1- Definition et description

Encore appelé « *E. Coli* » ou colibacile, c'est une bactérie commensale du tube digestif de l'homme et des animaux (Donnenberg et Whittam, 2001) qui fait partie de la famille de bactérie à Gram- (Figure 16). Toutefois, *E. Coli* est l'espèce la plus importante des bactéries présentes dans l'intestin humain (1% de la flore totale du côlon, 99% représentés par les anaérobies stricts) (Punita et al, 2005). Elle est en temps normal non pathogène c'est-à-dire non responsable d'infection mais peut le devenir dans certaine condition.

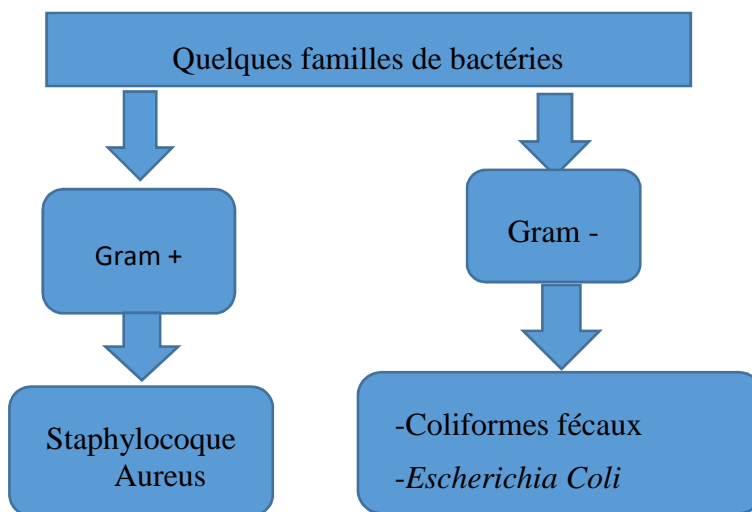


Figure 16 : Quelques familles de bactéries

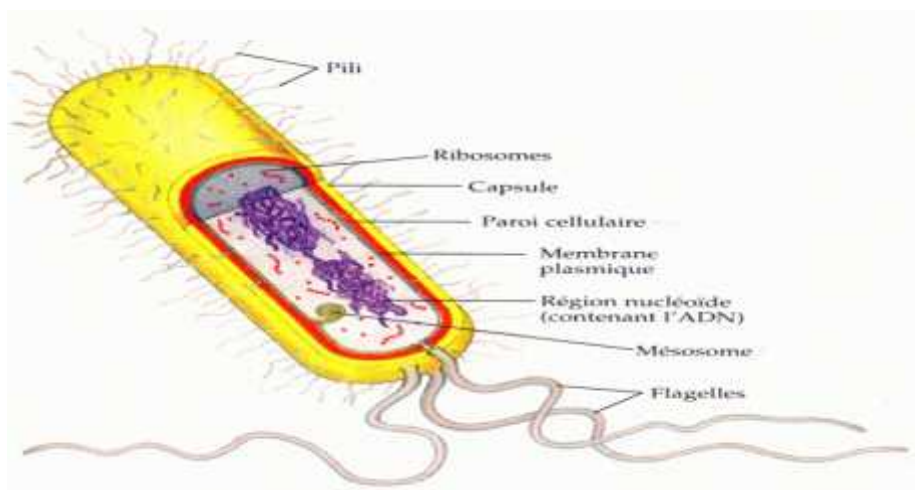


Figure 17 : Structure de *E. Coli*

I.4.1.2- Sources de pollution

La contamination récente par des matières fécales humaines ou animales représente la principale source de pathogènes dans l'eau à travers :

- Les fosses septiques et rejets d'eau usées mal traités
- Lessivage de fumiers animaux
- Les eaux de ruissellement
- Les animaux domestiques ou sauvages

A cet effet, pendant et après des précipitations, des bactéries et d'autres micro-organismes dangereux peuvent pénétrer dans les rivières, les lacs et les nappes phréatiques. Un puits mal construit ou mal entretenu peut accroître les risques de contamination.

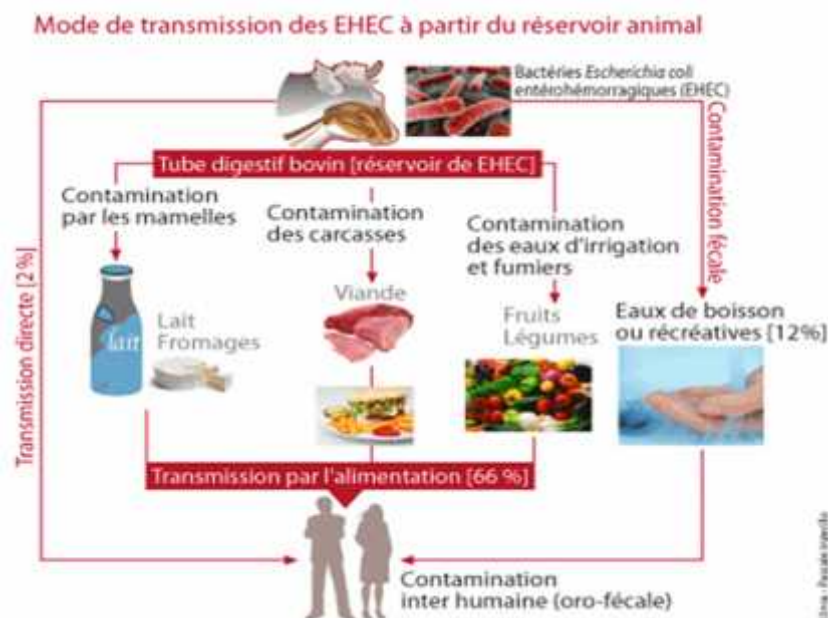


Figure 18 : Mode de transmission de *E. Coli* à partir du réservoir animal

I.4.1.3- Pollution des eaux par *E. Coli* et risque pour la santé

La présence dans l'eau de *E. Coli* est le témoin d'une contamination fécale qui la rend impropre à la consommation (Momtaz et al, 2012). En effet, les coliformes totaux et *E.Coli* servent d'indicateur pour mesurer le degré de pollution et la qualité d'une eau destinée à la consommation. Ainsi donc, selon l'OMS, la concentration maximale acceptable d'*E. Coli* dans l'eau potable a été établie à « aucun micro-organisme détectable par volume de 100 mL » (Ying et al, 2013). Autrement dit, une eau de consommation ne devrait même pas contenir des traces de *E. Coli*. Car, certaine souche d'*E.Coli* présente dans l'eau de consommation peuvent rendre malade les consommateurs causant ainsi (Arpitha et al, 2010) :

- Des diarrhées aiguës de type : hémorragique, dysentérique, ou cholérique ;
- Des infections urinaires : cystites, pyélonéphrites ;
- Des septicémies, méningites ;
- Des complications neurologiques et séquelles rénales ;
- Des mortalités infantiles.

Par conséquent, il est très important de trouver des voies et moyens pour limiter la pollution de l'eau par *E. Coli*.

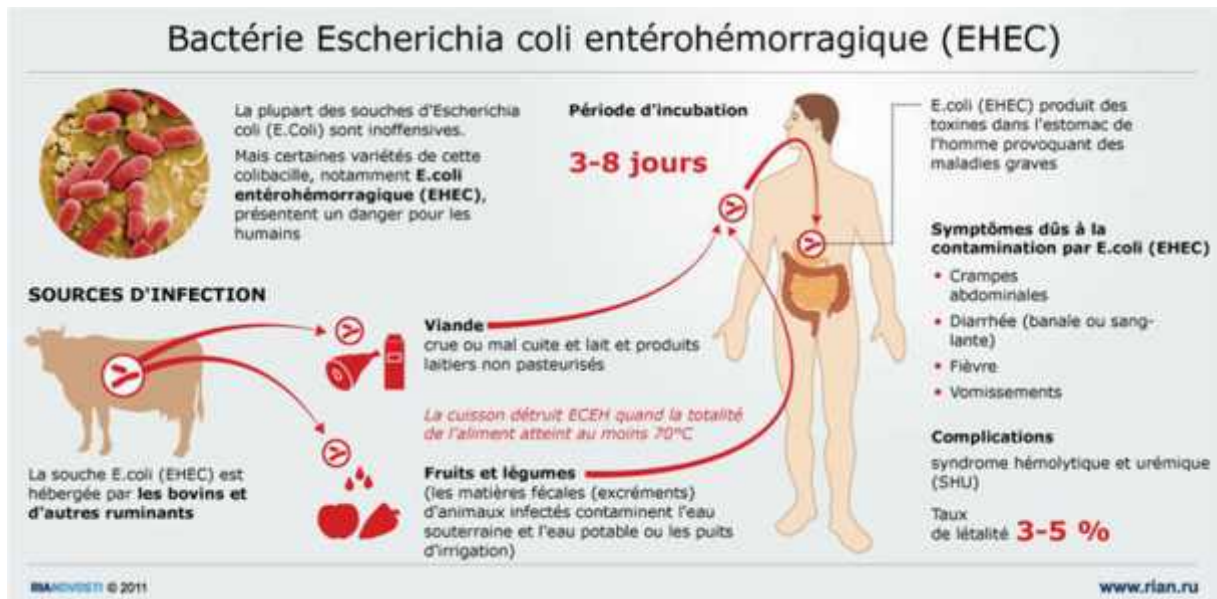


Figure 19: Cycle allant de l'infection par *E. Coli* au manifestation de la maladie par l'être humain

I.4.2. Atrazine

I.4.2.1. Description et nomenclature

L'atrazine est un herbicide de synthèse de la famille chimique des triazines largement utilisé depuis la fin des années 50 par les agriculteurs pour lutter contre les herbes infestant les cultures de céréales (de maïs, de canne à sucre), de sorgho, d'ananas ainsi que les vignes. Il est en outre épandue comme herbicide sur les routes, les voies publiques, les voies ferrées et les terrains non cultivés (Gendrault, 2004, Chunjing et al., 2012). Cependant, ce composé est largement utilisé à l'extrême Nord-Cameroun comme herbicide par les cultivateurs de Coton et de Sorgho pour ne citer que ceux-là. Par ailleurs, l'atrazine a une structure hexagonale, à trois atomes de carbone et trois atomes d'azote. Ce cycle est substitué par un atome de chlore en C₂, et deux substituants amino présents en C₄ et C₆.

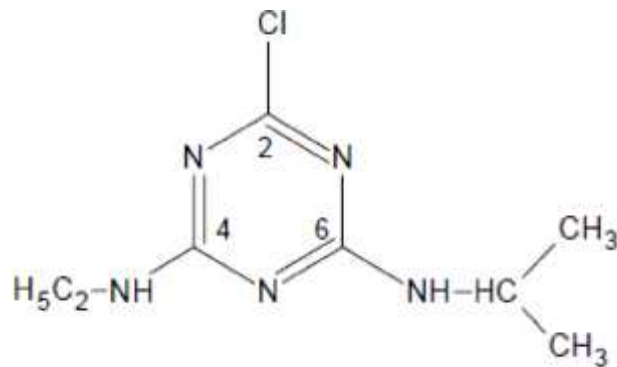


Figure 20: Formule développée de l'atrazine

Formule brute de l'atrazine : $C_8H_{14}N_5Cl$

Masse molaire : **215,69 g.**

Nom commercial : **Atrazine**

Nom systématique : **2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-1, 3, 5-triazine**

I.4.2.2 Propriétés physiques et chimiques

L'atrazine est une base faible, dont le pKa est de 1,68 à 21°C (Weihua et al., 2015). Il forme des sels avec les acides. Toutefois, il se présente sous forme d'une poudre incolore, dont le point de fusion est de 175-177°C. Sa solubilité est variable selon les solvants utilisés ; à 20°C, on trouve les valeurs suivantes (Worthing and Hance, 1991) : Eau 33 mg/L ; Chloroforme 52 g/kg ; Méthanol 18 g/kg ; Diéthyl-ether 12 g/kg et éthylacétate 28 g/kg. De ce fait, L'atrazine est donc peu soluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques avec un coefficient de partage octanol/eau : $P = 219$.

I.4.2.3 Pollution des eaux par l'atrazine et toxicité

La contamination de l'eau par l'atrazine se manifeste par percolation dans les couches profondes du sol vers la nappe phréatique et par lessivage du sol suite à la pluie. Par ailleurs la faible biodégradation de l'atrazine dans la nappe phréatique amène à une contamination quasi systématique des eaux située dans les régions agricoles (Bourgouin and Konlein, 1994). De plus, l'atrazine a été fréquemment détectée dans les eaux à cause de sa persistance à long terme dans les sols, son grand potentiel de lixiviation, (Guang-cai, 2009), sa mobilité apparente, sa solubilité modérée dans l'eau, et sa grande stabilité chimique dans les sols ; tout ceci mène au grand souci de santé écologique et humaine (Wang-wang et al, 2012)

Selon l’OMS, l’atrazine appartient à la classe III (légèrement toxique) ; il est classé comme pesticide restreint d’utilisation à cause de son fort potentiel de contamination des eaux souterraines. Malgré cela, des risques sont suspectés sur la santé humaine. Les normes actuelles sont très strictes et indiquent une quantité de 0.1µg/L par substance isolée et 0.5µg/L pour l’ensemble des pesticides (Ouakouak et al, 2010). L’OMS fixe à 2µg/L la valeur sanitaire maximale pour l’atrazine dans l’eau destinée à la consommation humaine. Au-delà de cette concentration, il trouble la production hormonale de l’homme (Yan et al, 2008), il augmente les risques de cancer chez les humains et augmente la tumeur chez les rats (Ilias et al, 2006).

I.4.2.4 Adsorption de l’atrazine sur le charbon actif

Plusieurs travaux ont été menés sur l’adsorption de l’atrazine sur le charbon actif. De ce fait, de nombreuses conclusions ont été déduites selon les auteurs :

- J) Jordi et al., en 2015 ont travaillé sur l’adsorption de l’atrazine et du paracétamol par le charbon actif. De ces travaux, il ressort que l’adsorption des composés organiques est influencée par différents dispositifs moléculaires tels que la taille, l’hydrophobicité et la nature des groupes fonctionnels qui déterminent l’interaction entre l’adsorbant et les adsorbats (interactions π - π , liaisons d’hydrogène). De ce fait, l’atrazine comporte un π - déficit provenant de N-hétérocycle et a un substituant -Cl qui est un groupement attracteur d’électron. Ceci fait donc de l’atrazine un composé déficitaire en électrons. Par ailleurs le charbon actif utilisé possède des groupements -OH aromatiques qui augmentent la densité électronique du plan graphitique du charbon actif. Ceci montre donc que le charbon actif utilisé ici est constitué de donneurs d’électrons du graphène, favorisant ainsi une grande affinité avec l’atrazine (électron -accepteur). Les résultats similaires ont été remarqué par Li et al 2009, Moreno-Castilla, 2004 ; Terzik, 2000. Par ailleurs, il ressort également de ces travaux qu’un autre mécanisme peut être proposé pour expliquer l’adsorption de l’atrazine sur le charbon actif : celle de l’établissement des liaisons d’hydrogène. De ce fait, les groupements O-H présents à la surface du charbon actif peuvent former des liaisons -H avec N-H de l’atrazine formant ainsi des interactions OH-NH responsables du phénomène d’adsorption. Ces résultats ont également été trouvés par Terzik en 2004.
- J) Weihua et al. en 2015, ont travaillé sur l’immobilisation de l’atrazine sur les boues dérivant du biochar et l’influence interactive de la coexistence des ions Pb(II) et Cr(VI). De ces travaux, on remarque une contribution significative de diffusion intra-particulaire ou l’échange des électrons entre l’adsorbant et l’adsorbat. De plus, il ressort que l’adsorption se produit principalement à travers des liaisons -H, des interactions hydrophobes, ou des forces

de Van der Waals, de même que des interactions ioniques. Les mêmes conclusions ont été tirées par Jingyi et al, en 2015.

De nombreux chercheurs ont par ailleurs aussi démontré que plusieurs facteurs influencent l'adsorption de l'atrazine telles que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, mais ceux qui ont une influence prépondérante sont : le pH, la température et la force ionique :

1. L'adsorption de l'atrazine dépend du pH de la solution, car l'atrazine est une base faible qui est la plupart du temps sous sa forme non ionisée. De ce fait, la nature des interactions et la capacité d'adsorption d'un charbon actif vont être modifiées en fonction de la valeur du pH, conséquence des formes prédominantes en solution aqueuse (Kouotou et al, 2013). De plus, Guang-Cai et al en 2009 montrent que la capacité d'adsorption diminue lorsque la quantité d'oxygène présente à la surface du charbon augmente. Et d'après eux, ceci est dû à la déprotonation des groupements carboxyliques à pH 6. Ainsi, L'adsorption de l'eau est plus énergétiquement favorable relativement à l'adsorption de l'atrazine.
2. Urena-Amate et al en 2005, ont montré qu'au fur et à mesure que la température augmente, l'affinité entre les sites d'adsorption et l'atrazine diminue. Ceci conduit à la diminution de l'adsorption de l'atrazine. De plus ils ont montré que l'adsorption de l'atrazine croît avec la force ionique (en présence du sel de potassium chlorure) ce qui s'explique par la décroissance de la solubilité de l'atrazine en présence du KCl.

CHAPITRE II :

MATERIELS ET METHODES

II.1. MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre présente premièrement la matière première utilisée dans ce travail pour la préparation du charbon actif. Deuxièmement, les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation des charbons, ensuite les techniques de caractérisation utilisées pour analyser ces matériaux et enfin les tests d'adsorption effectués pour l'élimination des polluants dans les eaux.

II.1.1. Matériels

II.1.1.1. Matière première

Dans le but de valoriser les déchets agricoles et à cause de son abondance, les coques de noix de palme sont utilisées dans ce travail comme précurseurs pour la préparation des charbons actifs. Les coques de noix de palme ont été récolté à Bafang dans l'Ouest Cameroun. Ces dernières ont été transporté au Laboratoire de Chimie Physique et Analytique Appliquée de l'Université de Yaoundé I où elles ont été lavé plusieurs fois à l'eau du robinet puis rincé à l'eau distillée pour éliminer les impuretés. Ensuite, elles ont été séché à l'air, puis broyé à une granulométrie inférieure à 2,5 mm.



Figure 21: Coque de noix de palme récolté

II.1.1.2. Réactifs

Le Tableau V ci-dessous regroupe tous les produits utilisés lors de nos travaux de thèse.

Tableau V: Produits chimique utilisé

Nom	Formule chimique	Pureté (%)	Origine
Diode	I ₂	99.95	Merck
Potassium iodide	KI	99.5	Prolabo VWR
Sodium thiosulphate 5 hydrate	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	99-100.5	Panreac
Starch from potato soluble	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Pure	Panreac
Argent nitrate	AgNO ₃	99.8-100.5	Sigma-Aldrich
Bleue de Méthylène hydraté	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S.H ₂ O	99	Flucka
Acide nitrique	HNO ₃	65	Panreac
Sodium carbonate anhydre	Na ₂ CO ₃	99	Sigma-Aldrich
Sodium chlorure	NaCl	99	Sigma-Aldrich
Sodium Hydroxyde	NaOH	98	R.P Nomapur
Bicarbonate de sodium (sodium hydrogénocarbonate)	NaHCO ₃	99.7-100.3	Sigma-Aldrich
Acide chlorhydrique	HCl	95-97	Sigma-Aldrich
Atrazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	Pure	Prolabo
Souche de E.Colis	E.Colis ATCC25922		Université de Bologne
Peptone			
Extrait de viande			
Extrait de levure			
Gélose nutritive			
Eau distillée			

II.1.2. Méthodes

II.1.2.1- Méthode de préparation du charbon actif

Pour notre travail, nous avons utilisé l'activation physique à la vapeur d'eau car selon Sari Kilpimaa et al, (2015) c'est une méthode efficace pour l'obtention d'un produit pur en fin de réaction (Sari et al, 2015). La procédure suit deux étapes décrites ci-dessous.

II.1.2.2- Carbonisation

Pour chaque essai, une masse de 30 g des coques de noix de palme avec une granulométrie inférieure à 2,5 mm a été chargée dans le réacteur du grand four (Figure 22). Le four a été porté à une température de 400°C, pendant un temps de résidence de 2h sous atmosphère d'azote à un débit de 10 mL/min.

II.1.2.3- Activation

Après l'étape de carbonisation, nous avons élevé la température à 850 °C. L'activation a été effectuée à des intervalles de temps qui varie de 1-8 h avec la vapeur d'eau à un débit constant de 0,11 mL/min. Après refroidissement du four jusqu'à température ambiante, l'échantillon est pesé, puis lavé avec de l'eau distillée et ensuite séché au four pendant 24 h à 110 °C. Le degré d'activation est obtenu en faisant le rapport entre masses du précurseur et celle obtenue après activation. L'échantillon a été de nouveau broyé dans un mortier en porcelaine à une taille inférieure à 50 micromètres puis tamisé, séché et conservé dans un dessiccateur pour des tests ultérieurs.



Figure 22: Appareils utilisés pour la préparation du charbon actif : A) Porte creuset ; B) Bouteille à gaz de azote C) ; Creuset ; D) Four à charbon programmable

II.1.2.4- Schématisation des étapes de préparation du Charbon Actif

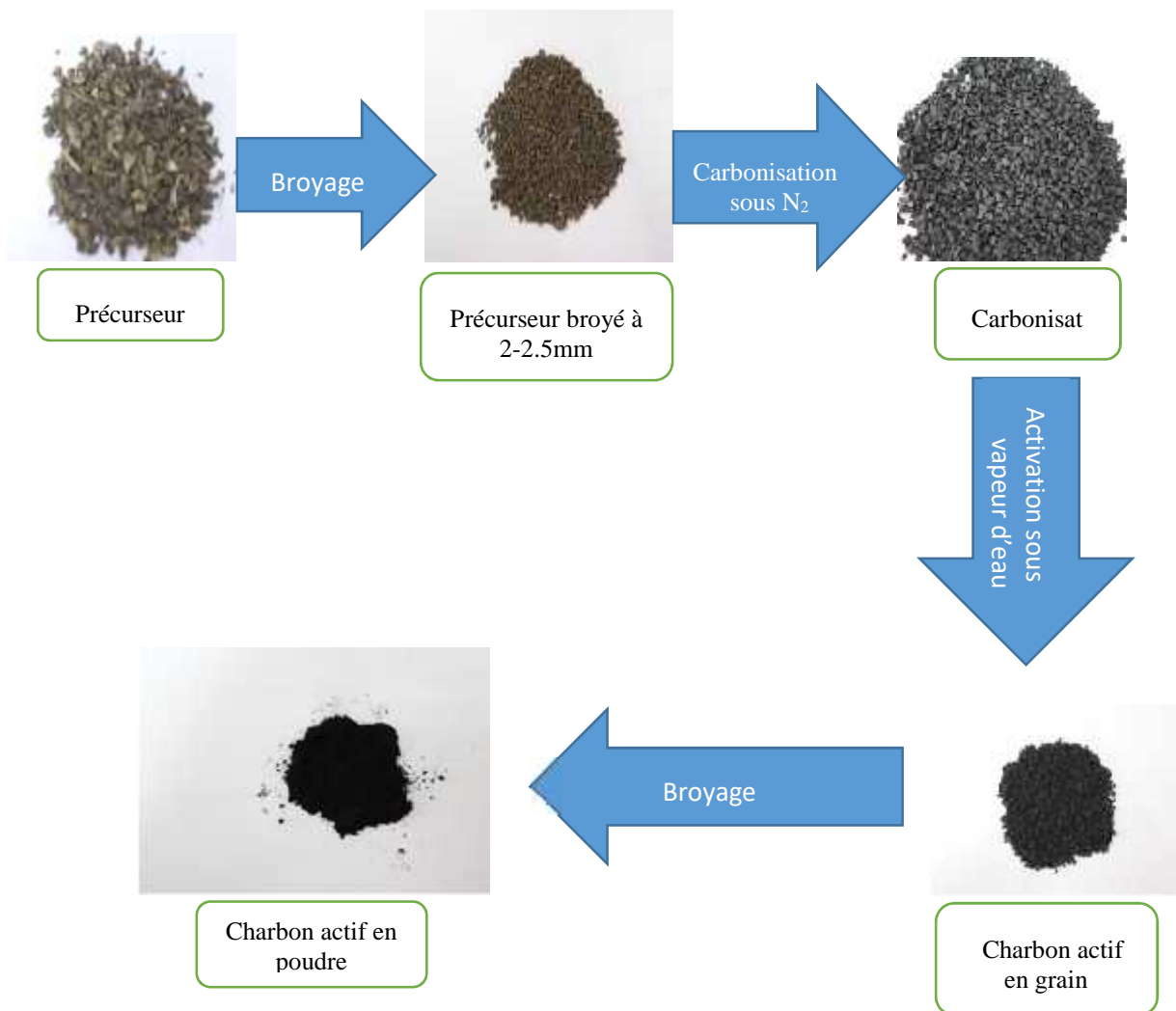


Figure 23: Schéma de préparation du charbon actif

II..2. PREPARATION DU COMPOSITE CA-Ag

II.2.1- Fonctionnalisation du charbon actif

Dans le but d'accroître les groupements oxygénés à la surface de notre charbon actif (Yavuz et Zeki, 2014) préalablement synthétisé, nous avons modifié sa surface avec l'acide nitrique suivant le protocole ci-dessous :

25 g du charbon actif préparé ont été mélangé à 500 mL d'une solution d'acide nitrique de 1 mol/L. Le mélange est agité à chaud pendant 12 h, puis lavé jusqu'au pH neutre. Le nouveau matériau est ensuite séché à l'étuve à 110°C pendant 24 h.

II.2.2. Préparation du charbon actif antibactérien par Carbonisation hydrothermale

Le charbon actif antibactérien ici provient de l'imprégnation du charbon actif initialement préparé avec l'argent (Ag) qui provient de l'argent nitrate (AgNO_3). Le métal Ag est reconnu pour ses propriétés bactéricides d'où le choix de ce dernier. De plus, dans le but de réduire l'utilisation énergétique et optimiser le rendement après imprégnation, nous avons utilisé la méthode de carbonisation hydrothermale (HTC).

Mode opératoire :

1g de charbon actif fonctionnalisé par l'acide nitrique est mélangé à une solution de AgNO_3 avec un taux d'humidité de 70% pour le mélange liquide (eau) -solide (charbon actif + AgNO_3). Placé dans un creuset, ils ont été mis dans un four à HTC. Après 1 h d'imprégnation, la température du four est réglée à des temps de séjours variant. Dans le but d'optimiser la synthèse de notre charbon actif antibactérien (CA-Ag), nous avons fait varier les facteurs suivants : concentration de AgNO_3 (0.05- 0.1 M) ; la température du four (200-300 °C) et le temps de séjour (1-4 h) ceci en utilisant la méthodologie de la recherche expérimentale (MRE).



Figure 24: Four utilisé pour la carbonisation hydrothermique

II.2.3. Optimisation de la préparation de CA/Ag par MRE

Notons que la revue de littérature nous a permis de faire le criblage des facteurs ayant un poids important sur les réponses retenues. Après cette étape de criblage qui est très importante dans la planification des expériences, intervient le processus d'optimisation.

Dans le but de minimiser le nombre d'expériences sans sacrifier la qualité des résultats, nous avons utilisé la méthodologie de la recherche expérimentale. Ceci nous a permis de faire une étude complète de l'influence de tous les paramètres sur le procédé d'imprégnation et de l'optimiser. Les caractéristiques de l'étude et les domaines expérimentaux des facteurs variables sont définies respectivement dans les Tableaux VI et VII. Pour étudier l'effet de différents facteurs sur la qualité et la performance des charbons obtenus, nous avons choisi les réponses indiquées dans le Tableau VIII.

Tableau VI: Caractéristiques de l'étude

Objectif de l'étude	Etude dans un domaine expérimental : Surface Réponse
Nombre de variables	3
Nombre d'expériences	17
Nombre de coefficients	10
Nombre de réponses	6

Tableau VII: Domaine expérimental

	Facteurs	Unité	Centre	Pas de variation
U1	[AgNO ₃]	mol /L	0,075	0,025
U2	Température	°C	240	60
U3	Temps	h	2,5	1,5

Tableau VIII: Réponses Expérimentales

	Réponses	Unité
Y1	Indice d'iode	mg/g
Y2	Indice bleue de méthylène	mg/g
Y3	Adsorption de l'atrazine	mg/g

Y4	Surface BET	m ² /g
Y5	Volume de microporosité	cm ³ /g
Y6	Volume totale de pore	cm ³ /g

Le plan utilisé pour ce travail est celui de Doehlert car il est le plus efficace et demande moins d'expérience que les plans de Box-Behnken et composite et laisse le choix du nombre de niveau pour chaque variable ; de plus il y'a la possibilité d'ajouter de nouveaux facteurs (Ferreira et al, 2004). A cet effet, la matrice d'optimisation a été générée par le logiciel NEMROD et prend en compte les critères de qualité, de répétabilité et d'efficacité des résultats. La matrice d'optimisation utilisée est celle comportant 17 expériences avec 5 répétitions au centre. Le Tableau IX présente la matrice d'optimisation, chaque ligne représente une expérience et chaque colonne correspond aux facteurs.

Tableau IX : Matrice d'expériences ou Plan d'expérimentation

N° Exp	Ordre des expériences	[AgNO ₃] mol/L	Température °C	Temps H
1	12	0,100	240	2,5
2	11	0,050	240	2,5
3	2	0,087	292	2,5
4	14	0,063	188	2,5
5	9	0,087	188	2,5
6	17	0,063	292	2,5
7	10	0,087	257	3,7
8	13	0,063	223	1,3
9	6	0,087	223	1,3
10	3	0,075	275	1,3
11	8	0,063	257	3,7
12	5	0,075	205	3,7
13	15	0,075	240	2,5
14	4	0,075	240	2,5
15	7	0,075	240	2,5

16	16	0,075	240	2,5
17	1	0,075	240	2,5

Toutefois, la méthodologie des surfaces réponses a été appliquée ici pour évaluer l'interaction entre les variables étudiées et de déterminer les meilleures conditions pour le procédé (Osvaldo et al, 2014). De plus, les essais sont conduits d'une façon aléatoire pour minimiser les effets des erreurs systématiques. Les combinaisons sont faites de telle sorte que les facteurs ne soient pas corrélés entre eux et que la modélisation puisse se faire avec une précision uniforme dans tout le domaine expérimental d'intérêt. Ces propositions sont faites par la MRE qui donne des résultats satisfaisants (Baçaoui, 2000). Les expériences au centre (expériences 12 à 17) de la matrice d'expériences sont utilisées pour déterminer l'erreur expérimentale et vérifier la reproductibilité des données expérimentales.

II.2.4- Analyse immédiate des coques de noix de palme et des charbons actifs

L'analyse immédiate a été réalisé en respectant la norme AFNOR XPCEN/TS 14774-3.

II.2.4.1- Teneur en humidité

Le taux d'humidité est la quantité d'eau contenu dans le matériau. Pour déterminer ceci, les différents matériaux ont été broyée à des tailles inférieure à 1 mm et 200 µm respectivement pour les coques de noix de palme et le charbon actif, puis séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures et refroidis dans un dessiccateur à la température ambiante. Ensuite, le creuset avec son couvercle a été pesé (cette masse est noté m_1). 1 g de chaque matériau a été introduit dans le creuset puis pesé (il s'agit de la masse m_2). Les creusets contenant les matériaux ont été placé dans l'étuve à une température de 105°C pendant 2 heures. Après, le creuset est couvert et placé dans un dessiccateur jusqu'à la température ambiante. Puis les creusets contenant les matériaux ont été pesé (masse m_3). La formule (21) nous a permis de calculer la teneur en humidité :

$$T = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} * 1 \quad (21)$$

II.2.4.2- Teneur en cendres

La teneur en cendre du matériau est la quantité en matière inorganique qui reste quand la matière carbonée est brûlée. Le matériau (CA et CNP) est broyé à une taille inférieure à 1 mm, puis séché à l'étuve à 105°C pendant 24 heures et refroidis dans un dessiccateur à la température ambiante. Le creuset vide est pesé (m_1), puis 1 g du matériau est introduit dans cette dernière et

pesé (m_2). Le creuset et CNP sont introduite dans un four à moufle à température ambiante, puis la température est élevée à 250°C en 50 minutes et maintenu à cette température pendant 60 minutes. Puis la température est élevée à 550°C en 60 minutes et maintenu pendant 2 heures. Ensuite, Le creuset est sorti du four et déposé sur une plaque isolante de 5 à 10 minutes, puis placé dans un dessiccateur jusqu'à température ambiante. Pour ce qui est du charbon, le creuset contenant 1 g de ce dernier est pesé (m_2), puis introduit dans un four à moufle à température ambiante. Le four est porté à une température de 250°C en 30 minutes, puis élevé à 500°C pendant encore 30 minutes, de 500°C à 710°C en 60 minutes ; puis maintenu à 750°C pendant 2 heures. Par la suite, le creuset est sorti du four puis placer sur une plaque d'isolante à des temps variant de 5 à 10 minutes et placé dans un dessiccateur jusqu'à température ambiante

Le creuset est par la suite pesé (m_3) et la formule (22) nous a permis de calculer la teneur en cendre (A).

$$T = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} * 1 * \frac{1}{1 - T} \quad (22)$$

II.2.4.3- Détermination de la teneur en matières volatiles

La teneur en matières volatiles est déterminée par la perte de masse déduite de celle provoquée par l'humidité lorsque le biocombustible est chauffé sans contact avec l'air dans des conditions normalisées. Les différents matériaux sont broyée à des tailles inférieure à 1 mm et 212 µm respectivement pour les CNP et le charbon actif puis séché à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures et refroidis dans un dessiccateur à la température ambiante. Les creusets vide et leur couvercle ont été pesés (m_1) et 1g de chaque matériau a été introduit dans chacun, puis l'ensemble a été pesé (m_2) et introduit dans le four. Ensuite, le four a été porté à une température de 900 °C, et laisser pendant 7 minutes. Les creusets et les matériaux sont sortis du four et ont été placé dans un dessiccateur jusqu'à température ambiante, puis pesé (m_3). La formule (23) nous a permi de calculer la teneur en matière volatiles (TMV).

$$T = \left[\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} * 1 - T \right] * \frac{1}{1 - T} \quad (23)$$

D- Détermination de carbone fixe

Le carbone fixe est le produit restant après élimination du taux d'humidité, des matières volatiles (TMV) et des cendres (TC) dans le matériau. Le pourcentage en masse de carbone fixe est calculé mathématiquement à partir de l'équation suivante :

$$C = 1 - (T + T + T) \quad (24)$$

II.3. METHODES D'ANALYSE CHIMIQUE

II.3.1. Le pH de point zéro charge

Le pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. A ce pH, la charge de surface des sites positifs est égale à celle des sites négatifs (Beatriz et al, 2015). Le mode opératoire utilisé est le suivant :

150 mg des différents charbons actifs séchés sont introduit dans plusieurs flacons de 100 mL contenant 50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M). Le pH des suspensions est ajusté entre 2 et 12 grâce aux solutions de HCl et NaOH de concentration 0,1 M. Ensuite, les flacons sont bouchés et soumis à une agitation à 175 trs /min pendant 72 h. Au terme de cette durée, le pH final est mesuré (pH_f). En traçant la courbe $pH_f = f(pH_i)$, le pH_{PZC} correspond à la bissectrice de cette courbe avec la droite : $pH_f = pH_i$.

II.3.2. Dosage des fonctions de surface

Les mesures sont effectuées suivant la méthode de Boehm. Le dosage de Boehm est une technique classique de qualification et quantification des groupements de surface acides et basiques présents à la surface des charbons actifs quelle que soit leur mise en forme (Nowicki et al, 2015). Cette méthode consiste à neutraliser les groupements acides et basiques de la surface des charbons, par des solutions basiques et acides respectivement.

Tous les échantillons ont été séchés à l'étuve pendant 24 h à 110 °C avant toute manipulation. Ainsi, dans des flacons de contenance 100 mL, une masse de 100 mg de chaque charbon est mises en contact avec 50 mL des solutions de NaOH, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ et HCl de concentration 0,1 M. Les solutions de NaOH, HCl, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ ont été également réalisées sans échantillons d'adsorbants et constituent les blancs. Ensuite, les fioles contenant les suspensions et les blancs sont agités (175 trs /min) dans les mêmes conditions pendant 72 heures à la température ambiante. Le temps de réaction écoulé, les suspensions sont filtrées à l'aide d'un papier filtre en nitrate de cellulose de porosité 0,45 μm . 20mL des filtrats récupérés sont titrés avec HCl (0,1 M) en présence du methyl orange et la phénolphtaleine indicateurs des groupements acides et NaOH (0,1 M) en présence de phénolphtaleine indicateur de la présence des groupements basiques. Le volume à l'équivalence permet de déterminer la quantité de fonctions acides (respectivement basiques) en milliéquivalent par gramme de charbon actif.

II.4. METHODES D'ANALYSES PHYSIQUE

II.4.1. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

Pour l'analyse qualitative des fonctions de surface, nous avons utilisé un spectrophotomètre infrarouge de marque Vertex 70 DTGS avec une résolution de 4 cm^{-1} dans l'intervalle de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. L'analyse est effectuée en mode transmittance sur des pastilles d'un mélange échantillon/KBr au ratio 1:9. Les pastilles sont élaborées après étuvage à 110 °C des échantillons à analyser et le KBr. Les spectres obtenus sont analysés pour l'identification des structures fonctionnelles présente dans l'échantillon.

II.4.2. La diffraction aux Rayons X

La DRX est réalisé sur un diffractomètre à poudre de marque Siemens opérant avec la géométrie Bragg-Brentano et utilisant les radiations $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1.5406$). Cet appareil est équipé d'un monochromateur en graphite pour éviter la fluorescence due au fer présent dans les coques de noix de palme. Les données ont été enregistrées à température ambiante à 40 kV et 30 mA avec l'angle de diffraction 2θ compris entre 10 et 80° . Les échantillons sont alors déposés sur un porte-échantillon en aluminium puis placé dans l'appareil où ils sont bombardés par des rayons X.

II.4.3. La surface spécifique

Elle représente la surface totale par unité de masse de l'adsorbant. La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Cette technique repose sur l'adsorption-désorption de gaz inerte (azote) à basse température (77 K) tel que développé par BET. Il s'agit de déterminer le volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de ce gaz à la surface de l'échantillon (Xiaojun et al, 2014). Cette technique consiste à laisser entrer un gaz (l'adsorbat) dans une cellule contenant l'échantillon (charbon actif) de masse connue. Préalablement, un dégazage de l'échantillon est effectué sous vide à une température appropriée, puis la masse de l'échantillon dégazé est mesurée pour le calcul final de la surface spécifique. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions connues de gaz (ici l'azote) dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression dans le système. La température du système reste constante et égale à celle de l'azote liquide.

II.4.4. La microscopie électronique à balayage associée à l'analyse EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une analyse basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de la surface d'un échantillon. (Lacerda et al, 2015). Ainsi, un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface des adsorbants.

L'analyse chimique par EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) permet d'effectuer une analyse quantitative des éléments (C, N, O, métaux, etc...) qui se trouvent à la surface de nos matériaux (Ilay et al, 2014). Elle consiste en une détection des 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.

La poudre de CA est dispersée sur une pastille adhésive de carbone placée sur un support d'échantillon. Les conditions de travail pour l'analyse EDX sont les suivantes : tension d'accélération de 20 kV, courant de sonde de 1 nA, distance de travail fixée à 19 mm. Toutefois, le temps mort (durée pendant laquelle le détecteur traite une impulsion et ne peut pas accepter de nouveau photon) est compris entre 15 et 30 % du temps total. La composition de chaque échantillon est mesurée 5 fois minimum en sélectionnant différents grains présents dans la poudre. (Ayrat, 2009).

II.5. PROCEDURES EXPERIMENTALES

Elles se résument à la détermination des indices d'iode et de bleu de méthylène par adsorption.

II.5.1- Indice d'iode

L'indice d'iode est un test simple et rapide largement utilisé, qui donne une bonne indication sur la surface spécifique interne et la porosité du charbon actif (Benadjemia et al, 2011).

Ainsi, dans des flacons de 150 mL, on introduit 100 mL d'une solution de diiode (2×10^{-3} N), puis on ajoute 10 mg de charbon actif. Le mélange est soumis à une agitation pendant 04 heures. Le mélange agité est ensuite filtré en utilisant un papier filtre de cellulose de porosité 0,45 μ m. Par la suite, on recueille 20 mL du filtrat que l'on dose avec une solution de thiosulfate

de sodium pentahydraté ($5 \times 10^{-3} \text{ N}$) afin de connaître les concentrations résiduelles en diiode. Le calcul de l'indice d'iode (mg/g) est fait selon l'équation ci-dessus :

$$Q_{I_2} = \frac{C_0 - C_r}{m} \times V \quad (24)$$

Où C_0 et C_r sont respectivement les concentrations initiale et résiduelle d'iode ; m (g) est la masse du charbon ; V (mL) le volume de la solution.

II.5.2- Bleu de Méthylène

En raison de sa grande taille ($1.43 \times 0.61 \times 0.40 \text{ nm}^3$), le colorant cationique de bleu de méthylène est généralement employé pour estimer le volume des mésopores du charbon actif par l'adsorption (Pelekani et Snoeyink, 2000).

10 mg de charbon actif sont introduit dans un flacon de capacité 150 mL contenant 100 mL de solution de bleu de méthylène de concentration 300 mg/L. Par la suite, le mélange est agité pendant quatre heures, puis filtré en utilisant un papier filtre de cellulose de porosité 0,45 μm . La concentration résiduelle en bleu de méthylène est déterminée en utilisant le spectrophotomètre de marque SECOMAM disponible au Laboratoire de Chimie Organique Appliquée de la Faculté des Sciences Semlalia de Marrakech à la longueur d'onde de 660 nm. L'indice de Bleu de méthylène (mg/g) est calculé en utilisant l'équation ci-dessous :

$$Q_{BM} = \frac{C_0 - C_r}{m} \times V \quad (25)$$

C_0 et C_r sont respectivement les concentrations initiale et résiduelle du bleu de méthylène ; m (g) est la masse du charbon ; V (mL) le volume de la solution

II.5.3- Rendement en Charbon Actif

Le rendement massique représente le rapport de la masse du charbon actif obtenu par la masse initiale du précurseur. Toutes les masses ont été mesurées à l'aide d'une balance de grande précision (+ ou - 0.0001 g). Le rendement (Rdt) en charbon actif est obtenu en appliquant la formule suivante (Tugce et al, 2014) :

$$\text{Rdt (\%)} = \frac{m_{\text{d c}} - m_{\text{d p é s i}}}{m_{\text{i i}}} \times 100 \quad (26)$$

II.6- TEST D'ACTIVITE BACTERICIDE DU CHARBON ACTIF

Les souches bactériennes d'*E.Coli* ATCC25922 testées sont issues de la collection de souche de l'Université de Bologne en Italie disponible au Laboratoire de Microbiologie de l'université de Yaoundé I où nous avons effectué tous les tests.

Dans le cadre de l'évaluation des capacités d'élimination des microorganismes par le charbon actif, des masses de charbon actif modifié (charbon-Ag) obtenu après optimisation et non modifier (charbon témoin) ou charbon initiale (CA) ont été pesées puis stérilisées, ensuite celles-ci ont été mélangées à de l'eau contenant une charge de l'ordre de 10^6 UFC/mL d'*Escherichia Coli*, dans des erlenmeyers de 100 ml, pour un volume de 20 mL. Les mélanges charbon actif et eau contenant les microorganismes ont été réalisés de manière à obtenir des concentrations en charbon de 500, 1000, et 1500 ppm. Les échantillons ainsi préparés ont été porté à un agitateur va et vient à une vitesse de 140 tr/min ceci pendant une durée allant de 0 à 5 heures de temps. La détermination de la charge microbienne adsorbée s'est faite en réalisant des dilutions décimales de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-6} des échantillons après agitation, puis 0.1ml des trois dernières dilutions ont été ensemencé en surface sur gélose nutritive. Puis incubé à 37°C pendant 24 h.

L'évaluation de la charge microbienne adsorbé s'est faite en comptant le nombre de colonie obtenues sur les boîtes de pétri, partant sur la base qu'une colonie est issu d'une cellule microbienne. Le nombre de colonie obtenue a été multiplié par le facteur de dilution puis divisé par le volume ensemencé pour obtenir la charge microbienne en unité formant colonie par millilitre (UFC/ml). Les données ainsi obtenues ont été transformées et exprimé sous forme de ratio de microorganisme adsorbé en fonction du temps de contact avec le charbon :

$N_0 / N_t = (\text{charge microbienne au temps } t=0 / \text{charge microbienne absorbées au temps } t \text{ d'exposition au charbon actif})$ puis ces données ont été exprimées en logarithme décimale et représenté en fonction du temps suivant l'équation :

$$\text{Log}(N_t/N_0) = f(t). \quad (27)$$

VII. Adsorption de l'atrazine

Le choix de ce polluant est dû au fait qu'il est abondamment utilisé dans le monde dans le secteur agricole en général et particulièrement à l'extrême Nord Cameroun. Par conséquent, il se retrouve fréquemment dans les eaux naturelles et les eaux destinées à la consommation.

L'adsorption de l'atrazine est faite en mode batch. Les solutions de pesticides sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de 20 mg/L. Ainsi, 20 mg de ce composé sont dissous dans 1 L d'eau distillée et placé sur agitation magnétique pendant 24 h en absence de la lumière. Toutes les solutions utilisées sont préparées à partir d'eau distillée à pH 5,5 et à la température du laboratoire (22 °C). Des volumes de 100 mL sont continuellement agités (secoueurs de 250 coups /min) en présence de quantités variables d'adsorbant et d'adsorbat à la concentration initiale ($C_0 = 20 \text{ mg/L}$).

Lorsque le temps de contact (déterminé par des essais cinétiques) est écoulé, les suspensions d'adsorbant sont filtrées sur nitrate de cellulose 0,3 μm , et le filtrat est dosé à la longueur d'onde de 225 nm, pour évaluer la concentration résiduelle (C_r) du pesticide en solution en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible de marque SECOMAM disponible au Laboratoire de Chimie Organique Appliqué de la Faculté des Sciences de l'Université Semailia Marrakech et la quantité adsorbée d'atrazine (Q_{atrazine}) est calculée à partir de la formule ci-dessous :

$$Q_{\text{atrazine}} = \frac{C_0 - C_r}{m} \times V \quad (28)$$

Notons que tous les expériences d'adsorption sont répétées au moins trois fois. Par ailleurs, la conformité entre les données expérimentales et la précision de chaque modèle a été étudié en utilisant des coefficients de corrélation (R^2) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE= Root Mean Square Error) qui a été calculé à partir de la formule suivante :

$$RSME = (1/N \sum_{i=1}^N (Q_{\text{théorique}} - Q_{\text{expérimental}})^2)^{1/2} \quad (29)$$



Figure 25: Spectrophotomètre UV-Visible SECOMAM

De nombreux recherches effectuées sur l'adsorption de l'atrazine ont montré que l'élimination de ce polluant dans les eaux est influencée par les conditions du milieu telle que : la température, le pH, et la force ionique. A cet effet nous avons opté pour l'optimisation de

l'adsorption de l'atrazine en fonction des conditions du milieu. Nous avons donc utilisé le domaine expérimental et le plan d'expériences ci-dessous établi à partir du logiciel NEMROD.

Tableau X: Domaine expérimentale pour l'adsorption de l'atrazine

Facteurs	Unité	Centre	Pas de variation
Température	°C	25,0	10,0
pH		6	3,0
R Atraz/CaCl₂	mg/mol	1,1	0,9

Tableau XI: Plan d'expérience pour l'optimisation de l'adsorption de l'atrazine

N° Exp	Ordre des expériences	Temperature °C	pH	Ratio Atrazine/CaCl₂
1	4	35,0	6,0	1,1
2	6	15,0	6,0	1,1
3	15	30,0	8,6	1,1
4	7	20,0	3,4	1,1
5	14	30,0	3,4	1,1
6	9	20,0	8,6	1,1
7	2	30,0	6,9	1,83
8	3	20,0	5,1	0,37
9	10	30,0	5,1	0,37
10	5	25,0	7,7	0,37
11	8	20,0	6,9	1,83
12	11	25,0	4,3	1,83
13	1	25,0	6,0	1,1
14	12	25,0	6,0	1,1
15	16	25,0	6,0	1,1
16	13	25,0	6,0	1,1
17	17	25,0	6,0	1,1

CHAPITRE III :

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. ANALYSE DES COQUES DE NOIX DE PALME

III.1.1. Analyse immédiate

Le tableau XII regroupe les résultats de l'analyse immédiate des coques de noix de palme (CNP) et des charbons préparés. Il en ressort un grand pourcentage en carbone fixe des coques de noix de palme (CNP) de 21,3% et un faible taux de cendre de 4 % qui font des CNP un bon précurseur pour la préparation des charbons actifs. Par ailleurs, après l'activation, le taux de matières volatiles a grandement diminué, passant de 73,12 % dans les CNP à 5,30 % et 16,50 % pour le charbon actif (CA) et le charbon actif imprégné avec l'argent (CA-Ag) respectivement ce qui s'explique par la perte en matière organique lors du processus de carbonisation. Toutefois, le taux de carbone fixe a grandement augmenté allant de 21,30 % pour les CNP à 91,30 % et 77,52 % respectivement pour CA et CA-Ag. Ce comportement peut être dû à l'élimination de la matière volatile pendant le processus d'activation qui a entraîné la mise en place d'un squelette carboné sur les différents matériaux. Les résultats semblables ont été obtenus par Arami-Niya et al en 2010. L'augmentation du taux de cendre et de la matière volatile dans CA-Ag en comparaison à CA montre que l'imprégnation apporte d'autres éléments dans la matrice carbonée tel que l'argent qui forment des cendres minérales.

Tableau XII: Résultats de l'analyse immédiate sur les CNP, CA, et CA-Ag

Matériaux	Taux d'humidité %	Taux de cendre %	Taux de matière volatile %	Carbone fixe %
CNP	1,58	4	73,12	21,30
CA	0,58	2,82	5,30	91,30
CA-Ag	0,15	5,84	16,50	77,52

III.1.2. Analyse IR des coques de noix de palme

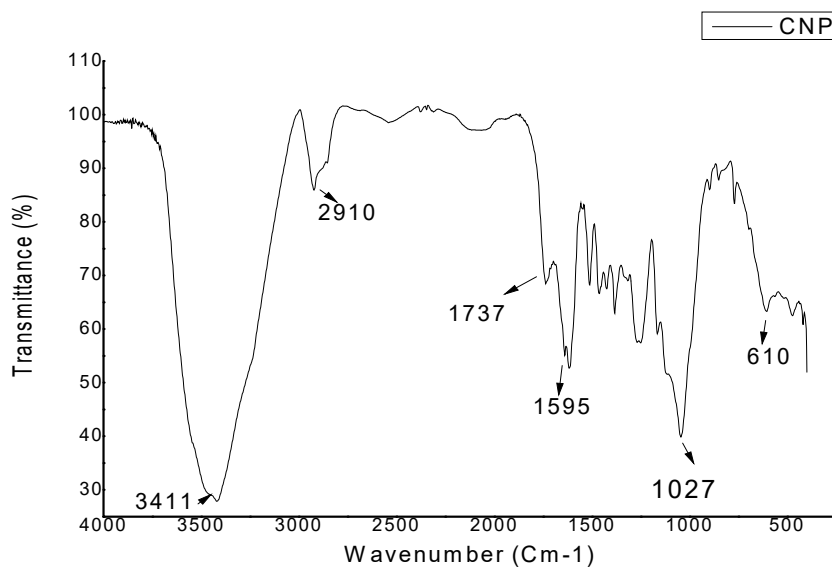


Figure 26: Spectre infrarouge des CNP

Le spectre IRTF des CNP est donné par la Figure 26 ci-dessus. Les fréquences d'absorption et les fonctions de surfaces correspondantes ont été regroupé dans le Tableau XIII.

Tableau XIII : Fréquence d'absorption et groupes fonctionnels des CNP

Echantillon	Fréquences d'absorption (cm ⁻¹)	Fonctions de surfaces
Coque de noix de palme	3411	O-H alcools, phénols
	2910	C-H
	1737	C=O des aldéhydes ou cétones
	1595	C=C du benzène
	1027	C-O des acides carboxyliques

De ces résultats, nous pouvons dire que les CNP sont constituées des groupements phénols, aldéhydes ou cétones, les acides carboxyliques et en majorité des groupements carbonyles à sa surface.

I.3. Analyse DRX des coques de noix de palme

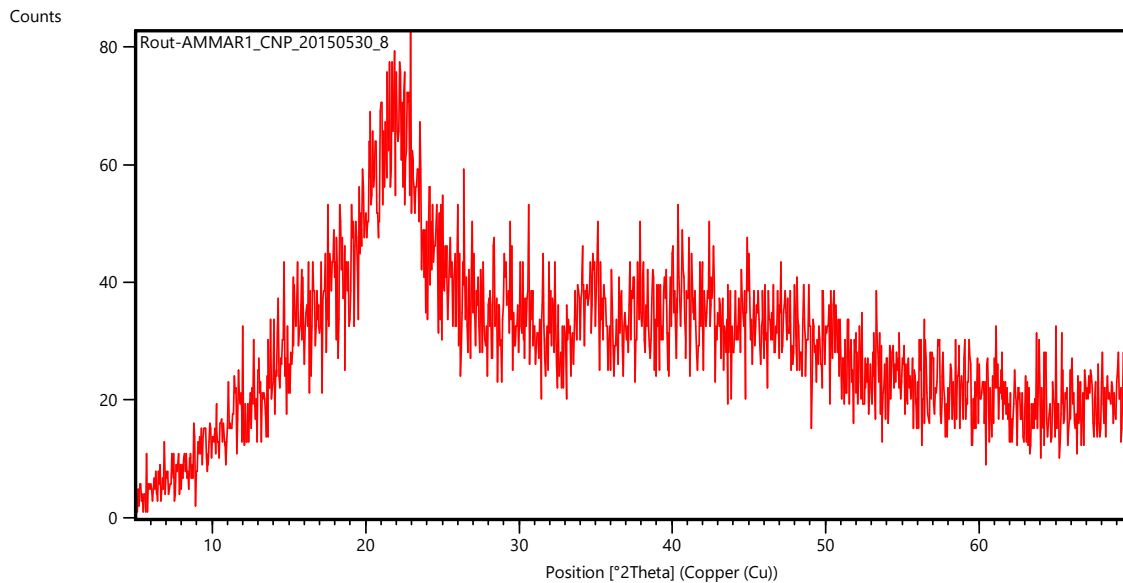


Figure 27 : Spectre DRX des CNP

Le diagramme de diffraction des rayons X des CNP est représenté sur la Figure 27. Ce diffractogramme montre que les CNP sont constitués d'une petite quantité de minéraux ; ce qui explique le taux de cendre obtenu (4%). Certain raie large observée marque une faible cristallinité ou peut être attribué à une structure amorphe du matériau avec certainement une chaîne moléculaire non arrangé (Kriaa et al, 2010). Ceci est en faveur de l'obtention des charbons actifs bien définis (Wimonrat et al, 2011). Cette analyse permet de confirmer que les CNP sont de bon précurseurs pour la préparation des charbons actifs.

III.2. RESULTATS DE PREPARATION DU CHARBON ACTIF

III.2.1- Effet du temps d'activation sur le rendement et le burn-off du charbon actif

Les résultats obtenus sur la Figure 28 montrent que lorsque le temps d'activation croît (1-8 h), le rendement en charbon actif diminue (24-10,30%). Ceci peut être due à la perte de masse en charbon provoquée par la libération d'une grande quantité de matière volatile pendant l'activation (Haimour et Emeish, 2006). Cette perte de masse est attribuée à l'élimination de la partie organique et la mise en place d'un squelette carboné. Dans le même sens, Chafia et al, en 2008 explique ce phénomène par le fait que lors de l'activation physique à la vapeur d'eau, et à des temps de séjours assez long, la réaction endothermique qui se produit entre le carbone et l'eau pour donner le monoxyde de carbone et le dihydrogène ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) est plus favorable et plus rapide permettant l'élimination d'une grande quantité de matières volatiles pour

former un composé stable. Nous remarquons une croissance du burn-off avec l'augmentation du temps d'activation ; ce qui confirme la perte de masse remarqué par la diminution du rendement. Des résultats semblables ont été obtenu par Ndi et al, en 2014 qui ont conclu que l'activation a un grand effet sur le développement de la microporosité et à des burn-off supérieur à 50%, il y'a conversion des micropores en mésopores. Dans la même lancée, Arami-Niya et al, en 2011 ont démontré que l'augmentation du burn-off avec le temps d'activation favorise l'élargissement des micropores.

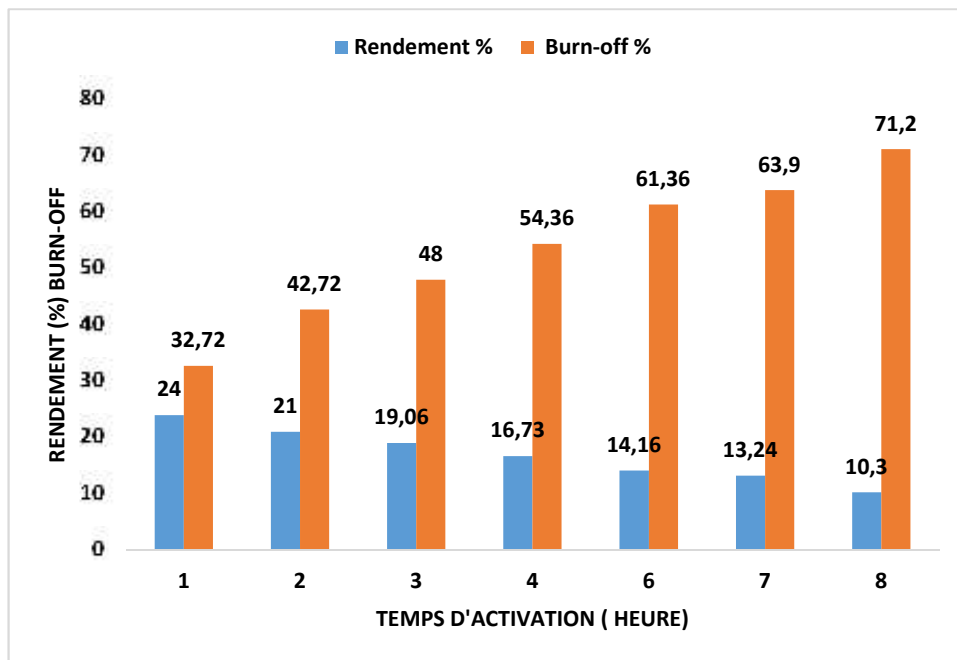


Figure 28 : Effet du temps d'activation sur le rendement de CAP et le Burn-off

III.2.2- Effet du temps d'activation sur l'indice de diode et le bleu de méthylène

La Figure 29 montre l'évolution des indices de bleu de méthylène et de diode en fonction du temps d'activation.

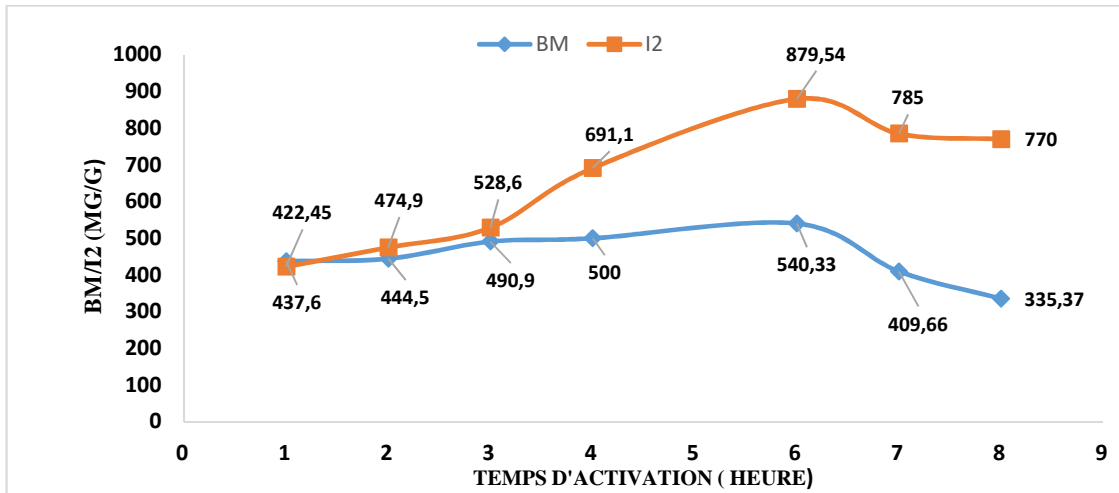


Figure 29 : Effet du temps d'activation sur l'indice de diode (I_2) et l'adsorption du bleu de méthylène (BM)

Il ressort de cette courbe qu'au fur et à mesure que le temps d'activation augmente, l'indice d'iode et l'adsorption du BM croît jusqu'à atteindre un maximum après 6 heures puis décroît. La première étape de croissance des indices de BM et de diode au début du processus s'explique par la formation des micropores et des mesopores qui s'observe par l'augmentation des capacités d'adsorption jusqu'aux valeurs maximales de 540,33mg/g et 879,54 mg/g respectivement pour l'indice de BM et de diode. Ceci nous permet de dire que l'augmentation de la température d'activation entraîne l'élimination de la matière volatile du précurseur tout en favorisant le développement des pores et la création des nouveaux pores. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par Ahmed et Theydan en 2012. Toutefois, Ilay et al en 2014, explique ce phénomène par la formation de plusieurs sites actifs à la surface des charbons. Par ailleurs la seconde étape qui se démarque par la décroissance des deux indices à des temps supérieurs à 6 h est assimilable à la conversion des micropores et mesopores en macropores (Gonzalez et al, 2009), ce qui occasionne la réduction de la quantité d'adsorption des indices de diode et de bleu de méthylène.

Ainsi donc, pour la suite de nos travaux, nous avons travaillé avec le charbon activé pendant 6h, car nous avons obtenu un maximum d'adsorption de diode et de bleu de méthylène.

III.3. RESULTATS SUR L'OPTIMISATION DE L'IMPREGNATION DE AG SUR CA

III.3.1. Résultats sur le criblage des facteurs

Le criblage des facteurs a été faite à partir de la revue de littérature. Car, certains auteurs ont travaillé sur l'imprégnation du charbon actif par l'argent et il en ressort de leurs recherches que les facteurs les plus influents sur le procédé de modification sont : le temps d'imprégnation, la concentration de l'agent chimique d'imprégnation (AgNO_3 pour notre cas) et la température d'imprégnation qui joue aussi un grand rôle pour la cristallisation de l'argent à la surface de l'adsorbant. Mais jusqu'ici, aucune recherche n'a été faite sur l'optimisation de l'imprégnation du charbon par l'argent en utilisant la méthode de Carbonisation hydrothermale.

III.3.2. Optimisation des conditions d'imprégnation de Ag sur CA

Cette étape a été effectuée pour déterminer avec une grande précision les meilleures conditions d'imprégnation du charbon actif avec l'argent par carbonisation hydrothermale afin d'obtenir le charbon antibactérien. De ce fait, la méthodologie des surfaces de réponses du plan de Doehlert basée sur le modèle mathématique ci-dessous a été utilisée :

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{11} X_1 X_1 + b_{22} X_2 X_2 + b_{33} X_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 \quad (30)$$

Où Y est la réponse prédite, b_0 un coefficient constant, b_i coefficient linéaire ; b_{ii} , un coefficient quadratique ; b_{ij} un coefficient d'interaction, X_1 , X_2 et X_3 , les valeurs codées des variables. Les données expérimentales sont analysées par le logiciel NEMROD, pour l'analyse de la régression afin de vérifier la consistance des équations développées et aussi pour évaluer la signification statistique des équations obtenues.

Les réponses étudiées sont l'indice d'iode (Y_1), l'adsorption du bleu de méthylène (Y_2), l'adsorption de l'atrazine (Y_3), la surface spécifique BET (Y_4), le volume des micropores (Y_5) et le volume total des pores (Y_6). Ces réponses permettent d'avoir le maximum d'informations sur l'évolution de la structure poreuse du matériau, la capacité du matériau à adsorber les petites, grosses molécules, et aussi les colorants d'une part, les pesticides d'une autre, en fonction des facteurs choisis.

Tableau XIV : Matrice d'optimisation, conditions opératoires et réponses expérimentales correspondante

exp	Matrice d'optimisation			Conditions opératoires			Reponses experimental					
	X ₁	X ₂	X ₃	U ₁ (mol/L)	U ₂ (°C)	U ₃ (h)	Y ₁ (mg/g)	Y ₂ (mg/g)	Y ₃ (mg/g)	Y ₄ (m ² /g)	Y ₅	Y ₆ (cm ³ /g)
1	1,0000	0,0000	0,0000	0,100	240	2,5	709,80	249,23	344,83	684,81	0,37	0,67
2	1,0000	0,0000	0,0000	0,050	240	2,5	701,76	246,42	357,14	683,19	0,38	0,68
3	0,5000	0,8660	0,0000	0,087	292	2,5	701,58	226,00	294,12	670,19	0,38	0,63
4	-0,5000	-0,8660	0,0000	0,063	188	2,5	684,29	205,71	344,83	711,50	0,27	0,58
5	0,5000	-0,8660	0,0000	0,087	188	2,5	696,87	196,00	333,33	711,58	0,27	0,57
6	-0,5000	0,8660	0,0000	0,063	292	2,5	701,99	230,00	285,71	672,88	0,33	0,64
7	0,5000	0,2887	0,8165	0,087	257	3,7	651,68	273,30	277,80	646,50	0,43	0,69
8	-0,5000	-0,2887	-0,8165	0,063	223	1,3	640,41	175,00	384,62	592,03	0,22	0,53
9	0,5000	-0,2887	-0,8165	0,087	223	1,3	637,64	200,00	333,30	610,08	0,27	0,58
10	0,0000	0,5774	-0,8165	0,075	275	1,3	736,38	225,36	370,40	688,80	0,32	0,63
11	-0,5000	0,2887	0,8165	0,063	257	3,7	652,47	296,00	270,00	662,94	0,48	0,76
12	0,0000	-0,5774	0,8165	0,075	205	3,7	709,00	278,52	333,00	712,07	0,46	0,73
13	0,0000	0,0000	0,0000	0,075	240	2,5	716,00	248,15	294,11	692,60	0,38	0,67
14	0,0000	0,0000	0,0000	0,075	240	2,5	724,50	246,00	294,12	692,60	0,36	0,67
15	0,0000	0,0000	0,0000	0,075	240	2,5	721,59	240,00	297,00	693,00	0,38	0,66
16	0,0000	0,0000	0,0000	0,075	240	2,5	720,16	248,07	303,03	692,00	0,39	0,67
17	0,0000	0,0000	0,0000	0,075	240	2,5	701,62	253,20	299,00	692,60	0,38	0,67

En effet, les modèles ont été validés en utilisant l'analyse des variances (ANOVA). De plus, les coefficients de corrélation expérimentales (R^2) et les coefficients de corrélation prédite (R^2_{pred}) ont été employé comme mesure de proportion de toute la variabilité observé ou décrite par le modèle.

Tableau XV: Valeurs des coefficients de corrélation des réponses

	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆
R^2_{exp}	0,962	0,986	0,984	0,981	0,985	0,987
R^2_{pred}	0,913	0,969	0,964	1,000	1,000	1,000

III.3.3. Analyses générales des variances pour toutes les réponses

Le Tableau XVI nous donne les valeurs de la variance pour toutes les réponses.

Tableau XVI: Analyse de la variance pour toutes les réponses

Estimation et statistiques des coefficients : réponse Y₁ : indice de diode

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b ₀	716,774		4,044	177,23	< 0,01 ***
b ₁	3,086	1,00	4,522	0,68	52,2
b ₂	10,688	1,00	4,522	2,36	4,88 *
b ₃	-0,261	1,00	4,522	-0,06	95,4
b ₁₁	-10,994	1,09	7,566	-1,45	18,8
b ₂₂	-23,792	1,09	7,567	-3,14	1,61 *
b ₃₃	-59,568	1,06	7,102	-8,39	0,0114 ***
b ₁₂	-7,500	1,11	10,443	-0,72	50,1
b ₁₃	3,864	1,11	11,675	0,33	74,7
b ₂₃	-113,608	1,11	11,674	-9,73	< 0,01 ***

Estimation et statistiques des coefficients : réponse Y₂ : indice de bleu de méthylène

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b ₀	247,084		2,461	100,41	< 0,01 ***
b ₁	-0,724	1,00	2,751	-0,26	79,5
b ₂	18,104	1,00	2,751	6,58	0,0408 ***
b ₃	50,512	1,00	2,751	18,36	< 0,01 ***
b ₁₁	0,741	1,09	4,604	0,16	87,1
b ₂₂	-43,792	1,09	4,604	-9,51	< 0,01 ***
b ₃₃	2,184	1,06	4,321	0,51	63,2
b ₁₂	3,297	1,11	6,354	0,52	62,4
b ₁₃	-30,376	1,11	7,104	-4,28	0,385 **
b ₂₃	-38,180	1,11	7,103	-5,38	0,119 **

Estimation et statistiques des coefficients : réponse Y₃ : Capacité d'adsorption de l'atrazine

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b ₀	297,452		2,884	103,14	< 0,01 ***
b ₁	-8,904	1,00	3,224	-2,76	2,74 *
b ₂	-28,168	1,00	3,224	-8,74	< 0,01 ***
b ₃	-42,360	1,00	3,224	-13,14	< 0,01 ***
b ₁₁	53,533	1,09	5,395	9,92	< 0,01 ***
b ₂₂	4,883	1,09	5,396	0,91	39,9
b ₃₃	31,497	1,06	5,064	6,22	0,0550 ***
b ₁₂	11,495	1,11	7,447	1,54	16,4
b ₁₃	32,139	1,11	8,325	3,86	0,633 **
b ₂₃	-67,073	1,11	8,325	-8,06	0,0141 ***

Estimation et statistique des coefficients : réponse Y₄ : Surface spécifique

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b ₀	692,60		3,26	212,28	< 0,01 ***
b ₁	0,81	1,17	4,08	0,20	84,2
b ₂	17,65	1,06	3,80	4,65	0,382 **
b ₃	26,64	1,37	4,71	5,66	0,157 **
b ₁₁	-8,60	1,09	6,10	-1,41	20,7
b ₂₂	-45,60	1,07	6,10	-7,47	0,0446 ***
b ₃₃	-47,22	1,32	6,79	-6,95	0,0615 ***
b ₁₂	-4,04	1,08	8,42	-0,48	65,1
b ₁₃	-19,70	1,55	12,98	-1,52	17,8
b ₂₃	-115,78	1,32	10,74	-10,78	< 0,01 ***

Estimation et statistique des coefficients : réponse Y₅ : Volume des micropores

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b ₀	0,378		0,006	62,46	< 0,01 ***
b ₁	-0,003	1,17	0,008	-0,41	69,4
b ₂	0,034	1,06	0,007	4,87	0,310 **
b ₃	0,115	1,37	0,009	13,20	< 0,01 ***
b ₁₁	-0,003	1,09	0,011	-0,26	79,4
b ₂₂	-0,103	1,07	0,011	-9,10	0,0190 ***
b ₃₃	0,006	1,32	0,013	0,46	66,5
b ₁₂	-0,000	1,08	0,016	-0,00	100,0
b ₁₃	-0,064	1,55	0,024	-2,67	3,64 *
b ₂₃	-0,101	1,32	0,020	-5,06	0,261 **

Estimation et statistique des coefficients : réponse Y₆ : Volume total des pores

Nom	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
b ₀	0,674		0,005	140,67	< 0,01 ***
b ₁	-0,003	1,17	0,006	-0,52	62,4
b ₂	0,034	1,06	0,006	6,15	0,107 **
b ₃	0,091	1,37	0,007	13,13	< 0,01 ***
b ₁₁	0,001	1,09	0,009	0,11	91,1
b ₂₂	-0,089	1,07	0,009	-9,93	0,0132 ***
b ₃₃	-0,008	1,32	0,010	-0,78	47,1
b ₁₂	0,006	1,08	0,012	0,47	65,9
b ₁₃	-0,072	1,55	0,019	-3,80	0,919 **
b ₂₃	-0,087	1,32	0,016	-5,49	0,179 **

De cette analyse, il ressort que le coefficient de la température d'imprégnation ($b_2=10,688$), de la concentration de $[AgNO_3]$ ($b_1=3,086$) et du temps d'imprégnation ($b_3=-0,261$) n'ont pas un effet très significatif sur l'adsorption du diiode (Y_1). Par ailleurs, les termes quadratiques du temps d'imprégnation ($b_{33}=-59,568$) et d'interaction de la température-temps d'imprégnation ($b_{23}=-113,608$) ont un effet significatif sur l'indice de diiode. Pour le bleu de méthylène (Y_2), seuls les coefficients de la température d'imprégnation ($b_2=18,104$), du temps d'imprégnation ($b_3=50,512$) et du terme quadratique de la température d'imprégnation ($b_{22}=-43,792$) ont des effets significatifs sur Y_2 . Par contre, le coefficient du temps d'imprégnation impose un plus grand effet. Toutefois, Les coefficients de la température ($b_2=-28,168$), du temps d'imprégnation ($b_3=-42,360$), les termes quadratiques de la concentration du nitrate d'argent ($b_{11}=53,533$), du temps d'imprégnation ($b_{33}=31497$) et l'interaction température-temps d'imprégnation ont des effets significatifs sur l'adsorption de l'atrazine (Y_3). De plus, l'analyse du Tableau XVI, nous montre que les termes quadratiques de la température d'imprégnation ($b_{22}=-45,67$) et du temps d'imprégnation ($b_{33}=-47,22$) d'une part et d'interaction température-temps d'imprégnation ont une grande influence sur la surface spécifique (Y_4) du matériau. Concernant le volume des micropores (Y_5) et le volume total des pores (Y_6), les coefficients du temps d'imprégnation ($b_3=0,115$ et $b_3=0,091$ respectivement) et les termes quadratiques de la température ($b_{22}=-0,103$ et $b_{22}=-0,089$ respectivement) ont des effets significatifs sur ces deux réponses.

III.3.4. Adsorption du diiode par CA-Ag (Y_1)

L'adsorption du diiode peut être décrit par le modèle suivant :

$$Y_1 = 716,774 + 3,086X_1 + 10,688X_2 - 0,261X_3 - 10,994X_1^2 - 23,792X_2^2 - 59,568X_3^2 - 7,5X_1X_2 + 3,864X_1X_3 - 113,608X_2X_3 \quad (31)$$

Conventionnellement, un signe positif devant un coefficient indique un effet synergique, alors qu'un signe négatif indique un effet antagoniste (Tan et al, 2008). Comme précisé plus haut, la qualité du modèle développé peut être évalué à partir du coefficient de corrélation. De ce fait, pour cette réponse, on a $R^2=0,962$ qui est proche de $R^2_{pred}=0,913$ qui sont tous les deux proches de l'unité indiquant ainsi une bonne corrélation entre valeurs expérimentales et valeurs prédites par le modèle. Ceci veut dire que 96,2% de la variation totale de l'indice de diiode sont dues aux valeurs expérimentales analysées.

Les résultats obtenus dans le Tableau XIV, montrent que l'adsorption de I_2 (Y_1) varie entre 637,64 et 736,38 mg/g. L'analyse des variance (Tableau XVI) nous a montré que la concentration de $AgNO_3$ n'a pas un effet significatif sur la capacité d'adsorption du diiode ce qui permet de dire que l'imprégnation du charbon par l'argent nitrate ne change pas de façon significative les propriétés du charbon actif en terme de morphologie (Tran et al, 2011). Toutefois, la Figure 30 donne les représentations en deux et trois dimensions des surfaces de réponses construites pour montrer les variables les plus influentes sur l'adsorption du diiode (Y_1).

L'analyse des courbes de la Figure 30 révèle que l'adsorption de I_2 sur CA-Ag croît à de faible température ($180^\circ C$) lorsque le temps d'imprégnation augmente ; ceci s'explique par le développement des micropores à la surface du charbon. Par contre, il décroît de 730 à 620 mg/g lorsque la température d'imprégnation augmente de $180^\circ C$ à $300^\circ C$ et à des temps d'imprégnation élevé (4h). Ceci s'explique par la réduction des sites actifs d'adsorption sous l'effet de la dévolatilisation et de l'élimination des hétéroatomes lors de la pyrolyse (Shuting et al, 2003).

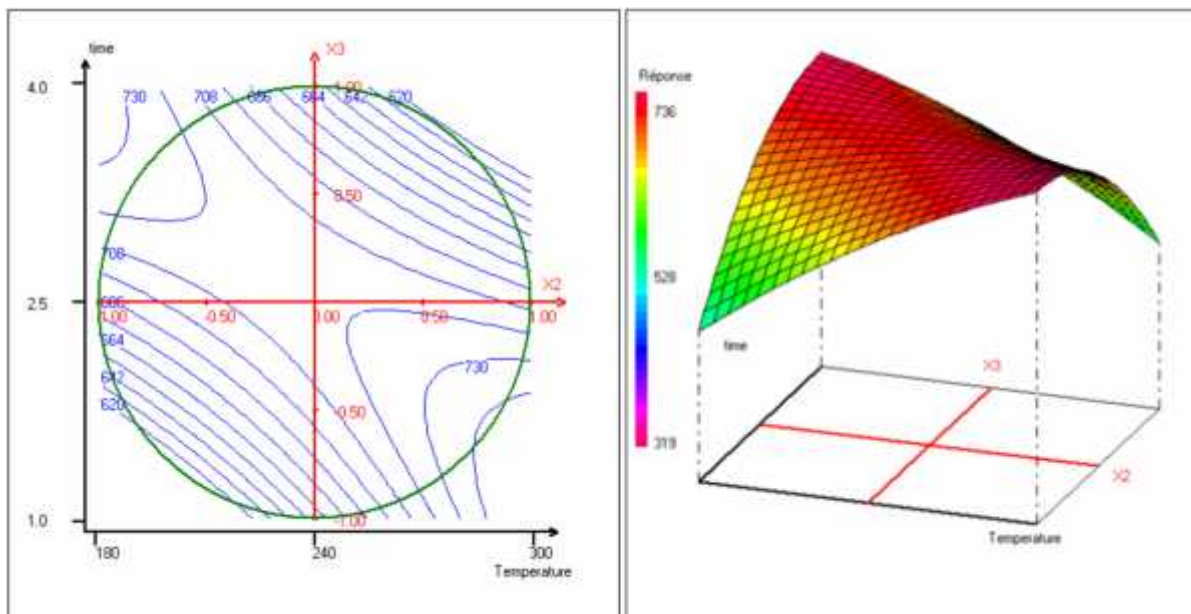


Figure 30 : Variation de la réponse de I_2 dans le plan Température-Temps d'imprégnation

III.3.5. Adsorption du bleu de méthylène (Y_2)

Comme montré dans le Tableau XIV, les essais de BM ont donné une capacité d'adsorption élevé pour presque tous les échantillons du CA-Ag. Pour les différents échantillons, la capacité d'adsorption varie de 175 à 296 mg/g. Sur les 17 échantillons préparés, 16 échantillons

de CA-Ag ont des capacités d'adsorption en BM supérieure à 180 mg/g qui est la valeur recommandée par AWWA (American Water Works Association) pour le traitement d'une eau potable (Ennaciri et al, 2014). L'adsorption du BM (Y_2) peut être décrit par l'équation suivante :

$$Y_2 = 247,084 - 0,724X_1 + 18,104X_2 + 50,512X_3 + 0,741X_1^2 - 43,792X_2^2 + 2,184X_3^2 + 3,297X_1X_2 - 30,376X_1X_3 - 38,180X_2X_3 \quad (32)$$

La corrélation entre la réponse théorique et expérimentale calculée par le modèle est satisfaisante ($R^2= 0,986$ et $R^2_{\text{pred}}= 0,969$). La figure 31 montre qu'à de basse température, l'adsorption du bleu de méthylène croît lorsque le temps d'imprégnation augmente, ce qui est due à l'élargissement des pores et au développement de la mésoporosité à la surface du CA. Cependant, lorsque le temps d'imprégnation est élevé, l'adsorption du BM décroît avec l'augmentation de la température d'imprégnation. Ceci montre que l'augmentation de la température cause la diminution du volume poreux et la conversion des mésopores en macropores d'où la réduction de l'adsorption du BM. De plus, lorsque la température d'imprégnation croît, les particules d'argent subissent une cristallisation et une partie de Ag^+ est réduit en Ag^0 (Goscianska et al, 2012). De ce fait, ces particules s'élargissent diminuant ainsi les sites d'adsorption à la surface de CA-Ag d'où la décroissance de l'adsorption de BM (Qingchun et Qingsheng, 2015).

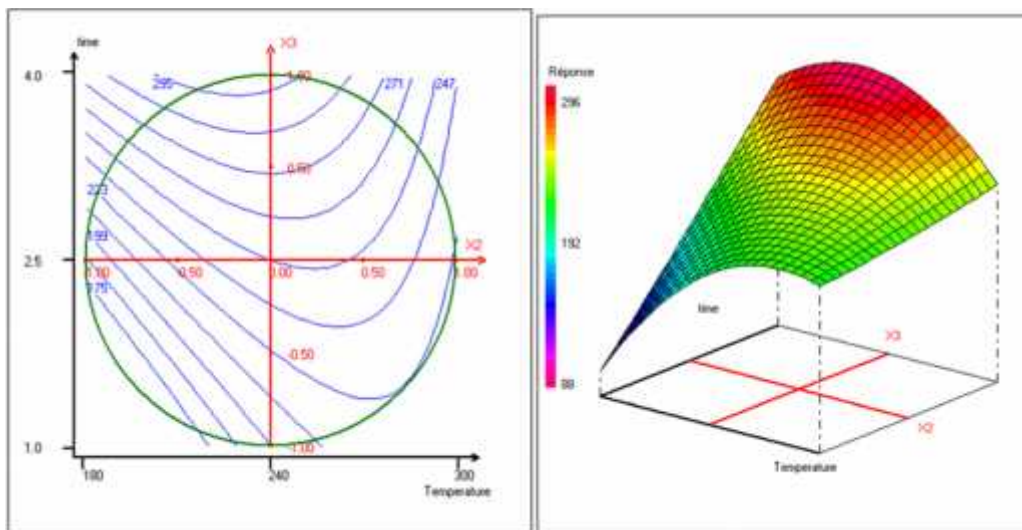


Figure 31: Variation de la réponse du BM dans le plan Température-Temps d'imprégnation

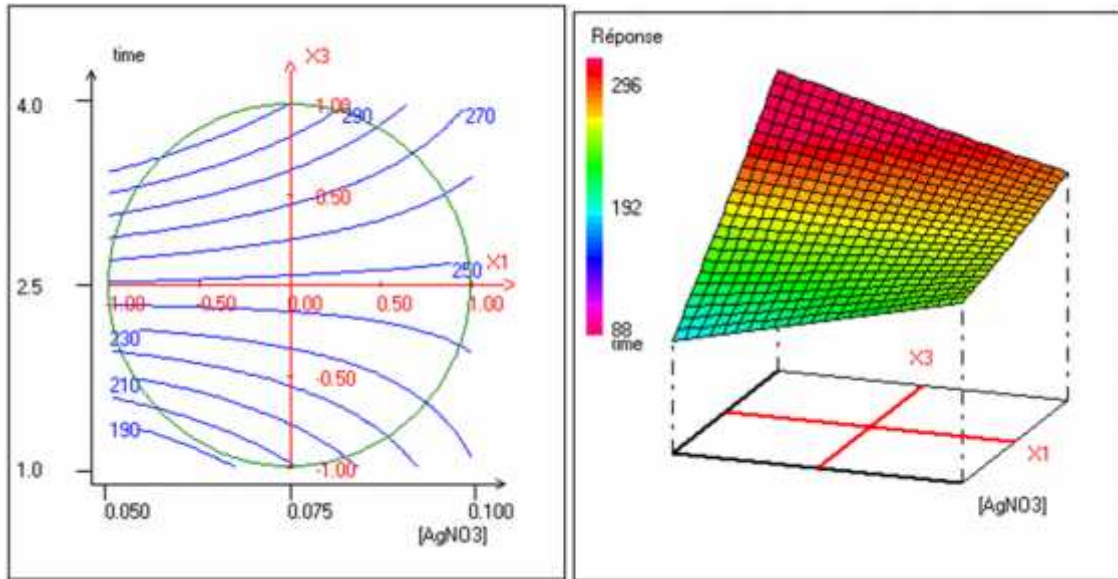


Figure 32 : Variation de la réponse du BM dans le plan Temps-[AgNO₃]

Par ailleurs les courbes de la Figure 32 sont en accord avec l'ANOVA qui montre que la concentration de AgNO₃ a un effet antagoniste sur la réponse Y₂. Il ressort donc de cette figure qu'à des temps d'imprégnation élevé, l'adsorption du bleu de méthylène décroît avec l'augmentation de la concentration de AgNO₃ allant de 0,05-0,1 M. Nous pouvons suggérer qu'à des concentrations de AgNO₃ supérieur à 0,075M, il y'a une grande occupation des sites d'adsorption par les ions Ag⁺, d'où une réduction des sites pouvant accueillir les molécules de BM. De plus, le colorant cationique de BM ne peut avoir une grande affinité pour des surfaces de charbon chargé aussi positivement, d'où la répulsion électrostatique entre Ag⁺ et le colorant cationique de BM en faveur de la réduction de la capacité d'adsorption du BM par le matériau; les observations similaires ont été remarquée par Pelekani and Snoeyink, en 2000. Par contre, à des faibles concentrations de AgNO₃, il y'a augmentation de l'adsorption du BM lorsque le temps d'imprégnation augmente, ceci à cause de la disponibilité des sites d'adsorption à la surface du matériau.

III.3.6. Adsorption de l'atrazine par CA-Ag (Y₃)

Cette réponse a été étudié pour voir la capacité de ce matériau à éliminer les pesticides dans les eaux de consommation en générale et l'atrazine en particulier. Elle est décrite par l'équation suivante :

$$Y_3 = 297,452 - 8,904X_1 - 28,168X_2 - 42,360X_3 + 53,533X_1^2 + 4,883X_2^2 + 31,497X_3^2 + 11,495X_1X_2 + 32,139X_1X_3 - 67,073X_2X_3 \quad (33)$$

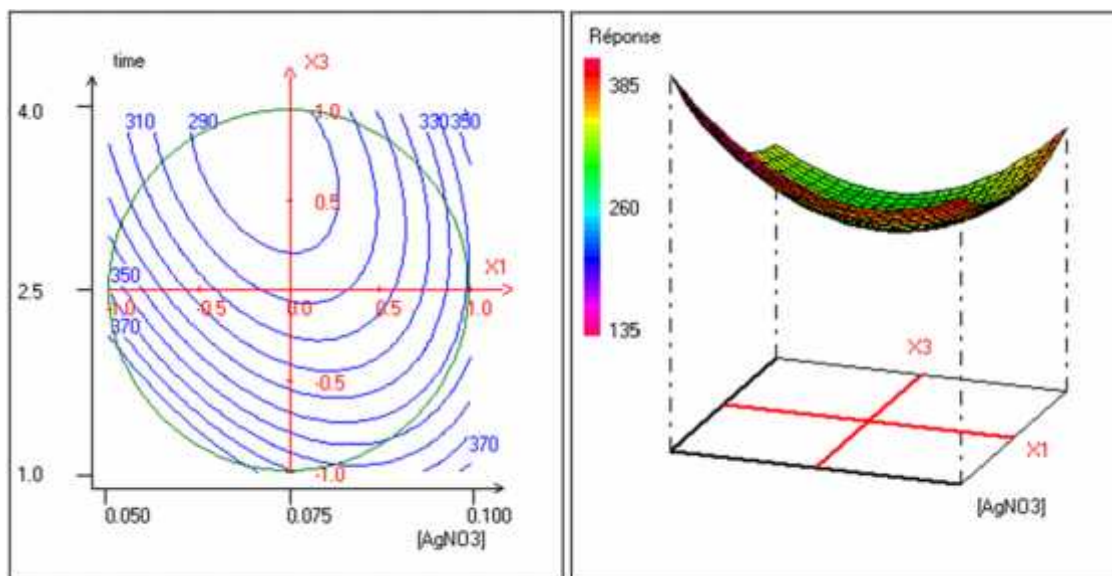


Figure 33: Variation de l'adsorption de l'atrazine dans le plan Temps-[AgNO₃]

Les coefficients de corrélation trouvés sont satisfaisants (0,984 et 0,964 respectivement pour la valeur expérimentale et théorique) puisqu'ils sont proche de l'unité. L'analyse de cette réponse (Y₃) montre qu'au fur et à mesure que la concentration de AgNO₃ croit, l'adsorption de l'atrazine croit aussi à des temps de résidence élevé ; mais ce dernier diminue lorsque le temps de résidence augmente à de faible concentration de AgNO₃. Il est fondé que suite à l'imprégnation acide qu'à subit le CA, il y'aura une grande quantité de groupement oxygéné à la surface du matériau qui forme facilement des liaisons d'hydrogène avec les molécules d'eau empêchant ainsi à l'atrazine d'atteindre les site actifs d'où la réduction de l'adsorption de l'atrazine à de faible concentration de AgNO₃ lorsque le temps d'imprégnation augmente (Guang-Cai et al, 2009 ; Jingyi et al, 2015). Toutefois, l'atrazine existe presque exclusivement sous sa forme neutre (c'est une base faible) donc, il aura beaucoup d'affinité pour la surface du CA chargé positivement suite à l'occupation des sites actifs par les ions Ag⁺ ceci avec l'augmentation de la concentration de AgNO₃ d'où la croissance de l'adsorption de l'atrazine. Des résultats similaires ont été reporté par Grundgeiger et al, en 2015 ; Park et al, en 2014.

La figure 34 montre la variation de la réponse dans le plan temps/température d'imprégnation ; il ressort que l'adsorption de l'atrazine décroît lorsque le temps et la température d'imprégnation croit. Ceci s'explique par le fait que sous l'effet de la température et du temps d'imprégnation, il y'a réduction des ions Ag⁺ en particule Ag⁰ qui s'élargisse progressivement et entraine le blockage des pores empêchant ainsi à l'atrazine le libre accès aux sites d'adsorption (Goscianska et al,2012).

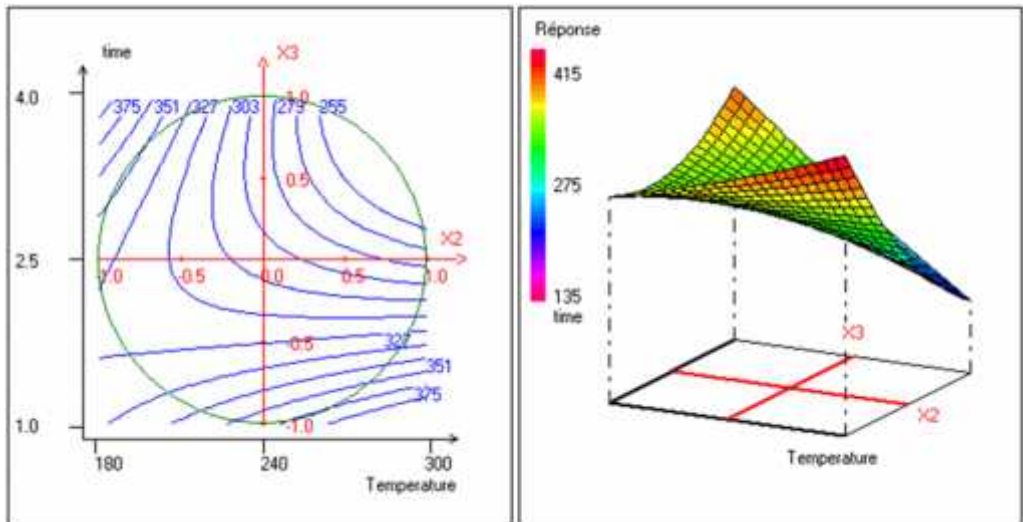


Figure 34: Variation de l'adsorption de l'atrazine dans le plan Température-Temps d'imprégnation

III.3.7. Influence de la surface spécifique (S-BET (Y4))

Les coefficients de corrélation de la réponse S-BET (Y4) trouvé ($R^2= 0,981$ et $R^2_{pred} 0,953$) sont satisfaisante et l'équation polynomiale décrivant le modèle est la suivante :

$$Y_4 = 692,60 + 0,81X_1 + 17,65X_2 + 26,64X_3 - 8,60X_1^2 - 45,60X_2^2 - 47,23X_3^2 - 4,04X_1X_2 - 19,70X_1X_3 - 115,78X_2X_3 \tag{34}$$

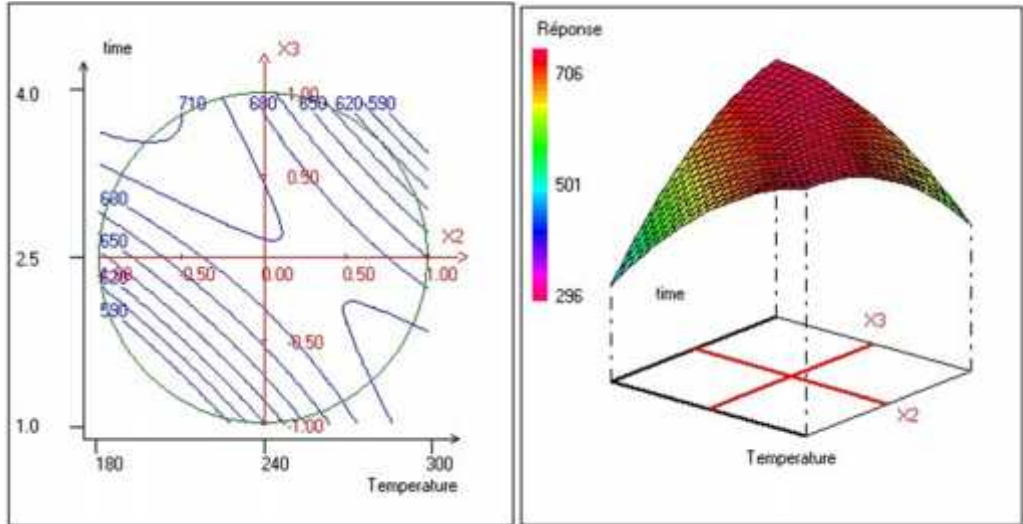


Figure 35: Variation de S-BET dans le plan Température-Temps d'imprégnation

A partir de la figure 35, nous notons qu'au fur et à mesure que la température augmente à des temps de résidence assez long, la réponse Y4 diminue, ce qui est contraire lorsque le temps d'imprégnation augmente et à des faibles températures. La première remarque peut s'expliquer par le fait que lorsque la température croit, il y'a élargissement des particules d'Ag dans les pores

du charbon ou en surface, ce qui bloque ces derniers réduisant par conséquent les sites d'adsorption, donc la surface spécifique. Asma et al, en 2015 explique ce phénomène par le fait qu'à des températures élevées, il y'a fragilisation, voir même dégradation de la structure de CA-Ag d'où la diminution de la réponse. Par ailleurs la croissance de cette réponse lorsque le temps d'imprégnation augmente peut s'expliquer par le développement de la microporosité sous l'effet du temps d'imprégnation. Yang et Lua, 2003 explique ce phénomène par la présence de deux types de pores à la surface du matériau : les micropores et les mésopores.

III.3.8. Influence du volume des micropores (V-Microp (Y₅))

Cette réponse a des meilleures valeurs des coefficients de corrélation ($R^2= 0,985$ et $R^2_{pred}= 0,964$) ce qui indique que la variation totale de réponse est dues aux valeurs expérimentales analysées. Ainsi, Y₅ est décrit par le modèle ci-dessous où nous pouvons remarquer que la concentration d'imprégnation a un effet antagoniste avec la réponse, par contre les deux autres variables (temps et température d'imprégnation) ont des effets synergétiques avec cette dernière.

$$Y_5 = 0,378 - 0,003X_1 + 0,034X_2 + 0,115X_3 - 0,003X_1^2 - 0,103X_2^2 + 0,006X_3^2 - 0,000X_1X_2 - 0,064X_1X_3 - 0,101X_2X_3 \quad (35)$$

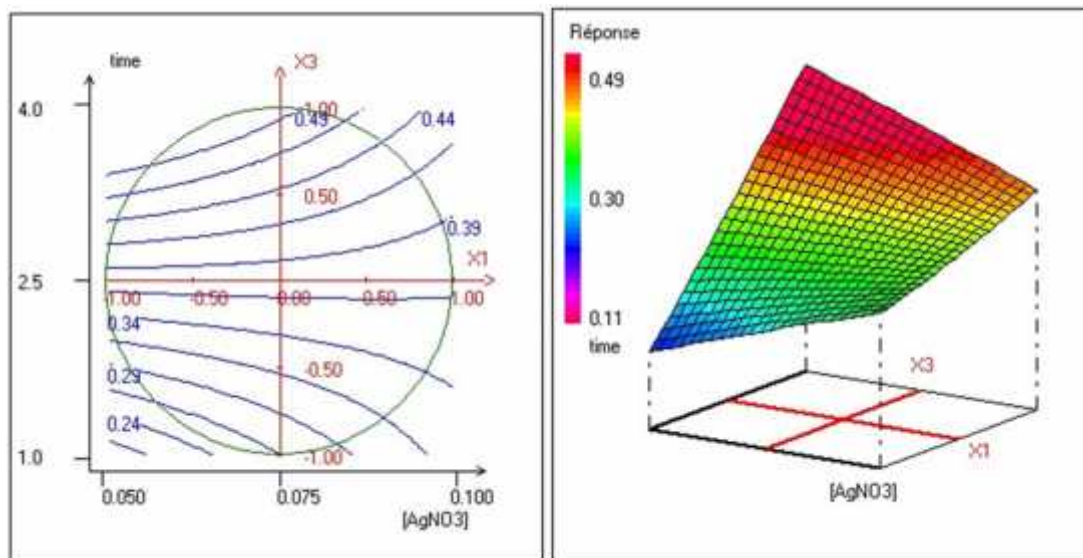


Figure 36 : Variation de la réponse V Microp dans le plan [AgNO₃]-Temps d'imprégnation

La Figure 36 montre que le volume des micropores diminue lorsque la concentration en AgNO₃ augmente ; et augmente avec le temps d'imprégnation (1-4 h). Ce phénomène s'explique par le fait que l'augmentation de [AgNO₃] accroît la quantité de Ag dans les pores du matériau diminuant ainsi le volume de ces derniers durant le processus (Byung-Joo et Soo-Jin, 2008). Par

ailleurs, le volume de micropores diminue aussi avec la température d'imprégnation (Figure 37) ce qui est le résultat de la cristallisation de Ag à l'intérieur des pores qui élargit ces derniers provoquant la diminution de la réponse (Y₅). Ceci est en accord avec les résultats obtenus pour Y₄.

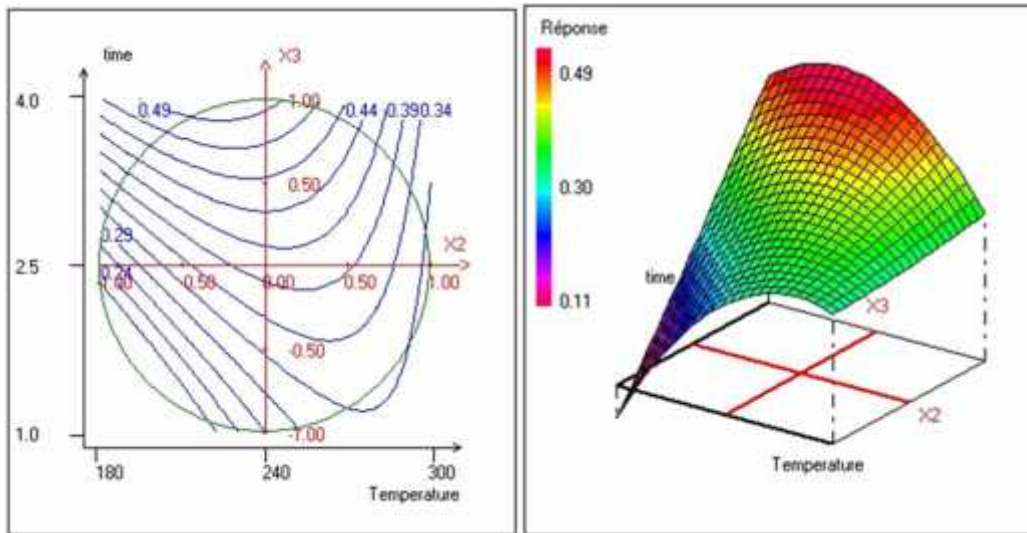


Figure 37 : Variation de la réponse V Microp dans le plan Température-Temps d'imprégnation

III.3.9. Influence du volume total des pores (V tot.por (Y₆))

La réponse est décrite par l'équation suivante :

$$Y_6 = 0,674 - 0,003X_1 + 0,034X_2 + 0,091X_3 - 0,001X_1^2 - 0,089X_2^2 + 0,008X_3^2 - 0,006X_1X_2 - 0,072X_1X_3 - 0,087X_2X_3 \quad (36)$$

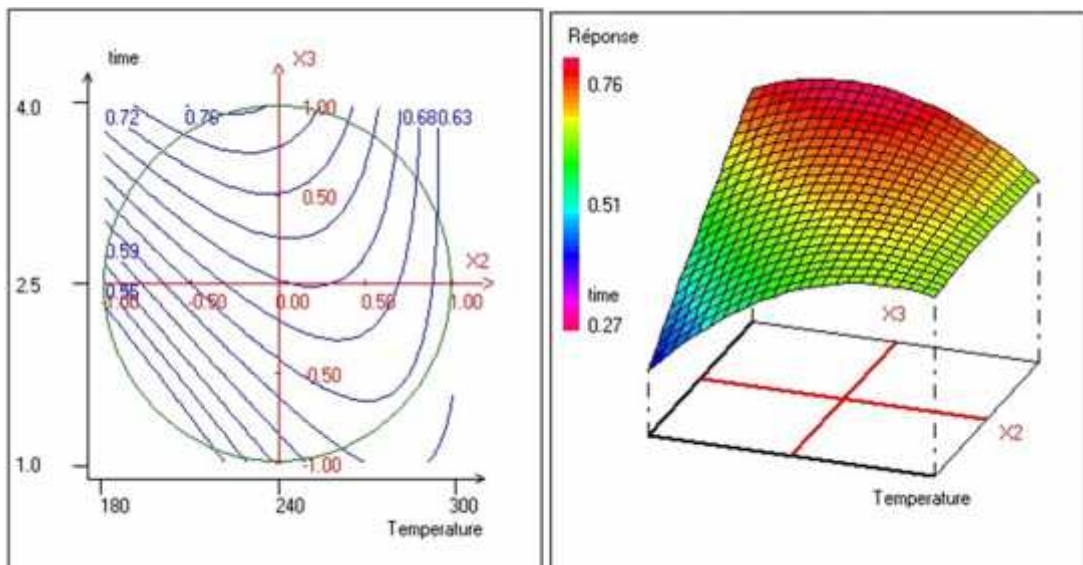


Figure 38 : Variation de la réponse V. Tot. Por dans le plan Température-Temps d'imprégnation

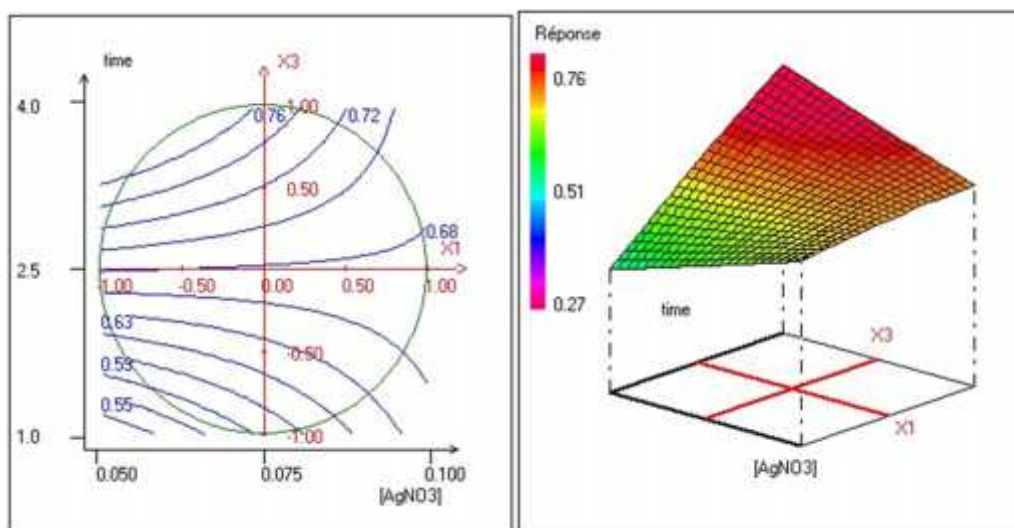


Figure 39: Variation de la réponse V. Tot. Por dans le plan $[AgNO_3]$ -Temps d'imprégnation

L'analyse des courbes ci-dessus nous permet de voir que les variables agissent de la même manière qu'avec la réponse Y_5 , ce qui est en accord avec les résultats obtenus lors de l'ANOVA. Toutefois, nous remarquons que la réponse Y_6 (Volume totale des pores) diminue avec la concentration de $AgNO_3$ et la température d'imprégnation. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Roozbeh et al, 2013.

III.3.10. Optimisation des conditions de préparation de CA-Ag

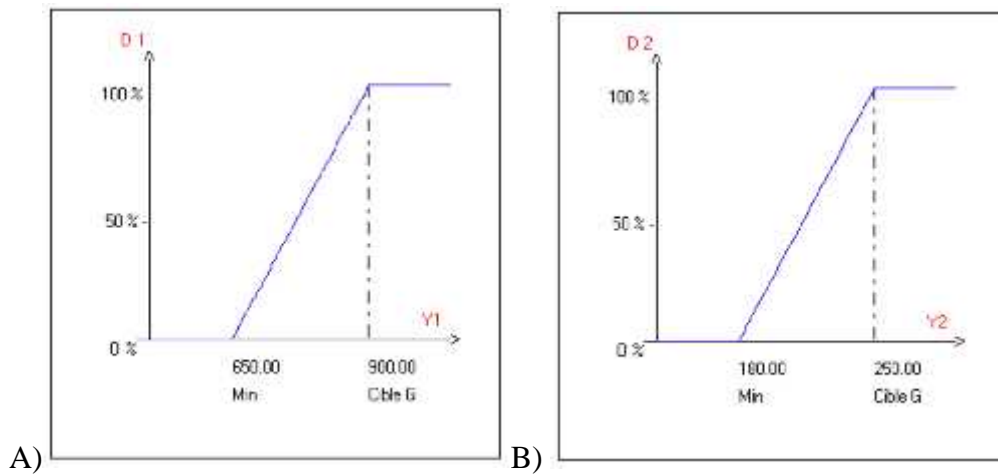
L'objectif majeur de cette étude est de déterminer les conditions optimale d'imprégnation du CA par Ag en utilisant le procédé de carbonisation hydrothermale sans toutefois grandement modifier sa structure poreuse, mais aussi de pouvoir produire un matériau qui puisse éliminer les bactéries, les pesticides, les petites et grosses molécules, pouvant être utilisé dans le traitement de l'eau. A cet effet nous avons trois facteurs : la concentration de $AgNO_3$, le temps d'imprégnation et la température d'imprégnation ; et six réponses : L'indice d'iode, l'adsorption du BM, l'adsorption de l'atrazine, la surface spécifique, le volume des micropores et le volume total des pores. De cette étude, il ressort que parmi les trois facteurs, le temps d'imprégnation et la température d'imprégnation ont un effet très significatif et plus prononcé sur toutes les réponses. Toutefois, il est difficile d'optimiser toutes les réponses dans les mêmes conditions car la région d'intérêt des facteurs est différente. Les valeurs maximales obtenues pour chaque réponse sont différentes les une des autres. Par conséquent, afin de trouver un meilleur compromis pouvant satisfaire toutes les réponses, la fonction de désirabilité a été appliqué en utilisant le logiciel NEMROD. Le Tableau XVII donne les caractéristiques de l'optimum pour CA-Ag.

Tableau XVII: Caractéristique de l'optimum CA-Ag

Réponse	Nom de la réponse	Valeur	di %	Poids	di min %	di max %
Y1	Indice d'iode	708,44	23,38	1	19,49	27,26
Y2	Qmax bleu de méthylène	293,09	100,00	1	100,00	100,00
Y3	Qmax_Atrazine	327,31	99,99	1	82,60	100,00
Y4	Surface spécifique BET	713,0	18,00	1	15,92	20,09
Y5	Volume des Micropores	0,49	22,46	1	19,08	25,84
Y6	Volume Total des pores	0,76	64,31	1	61,63	66,99
	Désirabilité		42,72		38,00	46,01

Où di max %: Degré de satisfaction maximal ; di min %: Degré de satisfaction minimal, di%: Degré de satisfaction

Les fonctions de désirabilité pour chaque réponse sont données par les figures ci-dessous :



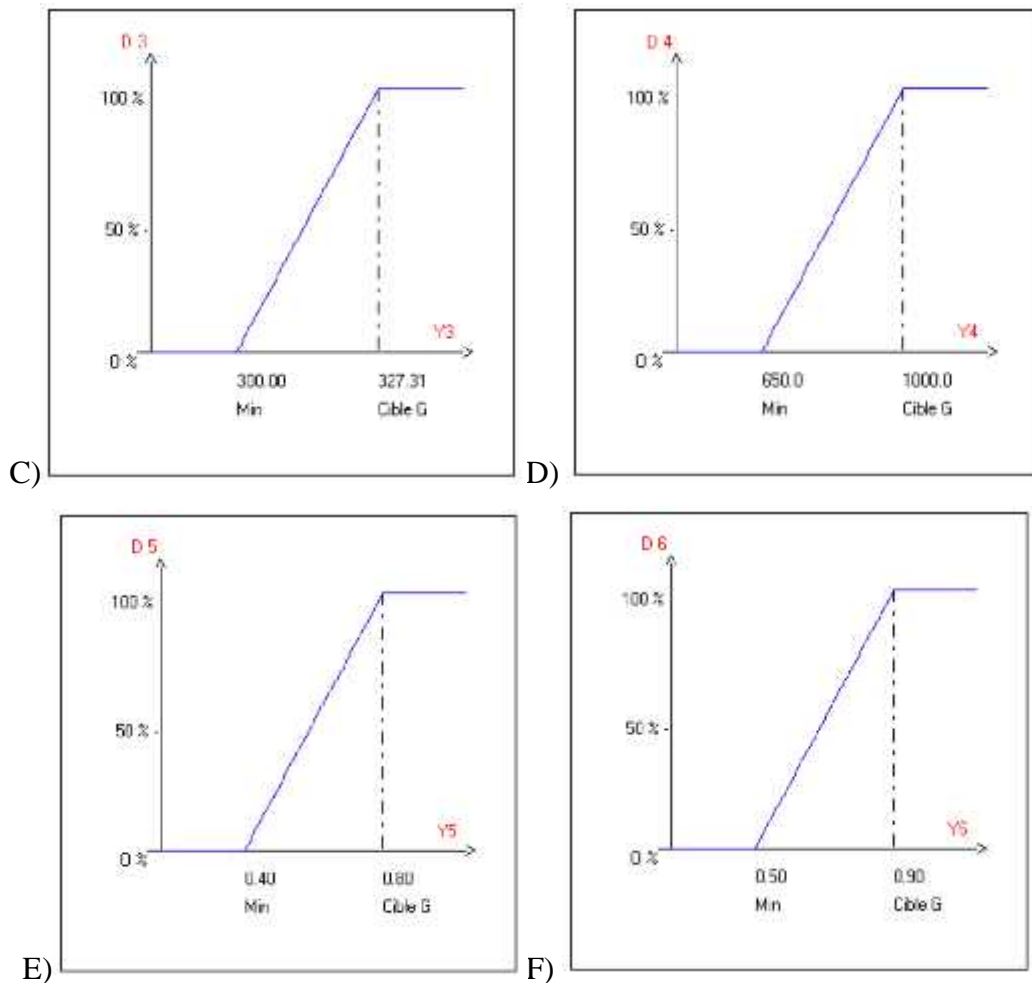


Figure 40 : Fonction de désirabilité de la réponse : A) $I_2 = Y_1$; B) $BM = Y_2$; C) $ATZ = Y_3$; D) $S-BET = Y_4$; E) $V. Microp = Y_5$; F) $V Tot. por = Y_6$.

Le Tableau XVII des caractéristiques de l'optimum révèle que tous les facteurs ont été pris au même poids pour permettre de rechercher le meilleur compromis entre eux. D'après l'ANOVA des différentes réponses faites plus haut, nous avons remarqué que les réponses sont opposées entre elles. D'où les graphes des fonctions de désirabilité des réponses présentent des niveaux de contraintes différentes. Ces valeurs sont de : 650 à 900 mg/g pour Y_1 , 180 à 250 mg/g pour Y_2 , 300 à 327 mg/g pour Y_3 , 650 à 1000 m²/g pour Y_4 , 0,40 à 0,80 cm³/g pour Y_5 , 0,50 à 0,90 cm³/g pour Y_6 . Les valeurs prédites sont de : 708,44 mg/g, 293,09 mg/g, 327,31 mg/g, 713,08 m²/g, 0,49 et 0,76 cm³/g pour CA-Ag, ce qui correspondent à des degrés de satisfaction de 23,38%, 100,00%, 99,99%, 18,00%, 22,46%, 64,31% respectivement pour Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 , Y_6 . Ces contraintes ont été choisies par le logiciel NEMROD pour aboutir à des réponses optimales des charbons actifs préparés. La superposition des courbes d'iso réponses de Y_1 , Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 et Y_6 a permis de repérer les conditions optimales avec le meilleur compromis de désirabilité. La Figure ci-dessous donne la zone d'intérêt désirée.

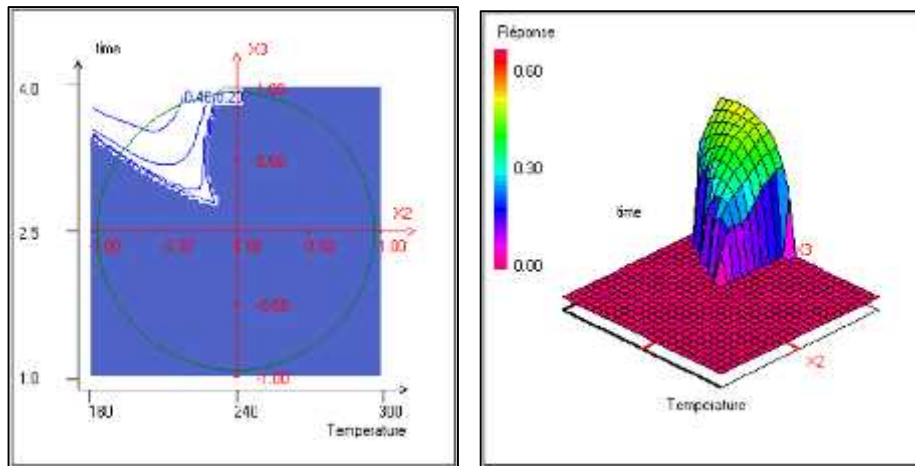


Figure 41: Variation de la désirabilité dans le plan : Température-temps d'imprégnation
facteurs fixes : - $[AgNO_3] = 0,068 \text{ mol/l}$

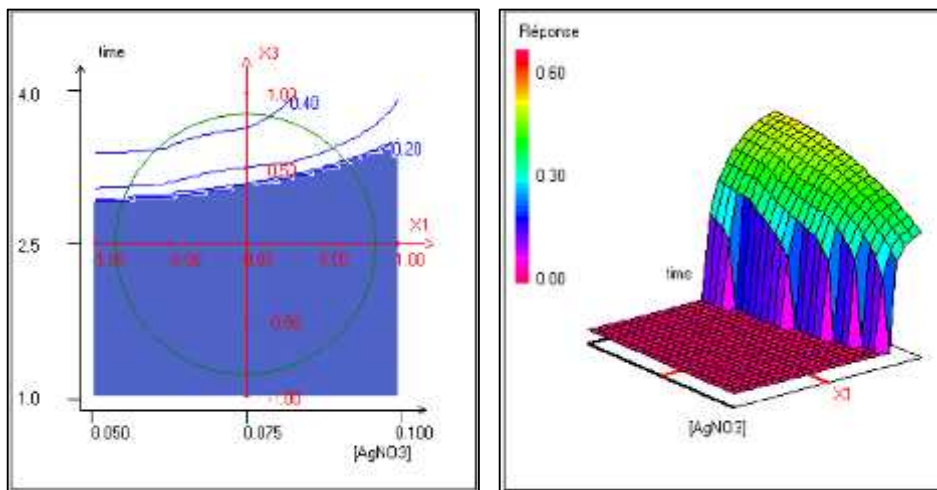


Figure 42: Variation de la désirabilité dans le plan : $[AgNO_3]$ - temps d'imprégnation ; facteurs fixes : - température = 210°C

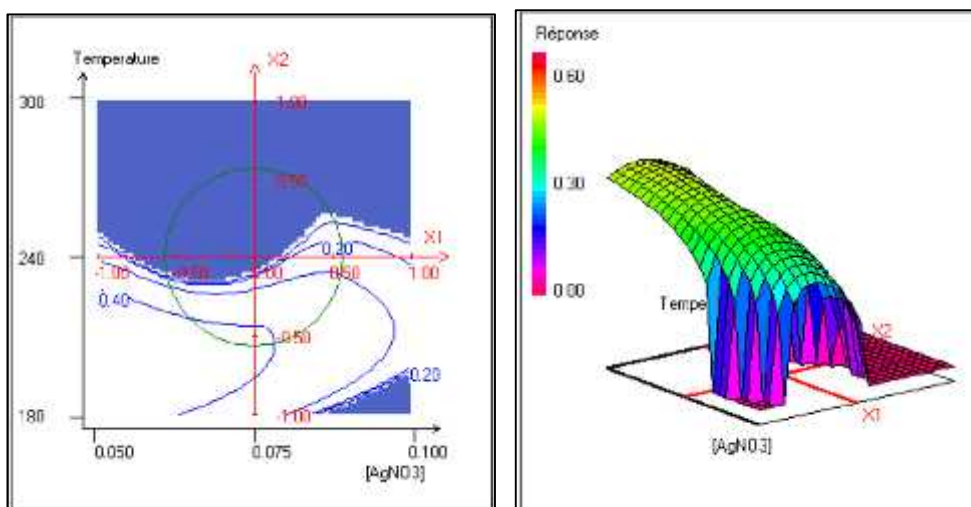


Figure 43: Variation de la désirabilité dans le plan : $[AgNO_3]$ -Température ; facteurs fixes : - temps = 3,7h

De ces différentes courbes, La zone non hachurée représente la zone d'intérêt recherchée. Les conditions d'imprégnation utilisées pour obtenir l'optimum sont représenté dans le Tableau XVIII. En effet ces conditions de préparation nous donnent les réponses suivantes : indice d'iode (Y_1) = 708,44 mg/g, l'adsorption de BM (Y_2) = 293,09 mg/g, l'adsorption de l'atrazine (Y_3) = 327,33 mg/g, la surface spécifique BET (Y_4) = 713,0 mg/g, le volume des micropores (Y_5) = 0,49 cm³/g, Le volume totale des pores (Y_6) = 0,76 cm³/g.

Tableau XVIII: Coordonnées de l'optimum pour CA-Ag

Variable	Valeur	Facteur	Valeur
X1	-0,271544	[AgNO ₃]	0,068
X2	-0,502393	Température	210
X3	0,820893	temps	3,7

III.4. CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS

Le charbon actif en poudre initialement préparé et le composite CA-Ag obtenu avec les conditions optimales d'imprégnation ont été caractérisé par IR-TF, DRX, MEB associé à l'EDX, dosage des fonctions de surface, détermination du pH de charge nulle et détermination de la surface spécifique BET.

III.4.1. Spectre IR-TF des adsorbants

Le spectre IR du CAP, du CA-HNO₃ et du CA-Ag est représenté par la Figure 42 ci-dessous pour voir l'effet de la modification de surface sur nos matériaux.

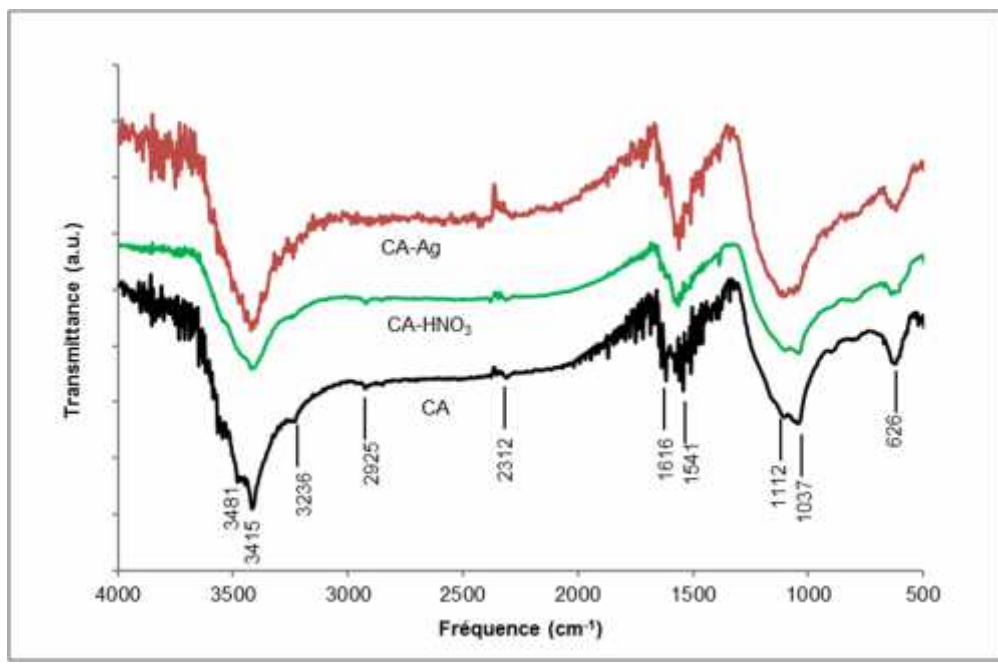


Figure 44 : Spectres IR de CA, CA-HNO₃ et CA-Ag

L'attribution des fréquences d'absorption et les groupements fonctionnels correspondants sont regroupés dans le Tableau XIX ci-dessous :

Tableau XIX: Fréquences de vibration de CA, CA-HNO₃, CA-Ag

Echantillons	Fréquence d'absorption	Groupement fonctionnels
CA	3411,78	O-H des alcools, phénol
	2995	CH ₂ /CH ₃
	1575	C=C aromatique
	1027	C-O-C des éthers ou ester
	629	C-H du cycle benzénique
CA-HNO ₃	3408,60	O-H des phénols
	2995	CH ₂ /CH ₃
	1562,79	C=C aromatique
	1106	C-O-C des éthers
	611,70	C-H
CA-Ag	3451,77	O-H des phénols, ou acides carboxylique
	1654,60	C=O des cétones ou acides carboxylique
	1446,20	C=C aromatique
	992,05	C-OH des éthers
	471	

De ces spectres, nous remarquons qu'après modification acide de CA, l'intensité des pics caractéristiques a augmenté tout en s'élargissant, ce qui s'explique par la déshydratation

progressive du matériau avec la modification de surface et la formation d'un grand nombre de groupements oxygénés à la surface de CA-HNO₃ (Jianghua et al, 2015). De plus, après imprégnation de Ag par HTC, nous remarquons l'augmentation des groupements oxygénés à la surface de CA-Ag entraînant la réduction de Ag⁺ en Ag⁰ formant les liaisons C-O-Ag à la surface du charbon imprégné mais aussi la disparition des groupements CH₂/CH₃. Ces résultats sont en accord avec les travaux effectués par d'autres auteurs à l'instar de Qingchung et al en 2015 ; Sha et al en 2014.

III.4.2. Analyse de diffraction au rayon X (DRX)

La Figure 45 ci-dessous montre la courbe de DRX du CA et du CA-Ag :

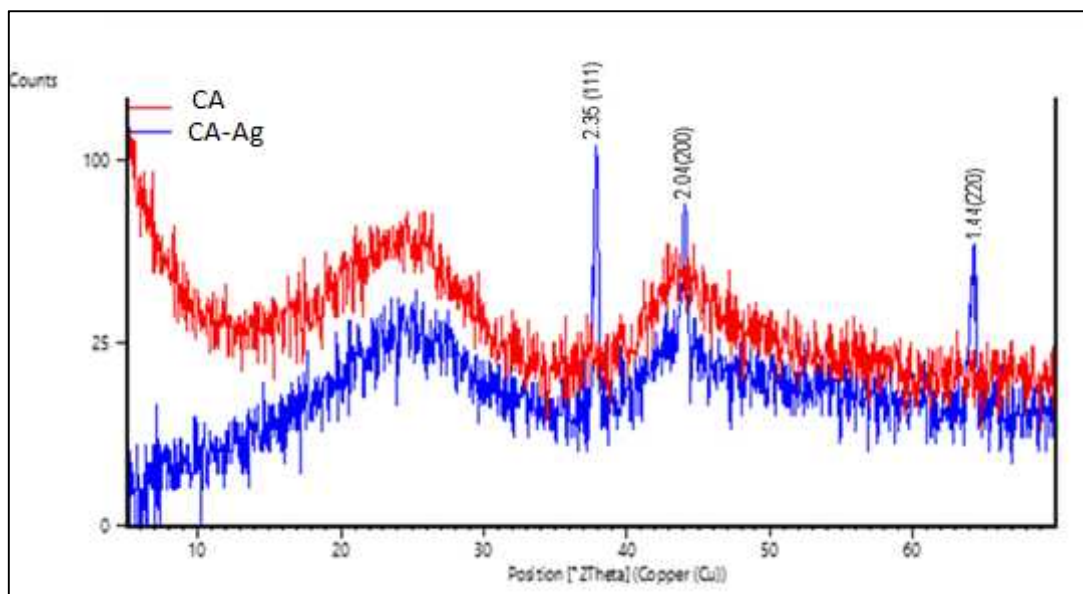


Figure 45: Spectre DRX de CA et CA-Ag

Le spectre DRX de CA et CA-Ag montre deux larges pics à 24,76° et 44,8° caractéristique de la structure amorphe du charbon. Après imprégnation de Ag, on remarque l'apparition de trois nouveaux pics à 38°, 44° et 64° (2θ). Leurs valeurs respectives de distance inter réticulaire d de 2,35 Å, 2,04 Å et 1,44 Å, sont associées à la structure à face centrée de l'argent métallique correspondant respectivement à (111), (200) et (220) qui sont des évidences de la formation du composé CA-Ag (Yang et al, 2013). Ceci est en accord avec la littérature (JCPDS, file N° 4-0783) et ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Johanna et al en 2012.

Par ailleurs, nous avons effectué l'analyse DRX sur les différents échantillons de la matrice expérimentale pour voir l'influence de l'imprégnation sur la cristallisation de l'argent en surface du charbon. Le logiciel Highscore nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- La taille des cristallites diminue avec la quantité d'argent contenu dans le charbon mais augmente avec la température et le temps d'imprégnation dans HTC. Ce qui est en accord avec les travaux réalisés par Zhenzi et al, en 2011.
- A des mêmes temps et températures d'imprégnation, l'intensité des pics croît avec la quantité du métal déposé à la surface des charbons.
- Les 3 pics caractéristiques à 37° ; 44° et 64° confirment la présence de l'argent métallique sur nos matériaux.

III.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) associée à l'EDX

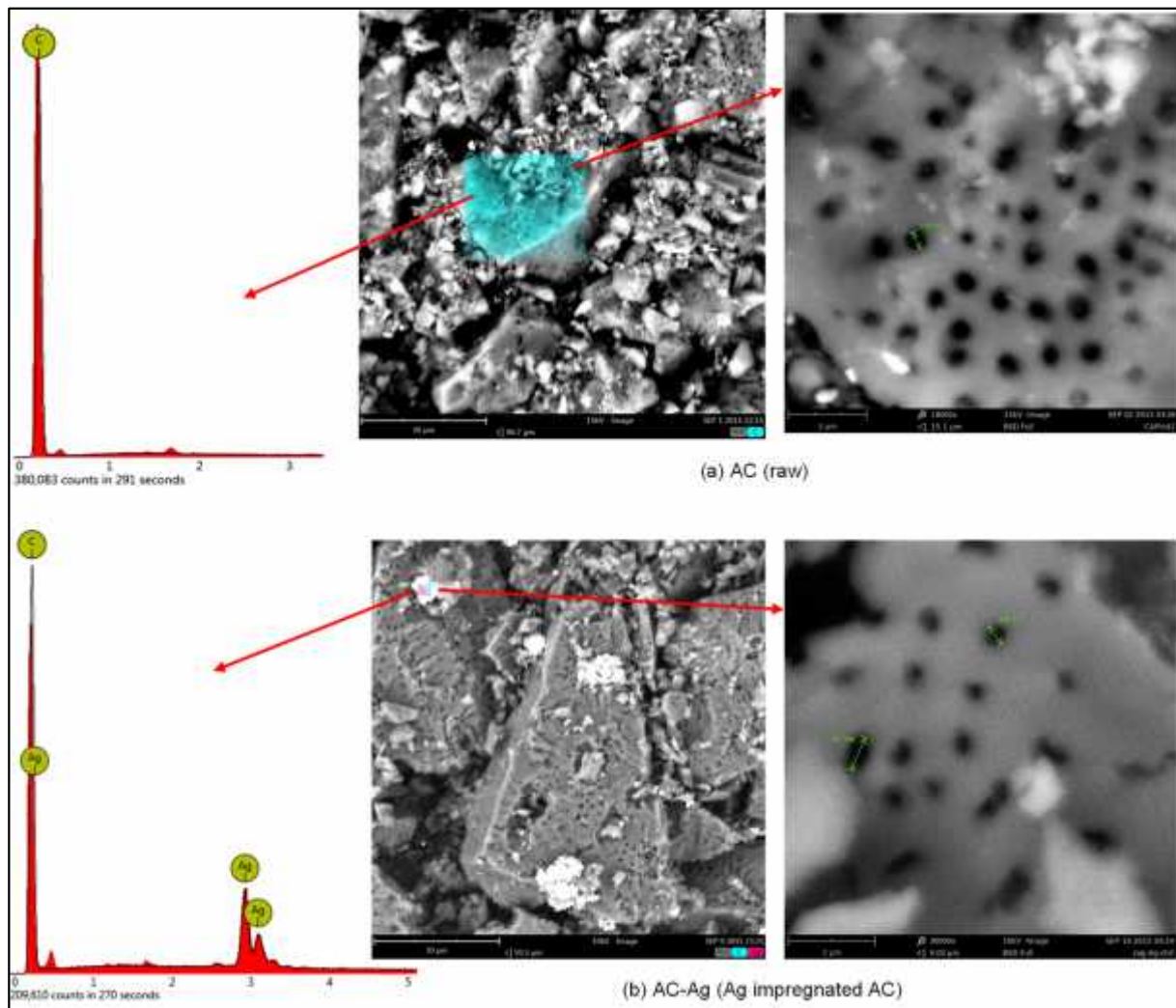


Figure 46 : Analyse MEB/EDX de : a) CA et b) CA-Ag

La figure 46 montre les images MEB et EDX de CA (a) et de CA-Ag (b). Le spectre de l'analyse élémentaire (EDX) de la zone colorée dans chaque image MEB est donné (du côté gauche) ainsi que l'image rapproché de la zone colorée (à droite). De cette figure, il ressort que la surface du CA (figure 46.a) est constituée de pores qui ont sûrement été développés lors de

l'étape d'activation. Ces pores ne sont pas répartis de façon uniforme, ce qui laisse penser à une distribution de pores mixte (micropores et mésopores). Après l'imprégnation avec l'argent (Figure 46.b), l'analyse EDX indique la présence de l'argent sur le matériau, ce qui est en accord avec l'analyse DRX. L'observation rapprochée de la MEB de CA-Ag montre l'obstruction de certains pores en surface ce qui est probablement due à l'occupation de ces derniers par les particules d'argent.

III.4.4. Dosage des fonctions de surface

Les fonctions de surface sur nos trois matériaux ont été déterminées en utilisant la méthode de dosage de Boehm et les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau XX ci-dessous :

Tableau XX: fonctions de surface de CA, CA-HNO₃ et CA-Ag

Adsorbant	Groupes carboxylique (meq/g)	Groupes Lactones (meq/g)	Groupes Phenolique (meq/g)	GroupeTotal d'Acids (meq/g)	GroupesTotal Basiques (meq/g)	pH _{pzc}
AC	0,5	0	0,25	0,75	1	7,9
CA-HNO ₃	0,75	0,25	0,25	1,25	0,5	7,1
CA-Ag	0,75	0,25	0,5	1,5	0,25	6,9

Les résultats obtenus dans ce tableau nous montrent qu'initialement, le CA est constitué des fonctions carboxyliques, phénoliques et en grande quantité des fonctions basiques. Après modification avec l'acide, on remarque une croissance des fonctions carboxyliques, la présence des fonctions lactones en même proportion que les fonctions phénoliques et une moyenne basicité. Par ailleurs le dernier matériau est constitué des fonctions carboxyliques, phénoliques, de lactones et d'une petite quantité des fonctions basiques ce qui est en accord avec le spectre IR trouvé précédemment. En générale, on remarque que le taux d'acidité croit du charbon initial au composite CA-Ag; ceci peut s'expliquer par les différentes modifications subies par CA. A l'inverse pour le taux de basicité ceci peut être due aux différentes modifications acides subies par le matériau.

Ainsi, toutes ces fonctions acides ou basiques constitueront des sites d'adsorption de la surface des adsorbants lors de la purification de l'eau effectuée à la suite de nos travaux.

IV.5. Détermination du pH point zéro de charge nulle

De la figure 47 ci-dessous, il ressort que les valeurs du pH_{PZC} sont de 7,90 ; 7,10 et 6,90 respectivement pour CA ; CA-HNO₃ et CA-Ag. La diminution du pH_{PCN} avec la modification de surface du matériau s'explique par l'augmentation de la teneur en oxygène à la surface du charbon. Ainsi donc, la présence des groupements oxygènes diminuerait la densité électronique des noyaux aromatiques et donc la basicité du charbon (Lopez-Ramon et al, 1999)

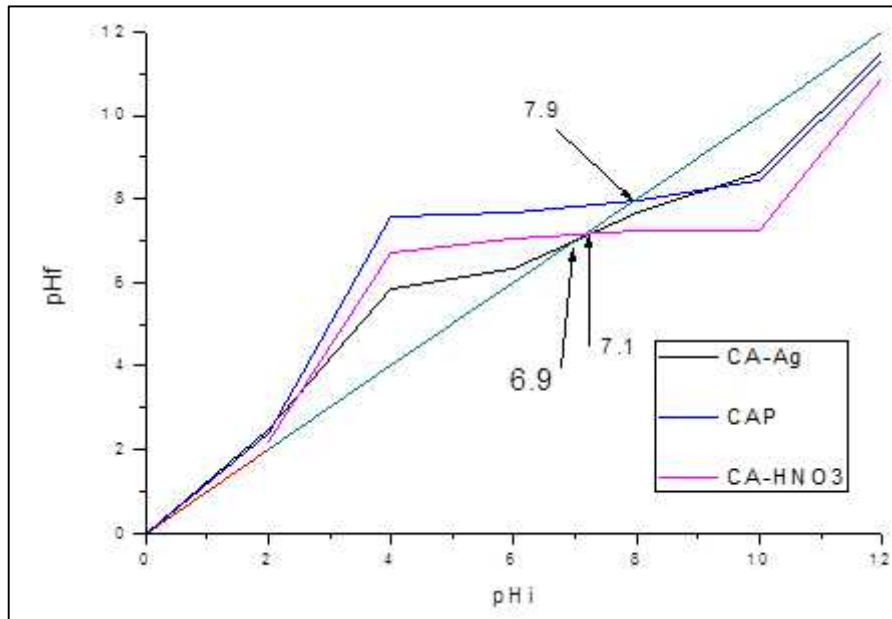


Figure 47: Graphe du pH_{PZC} de CAP, CA-HNO₃ et CA-Ag

III.4.6. Surface spécifique BET

Le tableau ci-dessous nous donne certaine propriété physique de surface de nos adsorbants :

Tableau XXI : Caractéristiques des pores des adsorbants

Analyse de surface	CA	CA-HNO ₃	CA-Ag
Surface spécifique BET (m ² /g)	856,43	817,45	713,0
Volume des Micropore (cm ³ /g)	0,53	0,51	0,49
Volume des mésopores (cm ³ /g)	0,28	0,28	0,27
Volume Totale des pores (cm ³ /g)	0,81	0,79	0,76

Les résultats obtenus dans le Tableau XXI montrent qu'initialement, notre CA est constitué de façon significative des micropores et d'une certaine quantité de mésopores. Toutefois, Après avoir subit des modifications de surface, les nouveaux matériaux sont aussi constitués de micropore et de mésopore. Par contre, on remarque la réduction de la surface spécifique et du volume des pores après imprégnation de l'argent à la surface du charbon actif. Ceci peut être due au blockage des pores du charbon actif par le métal argent lors de l'imprégnation par CHT. Plusieurs auteurs ont obtenu des résultats similaires, à l'instar de Byung-Joo et Soo-Jin, 2008 ; Zang et al, 2010; Karnib et al, 2013.

III.5. APPLICATION DU CHARBON ACTIF

III.5.1. Elimination de *E.Coli* présent dans les eaux de consommation

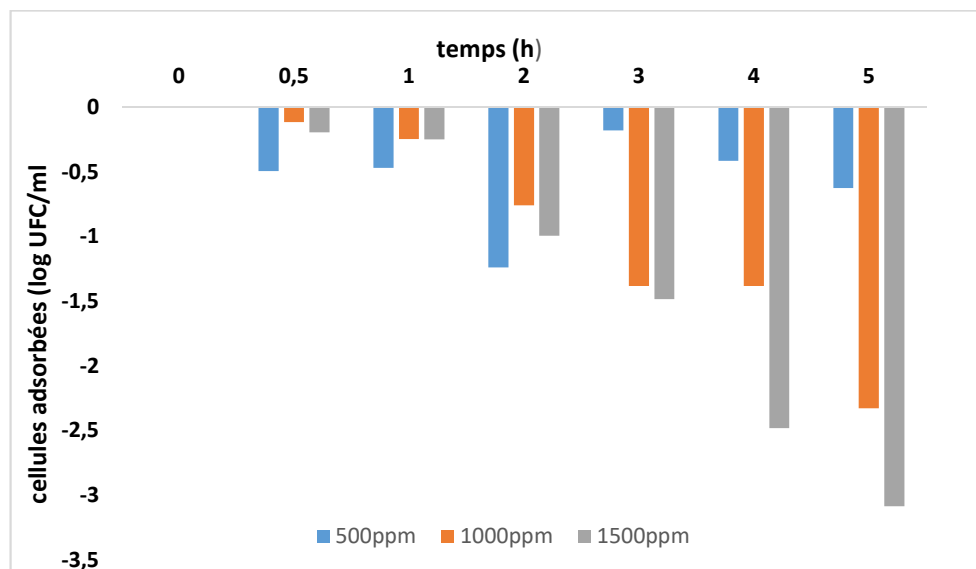


Figure 48: Activité bactéricide de CA-Ag

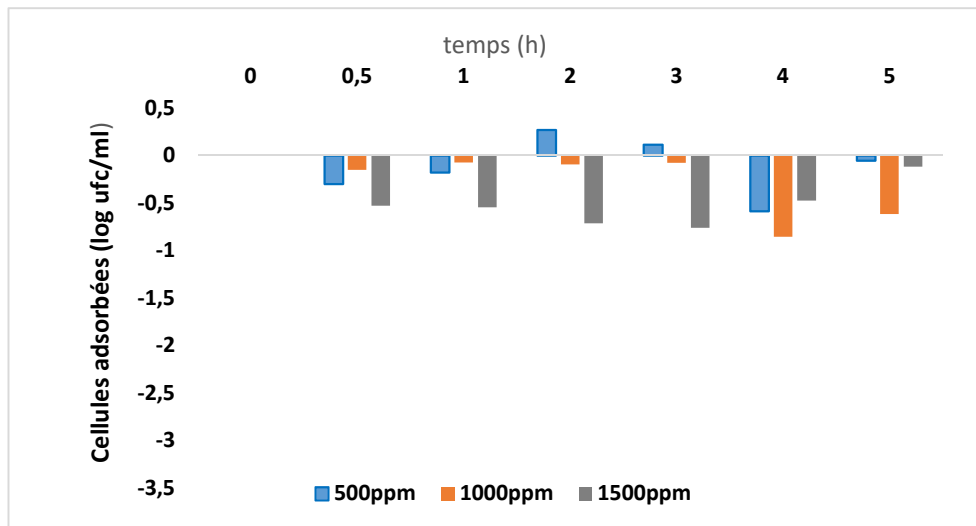
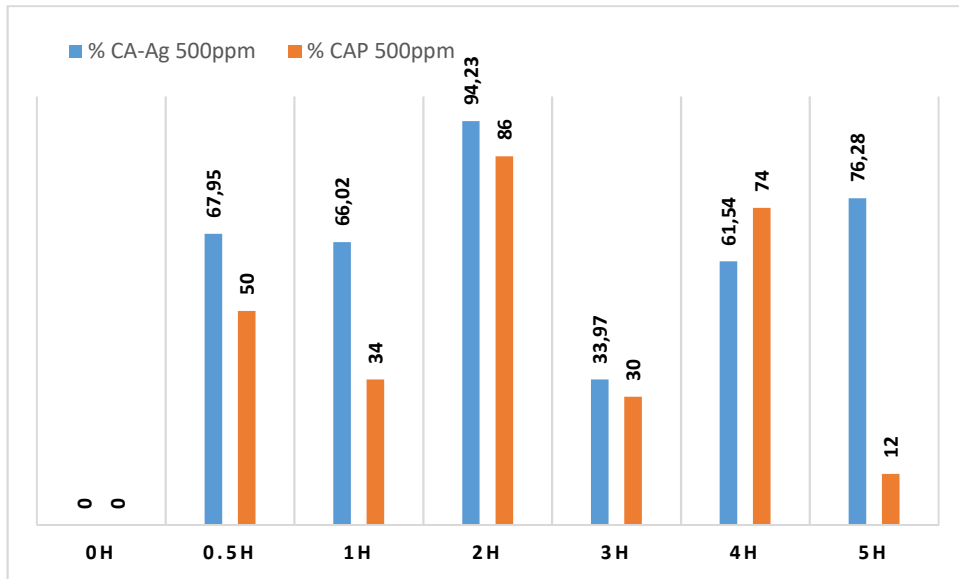


Figure 49: Activité bactéricide de CA

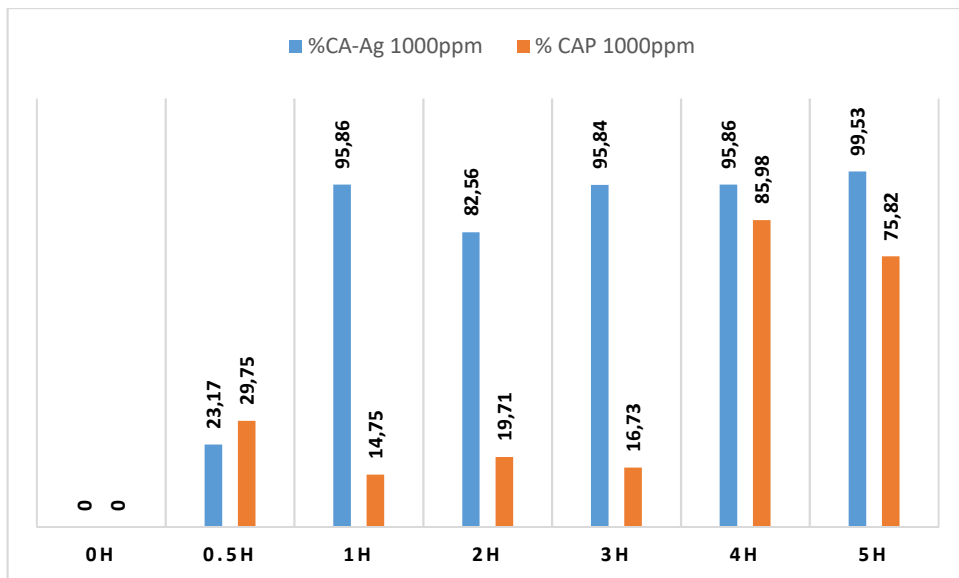
D'une manière générale, les résultats obtenus ci-dessus montrent que le charbon CA-Ag est plus apte à décontaminer une eau contenant une suspension bactérienne (Figure 48). Ce charbon montre une forte capacité bactéricide à une concentration de 1500 ppm et engendre une élimination d'un grand nombre de bactéries soit environ 3,4 unités log après 5 heures ceci avec un taux d'abattement de 99,99% (Figure 50). Par ailleurs, le charbon actif initial présente une faible activité bactéricide (Figure 49) car les courbes obtenues montrent une concentration bactérienne presque constante avec la variation de la concentration de l'adsorbant. En effet le CA présente une faible activité bactéricide puisque la décroissance observée est d'environ 0,85 unités log et le temps de contact n'a aucun effet sur ce résultat. Toutefois la Figure 50 montre le taux d'abattement obtenu pour l'adsorption d'*E. Coli* à différentes concentrations des adsorbants. De ces courbes il en ressort que le CA-Ag présente une élimination croissante de *E. Coli* en fonction de la concentration de l'adsorbant et du temps de contact. A 500 ppm on a un taux d'abattement maximale de 94% pour CA-Ag et 86 % pour CAP après 2 heures mais avec une adsorption de moins de 1 unité log de cellules bactérienne. Par contre à 1000ppm, on a une élimination de *E. Coli* de 99,53 % pour CA-Ag et 75,82 après 5 heures avec une diminution de 2,5 unités log de suspension bactérienne pour CA-Ag et moins de 1 unité log pour CA. A 1500 ppm, on observe le meilleur rendement et une meilleure adsorption de la suspension bactérienne pour CA-Ag qui est de 99,99 % avec 3,4 unités log de suspension bactérienne après 5 heures ; par contre pour CA on a 23,68 % avec moins 1 unité log d'élimination de la suspension bactérienne. Suite à ces résultats, nous pouvons dire que le CA-Ag présente une forte activité bactéricide par rapport à CA. Ce qui indique très clairement que l'imprégnation du charbon actif avec l'argent permet d'obtenir une activité bactéricide importante et efficace. Par conséquent, CA-Ag peut donc être utilisé pour la

purification de l'eau colonisée par des bactéries. Les résultats semblables ont été observés par Ying et al en 2013.

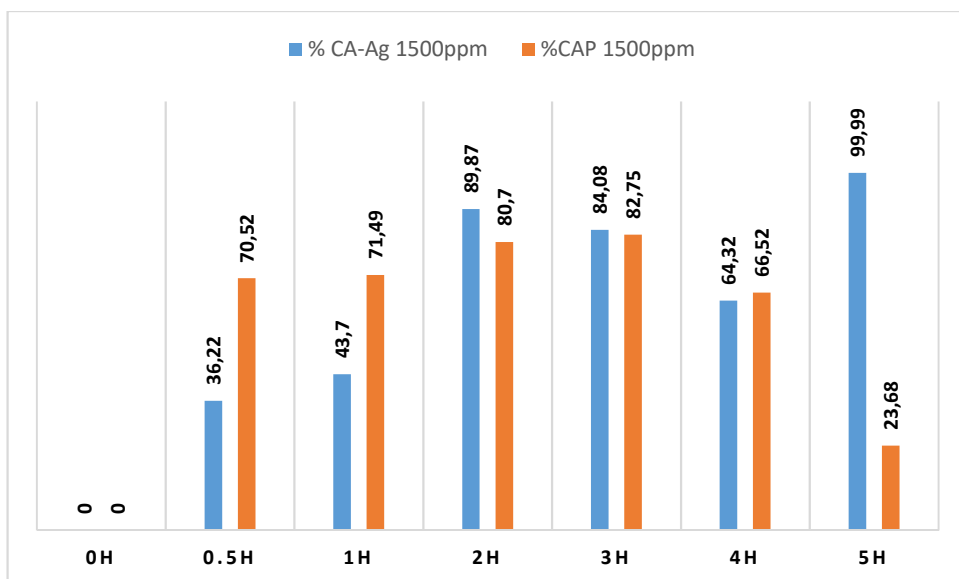
Concernant les phénomènes ou mécanismes mis en jeu lors de la décontamination de la suspension bactérienne par les adsorbants, nous pouvons dire que la faible décroissance de la concentration bactérienne remarquée pour le CA peut s'expliquer par l'insertion probable des cellules *E. Coli* dans les pores du charbon constitués en majorité de micropore (soit $0,53 \text{ Cm}^3/\text{g}$) sachant que *E. Coli* est de l'ordre de 7 à 8 nanomètres. Ainsi, la bactérie a beaucoup de chance d'être piégé à l'intérieur des pores assez larges, développé lors de l'activation (6 heures d'activation) d'où le phénomène d'adsorption remarqué (Helene le pape, 2003). Par ailleurs, Shuting et al en 2003 ont montré que la surface spécifique élevée peut favoriser l'adsorption des bactéries. Toutefois, en ce qui concerne CA-Ag, la forte propriété bactéricide observée est sûrement due à la présence du métal argent à la surface de cet adsorbant confirmé par la DRX et l'EDX, qui a un fort pouvoir bactéricide (Qi et al, 2011). De plus, nous pouvons penser que les bactéries sont adsorbées sur CA-Ag et subissent par contact l'activité bactéricide de l'argent et/ou l'argent imprégné est relargué en solution et agit « *in vitro* » sur les microorganismes en suspension (particulièrement avec le phosphore contenu sur l'ADN de la bactérie) induisant ainsi l'inactivation de la réplication de l'ADN (Zhang et al, 2010). De plus, des recherches ont montrées que les bactéries sont détruites par l'action combinée de l'argent et des atomes d'oxygène adsorbés sur le métal (Rina et al, 2013). L'argent sert donc d'une part à empêcher le développement des microorganismes et d'autre part à catalyser leur oxydation destructive (Helene le pape, 2003). Par ailleurs, Karnib et al, en 2013 pense qu'il y'a rupture du transfert d'électrons chez la bactérie par l'argent qui a une grande affinité pour les groupes -S-H présente dans la structure de la bactérie (protéines) et forme -S-Ag qui inhibe le transfert d'hydrogène entraînant l'inactivation des bactéries (eq 38), les mêmes observations ont été faite par Yinjia Jin et al, 2013. Ainsi, l'oxygène adsorbé en surface de l'argent, dans un milieu aqueux, réagit directement avec les groupes -S-H en surface des bactéries formant des ponts R-S-S-R qui bloquent complètement la respiration et le transfert d'électrons, pouvant entraîner la mort de la bactérie (Yan et al, 2012). De plus, Spreeprasad et pradeep, 2012 explique la capacité d'adsorption de CA-Ag par un effet synergique entre O-Ag et CA (Sreeprasad et Pradeep, 2012). Nous pouvons donc dire que, l'élément clé de la propriété antibactérienne de notre composite provient de la grande affinité de Ag pour les groupements sulfure et phosphore (eq 37, 38) qui se trouve en abondance d'un bout à l'autre de la membrane cellulaire de *E. Coli*. Ceci affecte donc la viabilité de la bactérie.



A)



B)



C)

Figure 50: Taux d'abattement de l'élimination de *E. Coli* à A) 500 ppm ; B) 1000 ppm C) 1500 ppm

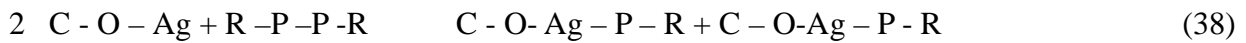


Tableau XXIII : Etude comparative des travaux effectués sur l'élimination de *E.Coli*

Matériaux	Méthode de préparation du CAA	Quantité de <i>E.Coli</i> éliminé (en Log ₁₀ UFC/mL)	Référence
Gel Ag/CA	Imprégnation chimique suivi de la calcination	3	Shuting et al, 2004
Ag/Zéolite	Imprégnation chimique	2,5	Bright et al, 2007
Ag/CNT	Imprégnation chimique suivie d'une réduction de Ag ⁺ en Ag ⁰ par un composé organique	3,67	Rina et al, 2013
Nanoparticule d'Ag/CA	Plasma	3	Srinivasan et al, 2013
Ag/CA	Imprégnation sous vide	7	Ying et al, 2013
Ag/CA	Carbonisation hydrothermale	3,4	Présent travail

La tableau XXII fait une étude comparative de certaines méthodes utilisées pour la préparation d'un matériau antibactérien appliqué à l'élimination de *E.Coli*. Il ressort que comparé aux autres méthodes déjà utilisées, la méthode de carbonisation hydrothermale employée au cours de ce travail est recommandable pour la préparation d'un charbon actif antibactérien, ceci en observant la quantité de bactérie éliminée au cours du processus.

III.5.2. Adsorption de l'atrazine

Afin d'évaluer l'influence de la modification du charbon actif sur l'adsorption de l'atrazine, nous avons effectué les tests d'adsorption sur CA, CA-HNO₃ et CA-Ag.

III.5.2.1. Effet du temps de contact

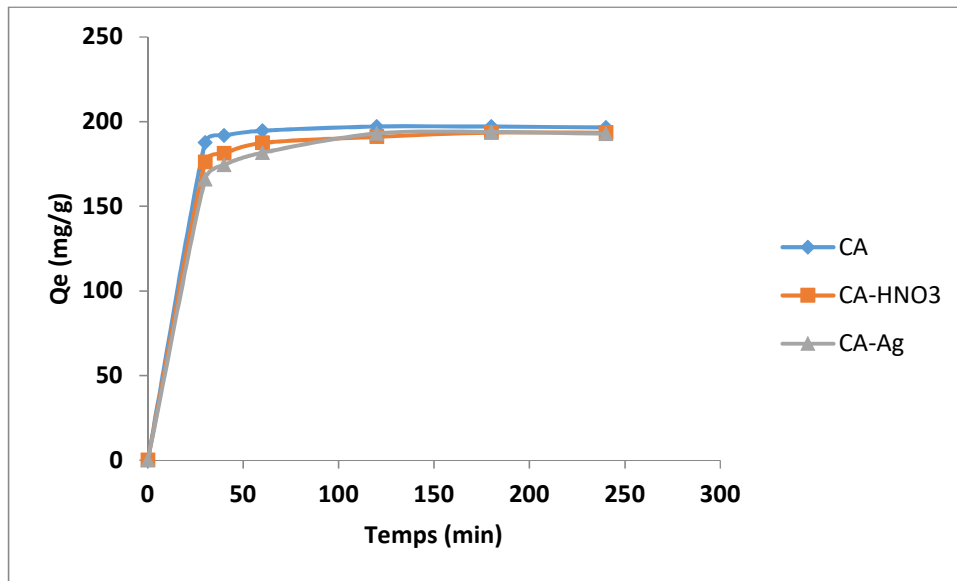


Figure 51: Influence du temps de contact lors de l'adsorption de l'atrazine, C_0 20 mg/L ; pH 5,5 ; m_{CA} 10 mg ; Température 27°C

La Figure 51 montre l'évolution de la quantité adsorbée de l'atrazine en fonction du temps de contact pour nos différents adsorbants. De celle-ci, il ressort que la quantité adsorbée croît rapidement dans un premier temps puis devient constante lorsque le temps d'équilibre est atteint. Ainsi, pour nos trois matériaux l'adsorption rapide remarquée pendant les 30 premières minutes du procédé peut s'expliquer par la disponibilité des sites d'adsorption à la surface de nos matériaux. Wang - Wang et al, en 2012 explique ce phénomène par la grande affinité existant entre nos adsorbants et l'atrazine. Par ailleurs la seconde phase plus lente peut s'expliquer par la saturation des pores (Nkwaju et al, 2015) et nous permet de dire que le temps d'équilibre obtenu pour tous les trois adsorbants est de 2 heures.

Par ailleurs la Figure 52 montre que le rendement d'élimination de l'atrazine augmente avec le temps d'agitation, et qu'il y'a apparition d'un palier correspondant à un maximum d'élimination au bout de 2 heures d'agitation. En effet la valeur maximale du taux d'élimination de l'atrazine correspondant au temps d'équilibre est de 98,54% pour CAP, 96,50% pour CA-Ag et 95% pour CA-HNO₃. En effet, Nous pouvons distinguer deux étapes au cours de la cinétique d'adsorption de l'atrazine sur nos trois charbons, une première étape qui se manifeste par une augmentation rapide du rendement s'expliquant par la fixation rapide des molécules d'atrazine sur la surface des adsorbants ; c'est l'étape de transfert de masse externe. Et l'étape lente de la cinétique montre l'existence du phénomène de diffusion interne (Ouakouak et al, 2010).

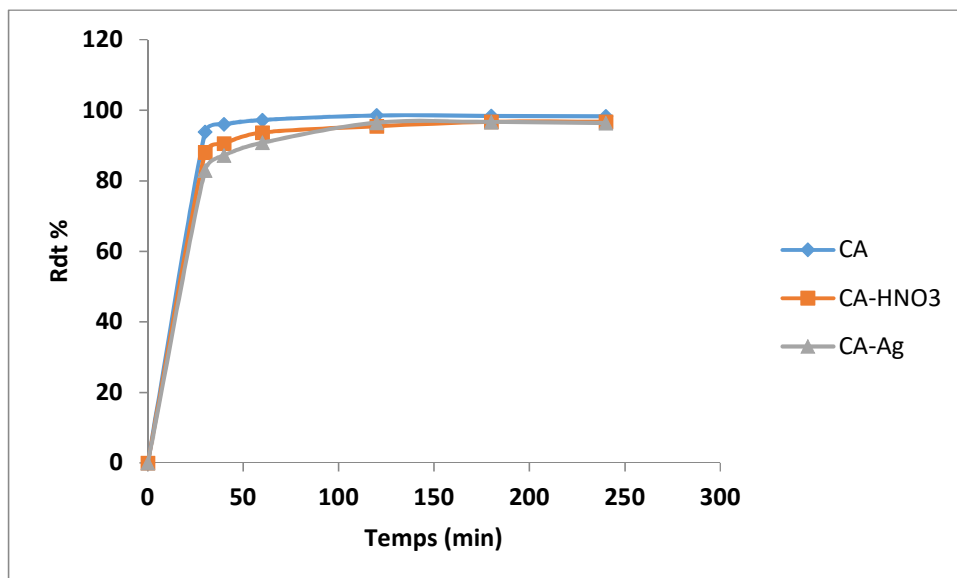


Figure 52: Taux d'élimination de l'atrazine par les différents adsorbant ; Co $_20$ mg/L ; pH $_5,5$; m_{CA} $_10$ mg ; Température $_27$ °C

III.5.2.2. Influence de la masse des adsorbants

Après avoir varié la masse des adsorbants, nous avons obtenu les résultats présentés sur la Figure 53. Il en ressort que pour les trois matériaux, la quantité d'adsorption décroît lorsque la masse des adsorbants augmente. Ceci peut être due au fait que, lorsque la masse d'adsorbant augmente, la surface spécifique totale disponible pour l'adsorption de l'atrazine est réduite à cause du recouvrement ou de l'agglomération des sites d'adsorption (Das et Mondal, 2011).

Par ailleurs, la Figure 54 montre que le taux d'élimination de l'atrazine croît lorsqu'on augmente la masse de l'adsorbant ce qui s'explique par l'augmentation des sites d'adsorption par addition des adsorbants. Ainsi, le maximum d'élimination de l'atrazine atteint des valeurs de 99,20 %, 98,80 % et 96,84 % respectivement pour CA, CA-Ag et CA-HNO₃. Ces valeurs s'expliquent par le fait que l'atrazine a plus d'affinité pour des surfaces moins oxygénés.

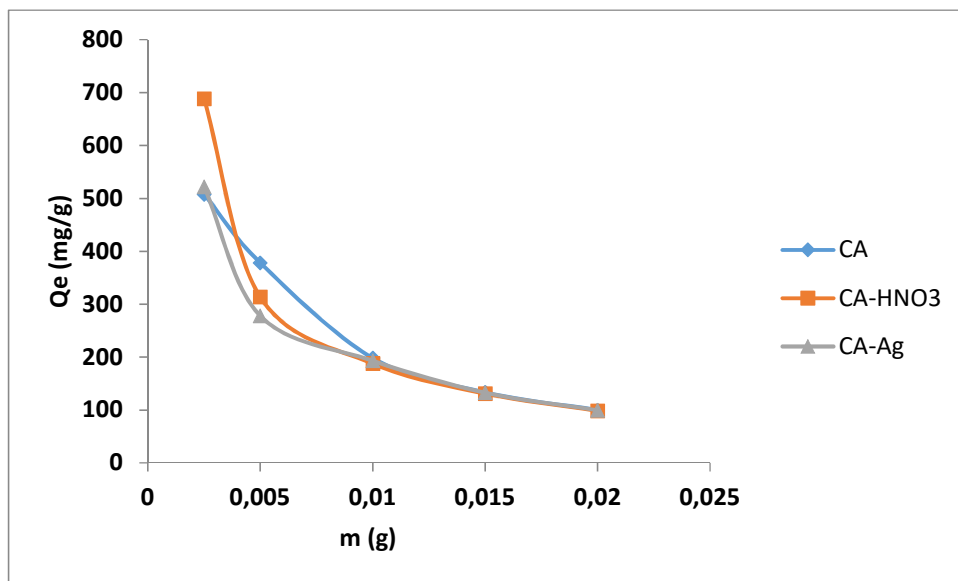


Figure 53: Influence de la masse des adsorbants, Co_ 20 mg/L ; pH _ 5,5 ; Température_ 27 °C ; temps_ 2 heures

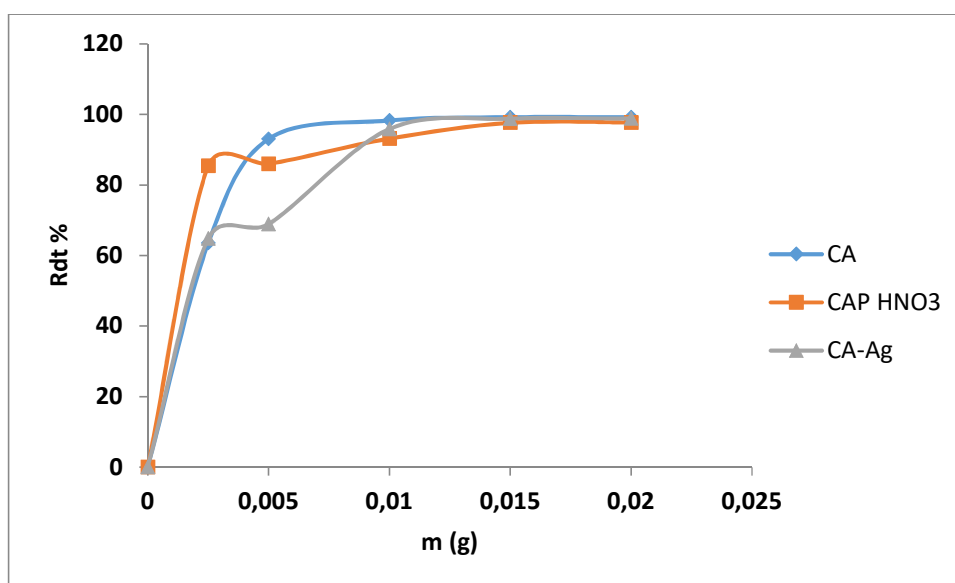


Figure 54: Influences de la masse des adsorbants sur le rendement de l'élimination de l'atrazine, Co_ 20 mg/L ; pH _ 5,5 ; Température _ 27 °C ; temps_ 2 heures

III.5.2.3. Model cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est un paramètre important qui détermine l'efficacité d'adsorption des adsorbants et aussi leurs applications potentielles. A cet effet, dans le cadre de notre étude trois types de modèles cinétiques ont été utilisés : modèle cinétique pseudo premier ordre, modèle cinétique pseudo second ordre et la diffusion intra particulaire.

Tableau XXIII: Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption de l'atrazine sur CA, CA-HNO₃, et CA-Ag

Modèle cinétique	Paramètres	CA	CA-HNO ₃	CA-Ag
Modèle pseudo 1^{er} ordre	Q _e (mg/g) expérimental	197,08	191	193,03
	K ₁ (h ⁻¹)	0,8823	1,043	1,3602
	Q _e théorique (mg/g)	8,81	16,45	48,13
	R ²	0,8441	0,9157	0,9985
	RSME	184,08	170,8	135,91
	Modèle pseudo 2nd ordre	Q _e (mg/g) expérimental	197,08	191
K ₂ (h ⁻¹)		0,12	0,27	0,08
Q _e théorique (mg/g)		204,08	192,3	200
R ²		0,9999	0,9986	0,9973
RSME		10,45	8,31	19,52
Diffusion intraparticulaire		K _{id} (mg.g ⁻¹ h ^{1/2})	8,3475	15,908
	C (mg/g)	184,31	168,03	151,43
	R ²	0,7858	0,8777	0,9009
	RSME	9,999	18,9233	32,1985

Les Figures des différents modèles cinétiques (figures 55, 56 et 57), montrent une bonne concordance des données avec le modèle pseudo second ordre. Ce qui se vérifie aussi par les valeurs expérimentales proches des valeurs théoriques obtenus dans le tableau XXIII, soit 197.08 et 204.08 mg/g pour CA, 191 et 192.3 mg/g pour CA-HNO₃, 193.03 et 200 mg/g pour CA-Ag. De plus les coefficients de corrélation obtenu pour les trois matériaux dans ce modèle sont très proches de l'unité ; soit 0.9999 pour CA; 0.9986 pour CA-HNO₃ et 0.9973 pour CA-Ag. Dans le même sens, nous remarquons que l'erreur quadratique moyenne RSME obtenue pour le modèle cinétique pseudo second ordre est petit comparé au modèle cinétique pseudo premier ordre ; ceci pour les trois adsorbants. Tous ces donnés confirment le fait que le modèle cinétique pseudo second ordre décrit mieux l'adsorption de l'atrazine ; les résultats similaires ont été obtenus par plusieurs auteurs à l'instar de Jordi et al (2015), Jingyi et al (2015). Par ailleurs, nous constatons de par les valeurs obtenues dans le Tableau XXIII que la constante de diffusion intraparticulaire K_{id} a des valeurs élevées (8,3475 pour CA ; 15,908 pour CA-HNO₃, et 27,11 pour CA-Ag) ce

qui laisse penser que le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion interne des molécules d'atrazine dans les adsorbants. Dans la même lancée, de nombreux chercheurs ont démontré que, si les points du graphe de diffusion intra particulaire (Figure 57) donne une droite linéaire qui ne passe pas par l'origine, on peut conclure que le processus d'adsorption est dominé par la diffusion intraparticulaire mais pas comme étape limitante (Guang-cai et al, 2009 ; Chingombe et al, 2006). Remarquons que la diffusion est plus prononcée chez le CA-Ag de par la valeur de K_{id} plus élevée, de même son coefficient de corrélation plus proche de l'unité que les autres matériaux ($R^2= 0,9009$). Ainsi, nous constatons que la modification de surface du matériau initial n'a pas une influence significative sur la cinétique d'adsorption de l'atrazine car sur les différents matériaux c'est le modèle pseudo second ordre qui est prépondérant. Toutefois, nous remarquons que la diffusion de l'atrazine est plus prononcée sur le CA-Ag que sur les autres matériaux. Ce qui peut s'expliquer par la présence de l'argent à la surface du matériau.

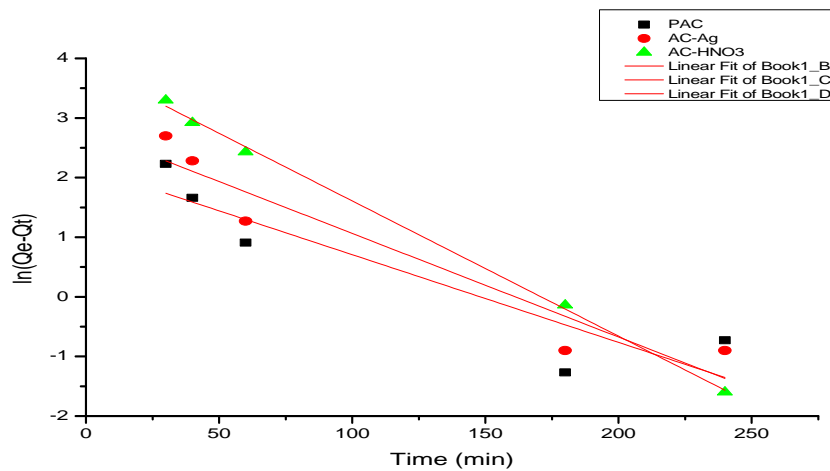


Figure 55: Transformée linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre, Co_{20} mg/L ; $pH_{5,5}$; m_{CA} 10 mg ; Température _ 27 °C

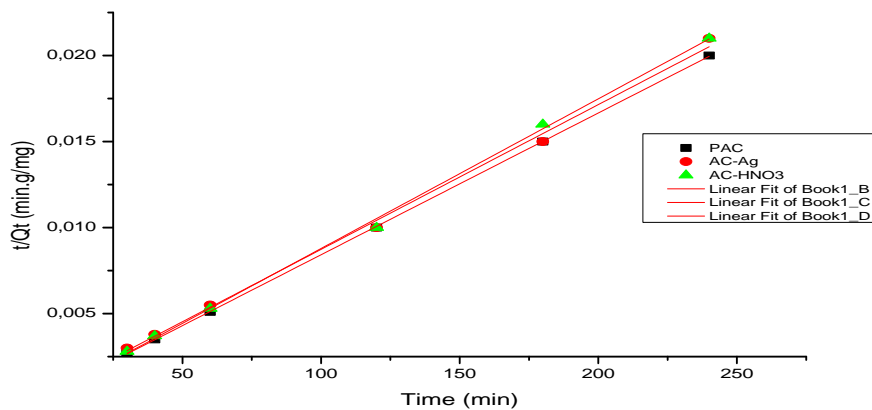


Figure 56: Transformée linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre, Co _ 20 mg/L ; pH_5,5 ; mCA_ 10 mg ; Température _ 27 °C

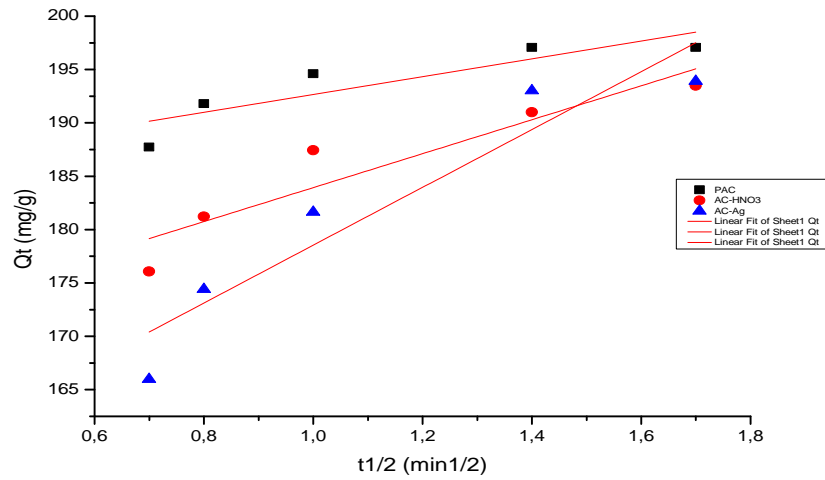


Figure 57: Transformée linéaire de la diffusion intraparticulaire, Co _20 mg/L ; pH _5,5 ; mCA _10 mg ; Température _ 27 °C

III.5.2.4. Transformée linéaire des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption est très importante dans ce travail, car elle permet de décrire comment interagissent l'atrazine et les différents adsorbants à une température donnée. A cet effet, nous avons fait l'étude des isothermes d'adsorption sur deux modèles d'isothermes : Langmuir et Freundlich. L'ensemble des données expérimentales et des calculs effectués pour l'adsorption de l'atrazine sur les charbons actifs sont regroupés en annexe.

Les figures ci-dessous présentent les transformées linéaires des isothermes d'adsorption de l'atrazine sur les charbons actifs.

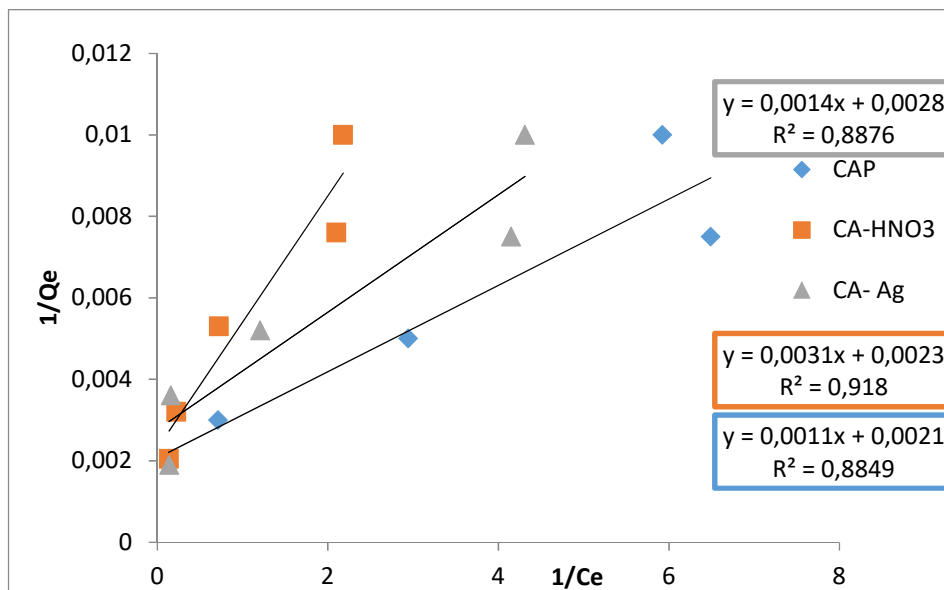


Figure 58: Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir, Co _ 20 mg/L ; pH _ 5,5 ; m_{CA} _ 10 mg ; Température _ 27 °C ; temps _ 2 heures

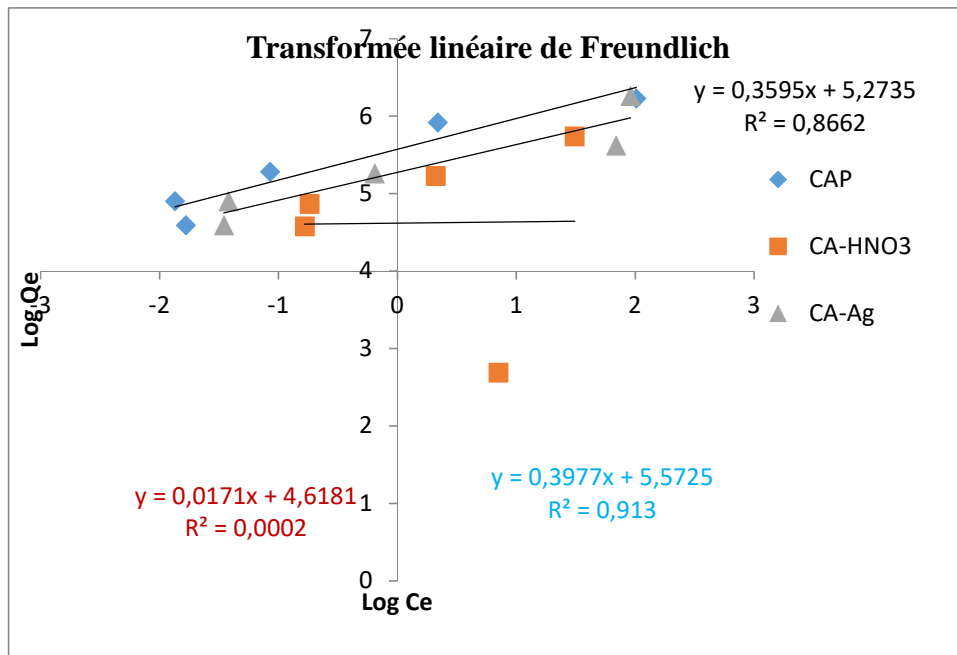


Figure 59: Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich, Co _ 20 mg/L ; pH _ 5,5 ; m_{CA} _ 10 mg ; Température _ 27 °C ; temps _ 2 heures

Tableau XXIVV: Paramètre des isothermes d'adsorption de l'atrazine sur CA, CA-HNO₃ et CA-Ag

Isothermes	Paramètres	CA	CA-HNO ₃	CA-Ag
Langmuir	R ²	0,8849	0,918	0,8876
	Q _{ads max}	476,19	434,78	357,14
	K _L	1,9	0,74	2
	R _L	0,02564	0,063	0,02439
Isotherme de Freundlich	R ²	0,913	0,7288	0,8662
	K _F	263,09	101,3013	195,09
	1/n	0,3977	0,0171	0,3595

L'analyse des transformées linéaires des isothermes nous a permis d'apporter les explications suivantes : l'isotherme de Langmuir décrit mieux l'adsorption de l'atrazine par CA-HNO₃ et moyennement par CA et CA-Ag de par la valeur des coefficients de corrélation

obtenu :0,8849 ; 0,918 et 0,8876 respectivement pour CA, CA-HNO₃ et CA-Ag. Ceci est confirmé par les valeurs de R_L des différents adsorbant qui se trouvent entre 0 et 1 et prouve une adsorption de Langmuir favorable pour les trois matériaux. De même, nous remarquons que l'isotherme de Freundlich décrit mieux l'adsorption de l'atrazine par le CA, moyennement par CA-Ag et pas pour CAHNO₃. Les capacités maximales d'adsorption obtenues sont de 476,19 mg/g ; 473,478 mg/g et 357,14 mg/g respectivement pour CA, CA-HNO₃ et CA-Ag. Nous remarquons que la modification du matériau a une grande influence sur l'adsorption de l'atrazine car diminue la capacité d'adsorption de ce dernier avec l'augmentation de la surface oxygénée ; les résultats semblables ont été trouvés par Jingyi et al en 2015, qui explique cela par le fait que l'augmentation de l'oxygène à la surface du matériau confère à ce dernier un caractère « hydrophile », qui a la propriété de diminuer l'adsorption à cause de la formation des liaisons d'hydrogène entre l'eau apporté par le soluté et les oxygènes de surface des matériaux ; ceci diminue donc le nombre de sites d'adsorption de l'atrazine. Toutefois la modification du matériau entraîne la diminution de la surface spécifique et de l'indice d'iode, ce qui peut aussi expliquer la diminution de la capacité d'adsorption ; les résultats semblables ont été obtenus par Castro et al en 2009. Par contre les valeurs du facteur de séparation (K_L compris pour tous les matériaux entre 0-1) montre que l'adsorption est favorable. Néanmoins, l'isotherme de Freundlich permet de mieux expliquer le phénomène qui se produit lors de l'adsorption de l'atrazine sur le CA. Ceci se vérifie par le coefficient de corrélation R^2 obtenu proche de l'unité (0,913) et la constante de Freundlich K_F plus élevée que les autres adsorbants. Ceci laisse penser à la possibilité de formation de multicouches lors de l'adsorption de l'atrazine par CA d'une part, mais aussi à la possibilité d'une surface constituée de pores repartir de façon hétérogène de CA (Wang-wang et al, 2012). De plus, les valeurs de $1/n < 1$ pour tous les adsorbants suggère une adsorption favorable à grande intensité. Concernant le CA-Ag, il est décrit moyennement par les deux isothermes avec des coefficients de corrélation de 0,8876 et 0,8662 respectivement pour l'isotherme de Langmuir et Freundlich. et pour CA-HNO₃, seul l'isotherme de langmuir convient le mieux.

Par ailleurs, sachant que l'adsorption de l'atrazine est influencée par les conditions du milieu, nous avons jugé bon d'optimiser l'adsorption de ce dernier en fonction de la température, la force ionique et le pH du milieu.

III.5.3. Optimisation de l'adsorption de l'atrazine en fonction des conditions du milieu par CA-Ag

III.5.3.1. Analyses et interprétation des résultats

Les valeurs expérimentales des réponses obtenues à la suite du plan d'expérimentation pour CA-Ag sont regroupées dans le Tableau XXV:

Tableau XXV: Valeurs des conditions opératoires et des réponses correspondantes pour l'optimisation de l'adsorption de l'atrazine par CA-Ag en fonction des conditions du milieu

N° Exp	Ordre de réalisation des expériences	Température °C	pH	Ratio Atrazine/CaCl ₂	Y ₇ mg/g
1	4	35,0	6,0	1,1	176,51
2	6	15,0	6,0	1,1	169,64
3	15	30,0	8,6	1,1	157,69
4	7	20,0	3,4	1,1	179,25
5	14	30,0	3,4	1,1	162,50
6	9	20,0	8,6	1,1	176,00
7	2	30,0	6,9	1,83	179,90
8	3	20,0	5,1	0,37	180,52
9	10	30,0	5,1	0,37	183,82
10	5	25,0	7,7	0,37	209,45
11	8	20,0	6,9	1,83	195,53
12	11	25,0	4,3	1,83	196,02
13	1	25,0	6,0	1,1	193,88
14	12	25,0	6,0	1,1	195,23
15	16	25,0	6,0	1,1	176,32
16	13	25,0	6,0	1,1	195,50
17	17	25,0	6,0	1,1	187,14

L'analyse de ce tableau montre que les capacités d'adsorption de l'atrazine par CA-Ag en fonction des conditions du milieu se situent entre 162,50 mg/g à 209,45 mg/g. Il ressort également que les capacités d'adsorption les plus élevés sont obtenus pour une température de 25°C, un pH de 7,7 et une force ionique (Ratio Atrazine/CaCl₂) de 0,37 (expérience 10). Par contre, les capacités d'adsorption les plus faibles sont obtenus pour une température de 30°C, un pH de 3,4 et une force ionique de 1,1 (expérience 5). L'équation du modèle polynomial en terme des variables codées des facteurs est la suivante :

$$Y_7 = 191,54 + 2,556X_1 + 8,352X_2 - 4,040X_3 - 18,472X_1^2 + 14,066X_2^2 + 3,144X_3^2 + 16,468X_1X_2 - 7,948X_1X_3 - 29,624X_2X_3 \quad (39)$$

Comme précisé plus haut, un signe positif devant un coefficient indique un effet synergique, alors qu'un signe négatif indique un effet antagoniste. Dès lors, nous remarquons que, pour la réponse Y_7 , les effets des deux premières variables sont synergiques, mais ils sont antagonistes pour la troisième variable. La valeur du coefficient de corrélation ($R^2= 0,929$) proche de l'unité traduit que le modèle utilisé est satisfaisant. Ceci indique que 92,90% de la variation totale de l'adsorption de l'atrazine sont dues aux valeurs expérimentales analysées.

III.5.3.2. Analyse de la variance de l'adsorption de l'atrazine par CA-Ag

L'estimation statistique des coefficients de l'adsorption de l'atrazine par CA-Ag en fonction des conditions du milieu est regroupé dans le tableau ci-dessous. Par ailleurs, l'ANOVA de la capacité d'adsorption par CA-Ag qui donne les estimations de l'écart-type est donnée en Annexes.

Tableau XXVII: Estimations statistiques des coefficients

Noms	Coefficient	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp	Signif.%
b_0	191,547		1,282	149,40	0,01***
b_1	2,556	1,14	1,441	1,77	9,0
b_2	8,352	1,31	1,797	4,65	0,0234***
b_3	-4,040	1,04	1,369	-2,95	0,834**
b_{11}	-18,472	1,10	2,221	-8,32	0,01***
b_{22}	-14,066	1,79	3,306	-4,25	0,0529***
b_{33}	3,144	1,13	2,234	1,41	17,3
b_{12}	16,468	2,12	5,174	3,18	0,510**
b_{13}	-7,948	1,34	3,635	-2,19	4,03*
b_{23}	-29,624	1,18	3,744	-6,91	0,01***

De ce tableau, il ressort que le coefficient du pH ($b_2= 8,352$) et son terme quadratique ($b_{22}= -14,066$) ont un effet significatif sur la réponse, de même que le terme quadratique de la température ($b_{11}= -18,472$) et l'interaction pH – force ionique ($b_{23}= -29,624$). Par contre le coefficient de la force ionique $b_3=-4,040$, l'interaction température - pH ($b_{12}= 16,468$) ont des effets modérés sur l'adsorption de l'atrazine.

III.5.3.3. Influence des conditions du milieu sur l'adsorption de l'atrazine par CA-Ag

Les Figures ci-dessous présentent les surfaces de réponses en deux et trois dimensions construites pour présenter les facteurs les plus importants pour l'adsorption de l'atrazine par CA-Ag.

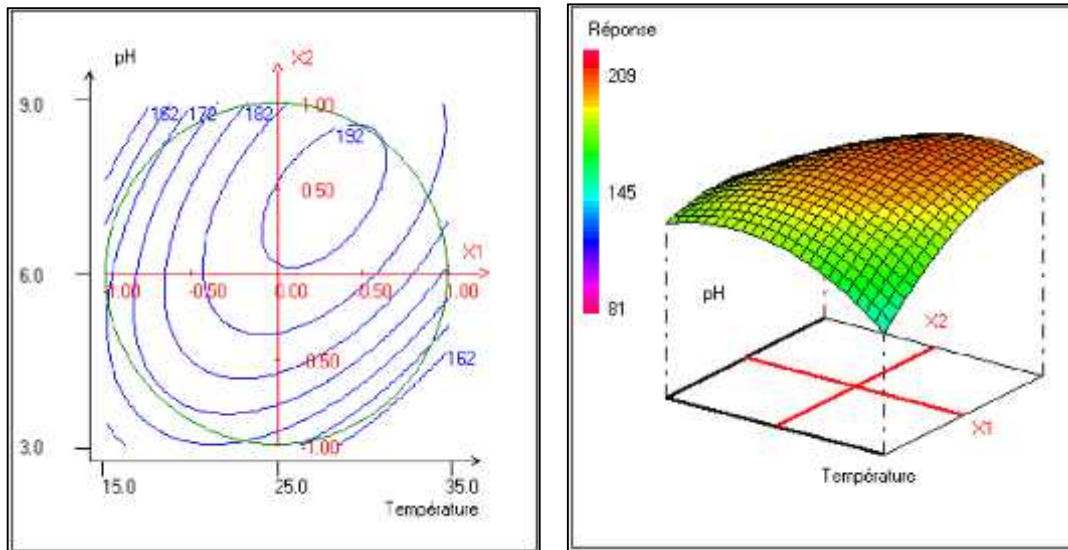


Figure 60: Variation de l'adsorption de l'atrazine (Y_7) dans le plan pH - température

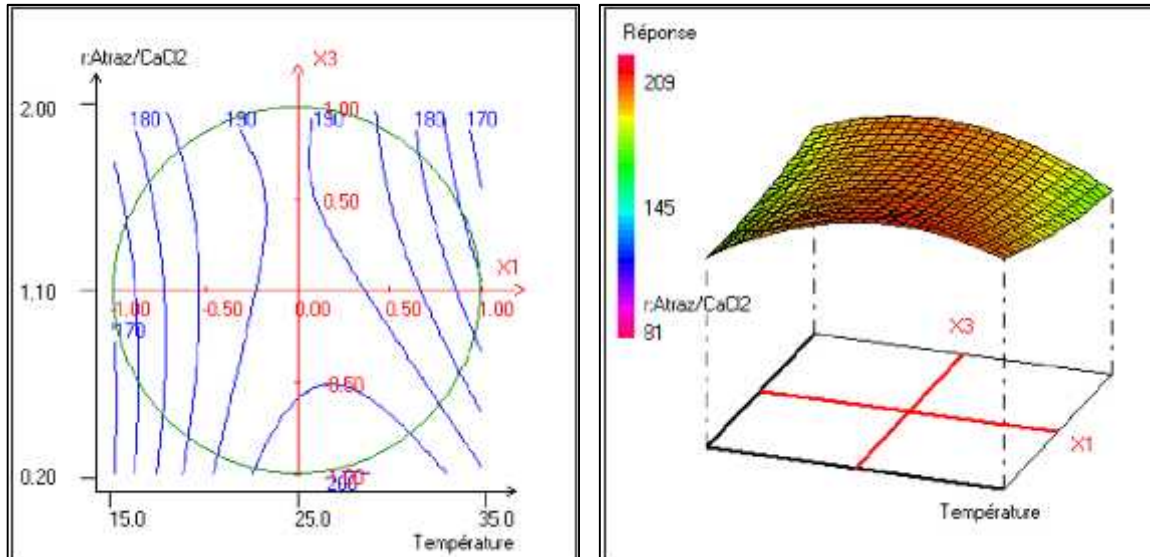


Figure 61: Variation Y_7 dans le plan $r_{Atraz}/CaCl_2$ (force ionique) - température

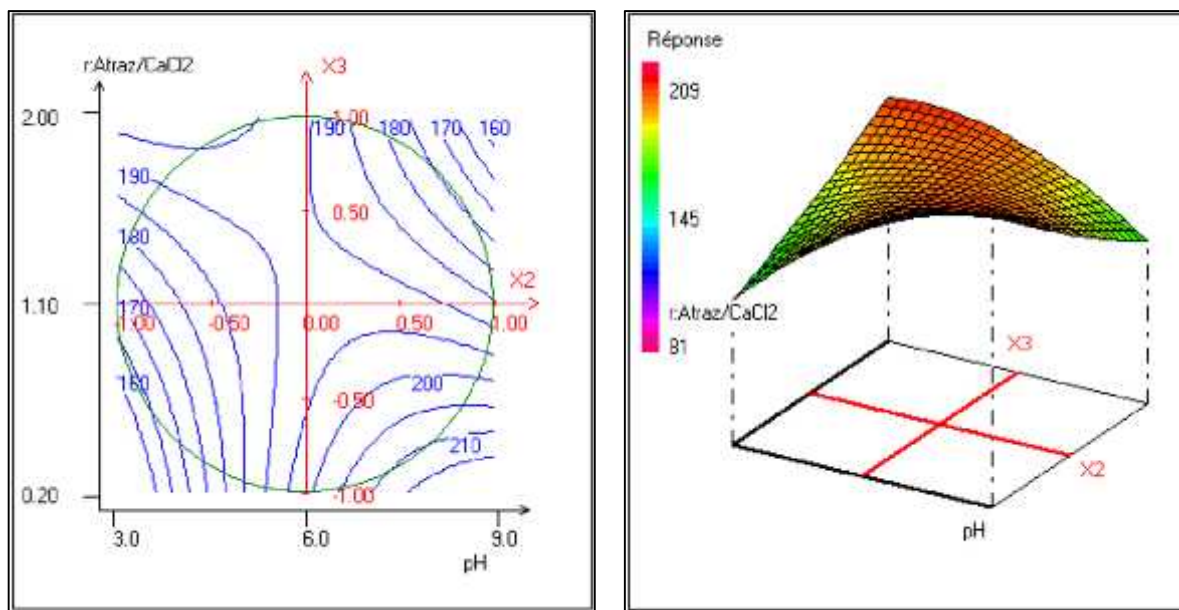


Figure 62: Variation de Y_7 dans le plan $rAtraz/CaCl_2$ -pH

Les graphes ci-dessus montrent la variation de l'adsorption de l'atrazine sous l'influence des différents facteurs. Ainsi, la Figure 60, montre l'effet combiné du pH et de la température sur l'adsorption de l'atrazine par CA-Ag. Il est clair sur cette figure que la capacité d'adsorption de l'atrazine croît lorsque les valeurs du pH et la température augmentent ce qui est en accord avec l'équation polynomiale (equation 37). Ces résultats sont similaires à des récentes recherches effectuées par Seung-Woo et al en 2014, qui ont reporté que l'élimination des micropolluants est généralement faible à de basse température. Par contre Y_7 diminue lorsque $rAtraz/CaCl_2$ et la température croient (Figure 61). Ceci peut être due à l'augmentation de la solubilité de l'atrazine en présence de sel inorganique ($CaCl_2$) qui favorise la diminution des interactions hydrophobes (Pastrana-Martinez et al, 2009). Toutefois, l'effet des sels inorganiques sur l'adsorption de l'atrazine peut s'expliquer par deux facteurs opposés que sont : l'augmentation de la force ionique peut partiellement provoquer la dissociation des groupements hydroxyles sur la surface de l'adsorbant, défavorisant ainsi la formation des liaisons d'hydrogène avec l'atrazine. De plus, l'addition des sels inorganiques renforce les interactions hydrophobes qui facilitent l'adsorption de l'atrazine (Weihua et al, 2015). Par ailleurs, lorsque la température augmente Y_7 diminue ce qui s'explique par le fait que le procédé d'adsorption est exothermique ; les mêmes conclusions ont été tirées par Yihua et al, 2010.

La Figure 62 montre le graphe de surface de réponse des interactions entre pH et $rAtraz/CaCl_2$. Ainsi, à faible pH, la croissance de $rAtraz/CaCl_2$ entraîne l'augmentation de la réponse. Par contre, à grand pH, la croissance de $rAtraz/CaCl_2$ entraîne la décroissance Y_7 . Le pH_{pzc} de CA-Ag est égale à 6,9 ; donc à faible pH (inférieur à 6,9) la surface de l'adsorbant est

chargée positivement. Ainsi, au cours de l'adsorption, la surface de l'adsorbant positivement chargé favorisera la formation des paires d'ions entre les ions Cl^- et CA-Ag et la répulsion avec Ca^{2+} ; mais l'atrazine étant sous forme non-ionisée et ayant une grande affinité avec le CA-Ag sera aussi adsorbé. De plus, la croissance de Y_7 avec l'augmentation de rAtraz/ CaCl_2 à faible pH peut aussi être due à la décroissance de la solubilité de l'atrazine en présence de CaCl_2 . Cependant, la diminution de la solubilité de l'atrazine dans la solution saline peut être simplement caractérisée par un effet de "salage", les ions de sel attirent autour d'eux-mêmes les molécules d'eau polarisable, rendant la solution plus polaire et réduisant la quantité de molécules d'eau disponibles favorisant l'adsorption de l'atrazine par la disponibilité des sites d'adsorption (Urena-Amate et al, 2005). Néanmoins, à des pH élevés (supérieure à 6,9), CA-Ag est chargé négativement de même que l'atrazine qui est sur sa forme protonée (solution basique); Ceci provoque la répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbé en faveur de la formation de paire d'ion entre Ca^{2+} et CA-Ag justifiant la décroissance de la réponse. Dans la même lancée, Salma et al, en 2011 ont reportés que, l'équilibre d'adsorption des pesticides diminue avec l'augmentation du pH de la solution à cause de l'augmentation des forces électrostatiques de répulsions entre les ions des pesticides et la surface de l'adsorbant. Pour cette raison, nous pouvons conclure que les conditions acides seraient plus favorables à ce processus d'adsorption (Hu et al, 2011) dans le cas de notre étude.

Toutefois, en tenant compte des conditions du milieu réunies : température, pH, ratio atrazine / CaCl_2 (ou force ionique), nous pouvons dire que les conditions optimales d'adsorption de l'atrazine ont lieu à une température de 25°C , le pH à 7,7 et le ratio atrazine / CaCl_2 de 0,37 ce qui nous donne une capacité maximale d'adsorption de 209 mg/g. Ces résultats ont été expérimentés et confirmés expérimentalement, ce qui nous a permis de conclure que notre expérience a été une réussite. Toutefois, ces résultats nous confirment effectivement que les conditions du milieu ont une grande influence sur l'adsorption de l'atrazine car on quitte d'une capacité d'adsorption de 384,82 mg/g dans les conditions simples à une capacité d'adsorption de 209 mg/g sous l'influence des conditions du milieu. Néanmoins, malgré les conditions du milieu, la capacité d'adsorption obtenue (209 mg/g) est proche de celle obtenue par Jordi et al en 2015 lorsqu'ils ont utilisé un charbon actif commercial Filtrasorb-400 pour adsorber l'atrazine à savoir 212,26 mg/g. Ceci nous permet de dire que le composite CA-Ag préparé peut être utilisé pour le traitement des eaux polluées.

III.5.3.4. Spectre IR après adsorption de l'atrazine sur CA-Ag

Pour voir si l'adsorption de l'atrazine modifie la surface de notre adsorbant, nous avons effectué le spectre IR des adsorbants après adsorption représenté par la figure ci-dessous :

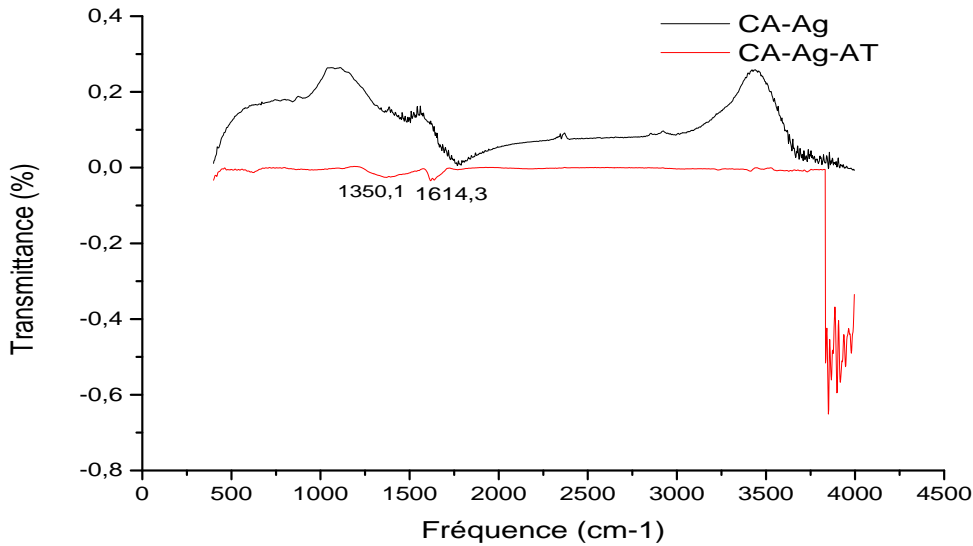


Figure 63: Spectre IR de CA-Ag avant et après adsorption de l'atrazine

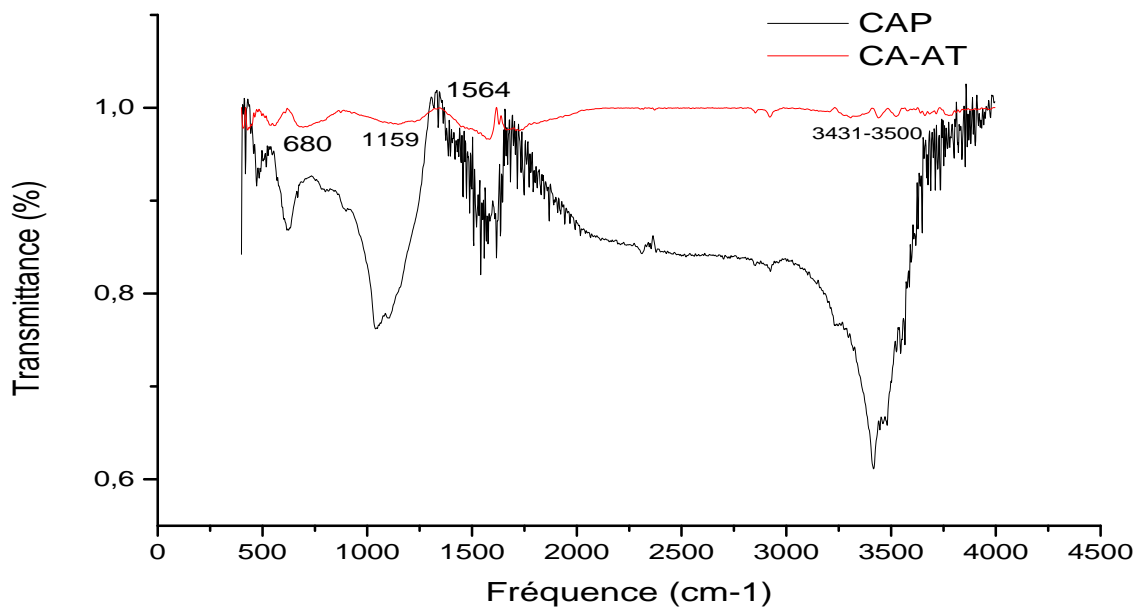


Figure 64: Spectre IR avant et après adsorption de l'atrazine par CAP

Les Figures 63 et 64 montrent l'apparition de nouvelles liaisons après adsorption de l'atrazine sur le CAP et CA-Ag ce qui laisse penser à une chimisorption. Ces liaisons sont pour

la plupart constitué d'azote qui provient très certainement de la molécule d'atrazine. De ce fait, la figure 63 montre après adsorption de l'atrazine par le CA-Ag des vibrations de liaisons C-N-H (de faible bande qui se situe entre 1360 et 1614 cm^{-1} et 600 cm^{-1}) attribuable au groupement amine. Pour ce qui est de l'adsorption de l'atrazine sur le CAP, on remarque sur la figure 64 l'apparition de deux bandes de vibration de la liaison N-H qui se situe entre 3300 et 3500 cm^{-1} , et une autre bande correspondante aux vibrations de déformation de la liaison C=O, tous attribuable au groupement amides.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail a été réalisé dans le but d'une part de valoriser les déchets agricoles (les coques de noix de palme) par l'élaboration des charbons actifs ; d'autre part de synthétiser, à partir des coques de noix de palme, un charbon actif antibactérien par la méthode de carbonisation hydrothermale afin d'éliminer *E.Coli* et d'adsorber l'Atrazine dans une eau polluée.

Six heures ont été le temps nécessaire pour préparer un charbon actif avec des pores assez larges pour l'imprégnation de Ag. Un travail préliminaire de criblage de facteurs influençant ce processus d'imprégnation a été effectué à partir de la littérature où nous avons retenu trois : la concentration de l'agent imprégnant (AgNO_3) variant de 0,05-0,1 M ; le temps d'imprégnation variant de 1- 4 h et la température d'imprégnation variant de 180-300°C. Dans ces différents domaines, les réponses ont montré des variations différentes. A l'aide du logiciel NEMROD, nous avons donc choisis les niveaux des facteurs qui donneraient le meilleur compromis de désirabilité afin d'obtenir un charbon actif de qualité.

Ainsi, le composite CA-Ag optimal a été obtenu pour une concentration de AgNO_3 de 0,068 M, une température d'imprégnation de 210°C et un temps d'imprégnation de 3h 42 min. Ceci nous a permis de trouver expérimentalement les capacités d'adsorption d'iode de 708,44 mg/g ; de bleu de méthylène de 293,09 mg/g ; d'atrazine de 327,31 mg/g ; une surface spécifique de 713,0 m²/g ; un volume de micropores de 0,49 cm³/g et un volume total de pores de 0,76 cm³/g.

La caractérisation des charbons synthétisés a montré une structure poreuse à la surface de nos matériaux à travers l'analyse MEB. L'EDX a montré la présence du carbone sur le charbon actif initial et de l'argent sur le composite CA-Ag, ce qui a été confirmé par la DRX. L'analyse BET nous a montré que nos charbons sont constitués en grande quantité de micropore et d'une certaine quantité de mésopore. Toutefois on remarque une réduction de la surface spécifique après imprégnation de l'argent. Le dosage des fonctions de surface a été effectué et nous a confirmé la présence des groupements phénoliques, carboxyliques et basiques à la surface des charbons ; ce qui est vérifié par l'IRTF. Les pH_{pzc} de 7,9 ; 7,1 et 6,9 ont été obtenus pour CA, CA-HNO₃ et CA-Ag respectivement.

Afin de tester l'efficacité de notre adsorbant CA-Ag nous avons effectué des tests d'adsorption de l'atrazine et de *E.Coli*.

Dans un premier temps, nous avons testé l'efficacité du composite (CA-Ag) préparé dans l'élimination de *E.Coli*. Les résultats obtenus sont satisfaisants. Car il est démontré que la capacité d'élimination de *E.Coli* pour CA-Ag est de 3,6 unités Log UFC/ml contre 1 LogUFC/ml pour CA ce qui donne un pourcentage de réduction de 99,99 % pour CA-Ag contre 23,68 % pour

CA. Ces résultats montrent que CA-Ag a une bonne capacité d'élimination de *E.Coli* et peut donc être considérés comme un charbon antibactérien.

Dans un second temps, nous avons éliminé l'atrazine avec CA, CA-HNO₃ et CA-Ag pour voir l'influence de la modification du matériau. De cette étude, il en ressort que la modification du matériau réduit légèrement la quantité adsorbée du polluant sur le matériau, par ailleurs le pourcentage de réduction est de 99,2 % pour CA, 98,8 % pour CA-Ag et 97,6 % pour CA-HNO₃. L'isotherme de Langmuir permet de bien décrire l'adsorption de l'atrazine par les différents adsorbants avec les capacités maximales d'adsorption de 476 mg/g, 434 mg/g et 357,14 mg/g respectivement pour CA, CA-HNO₃ et CA-Ag. Ces différences sont attribuées aux caractères acide et basique des fonctions de surfaces de nos charbons. Par ailleurs, nous avons effectué une étude cinétique sur ces trois matériaux et les résultats obtenus ont montré que le modèle cinétique pseudo second ordre décrit mieux l'adsorption de l'atrazine avec les trois matériaux de par les valeurs expérimentales proches des valeurs théoriques. De plus il a été démontré que l'adsorption de l'atrazine est dominée par la diffusion intraparticulaire des molécules d'atrazine dans les pores de nos différents adsorbants. Nous avons optimisé l'élimination de l'atrazine sur CA-Ag en fonction des conditions du milieu. Pour cela, nous avons trois facteurs : la température du milieu, le pH du milieu et la force ionique (ratio atrazine/CaCl₂). A l'aide du logiciel NEMROD, les conditions d'élimination le plus indiqué pour avoir un maximum d'adsorption sont les suivantes : une température de 25°C, un pH de 7,7 et un rAtraz/CaCl₂ de 0,37 qui nous donne une capacité maximale d'adsorption de 209 mg/g.

De ce qui précède, nous pouvons conclure que les coques de noix de palme sont un précurseur potentiel pour la préparation des charbons actifs. De plus, le composite préparé est un bon matériau recommandable pour le traitement des eaux polluée par des colorants, des herbicides, et même des bactéries (telles que *E.Coli*).

En perspective, Nous comptons optimiser l'élimination des bactéries par la MRE avec tous les échantillons du plan expérimental en effectuant une cinétique plus poussée. Par la suite utiliser l'optimum (CA-Ag –*E.Coli*) pour l'élimination de l'atrazine en fonction des conditions du milieu. Utiliser le matériau synthétisé pour dépolluer une eau contenant à la fois, l'atrazine et *E.Coli* d'une part, et d'autre part pour la dépollution d'une eau réelle industrielle. Etant donné que les CA ne sont pas facilement régénérables, nous comptons après synthèse de notre composite fabriquer des billes à charbon qui pourront couramment être utilisés et régénérés.

REFERENCES

- Acevedo B., Barriocanal. C., Lupul. I., zyna Gryglewicz. G., (2015). « Properties and performance of mesoporous activated carbons from scrapyres, bituminous wastes and coal ». *Fuel*. 151, 83–90.
- Ahmed M.J., Theydan S.K., (2012). « Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics ». *Powder Technol.* 229, 237–245.
- Aik Chong L., Qipeng J., (2009). « Adsorption of phenol by oil–palm-shell activated carbons in a fixed bed ». *Chem. Eng. J.* 150, 455–461.
- Alessandro C. M., Pezoti O., Cazetta A.L., Bedin K.C., Yamazaki D.A.S., Bandoch G.F.G., Tewodros A., Visentainer J.V., Almeida V.C., (2015). « Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies ». *Chem. Eng. J.* 260, 291–299.
- Amit B., Hogland W., Marcia M., Sillanpaa M., (2013). « An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications ». *Chem. Eng. J.* 219, 499-511.
- Amphol A., Paitip T., Woranan N., (2008). « Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro- and mesopores ». *J. Anal. Pyrolysis.* 82, 279–285.
- Arami-Niya A., Daud W.M.A.W., Mjalli F.S., (2010). « Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by ZnCl₂ and physical activation for methane adsorption ». *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 89, 197–203.
- Arami-Niya A., Daud W.M.A.W., Mjalli F.S., Faisal A., Shafeeyan M.S., (2012). « Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology ». *Chem. Eng. Res. Des.* 90, 776–784.
- Arami-Niya A., Daud W.M.A.W., Mjalli F.S., (2011). « Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption ». *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 657–664.

- Arpitha B M., Narasimha S., Sinosh S., (2010). « *In Silico* Biomodelling and Docking Studies of Claudin 1: A Rational Approach of Drug Design for Enteropathogenic *E.coli* Infections ». *Int. J. Pharm. Sci. Res.* 9, 421-429.
- Ayral C., 2009. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Université de Toulouse, France. 227 P.
- Azharul I. M., Tan I.A.W., Benhouria A., Asif M., Hameed B.H., (2015). « Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation ». *Chem. Eng. J.* 270, 187–195.
- Baçaoui A., Yaacoubi A., Dahbi A., Bennouna C., Phan T. L. R., Maldonado-Hodar F.J., (2001). « Optimization of condition for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes ». *Carbon.* 39, 425–432.
- Bakhtiar K. H., Ahmad Md N., Afida A.R., Mohd A. M.N., (2010). « High removal of 4-chloroguaiacol by high surface area of oil palm shell-activated carbon activated with NaOH from aqueous solution ». *Desalination.* 257, 1–7.
- Beatriz A., Carmen B., Iwona L., Gra_zyna G., (2015). « Properties and performance of mesoporous activated carbons from scrap tyres, bituminous wastes and coal ». *Fuel.* 151, 83–90.
- Benadjemia M., Millière L., Reinert L., Benderdouche N., Duclaux L., (2011). « Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves ». *Fuel Process. Technol.* 92, 1203–1212.
- Benoit C., Xavier P., André G., Fritz S., Gérard C., 2009. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresour. Technol.* 100, 292-298.
- Bourgouin B., Konlein C., (1994). « Qualité des eaux d'un bassin versant céréalié ». Campagne 1993-1994.- Services régionaux de la protection des végétaux Midi-Pyrénées, Aquitaine, Poitou-Charentes, France. 20p.
- Byung-Joo K., Soo-Jin P., (2008). « Antibacterial behavior of transition-metals-decorated activated carbon fibers ». *J. Colloid Interface Sci.* 325, 297–299.

- Carmen C.M., (2007). « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) ». Thèse. Institut national polytechnique de Toulouse. France. 237P.
- Castro C. S., Guerreiro M. C., Goncalves M., Oliveira L. C. A., Anastacio A. S., (2009). « Activated carbon/ iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium ». *J. Hazard. Mater.* 164, 609-614.
- Chafia B., Salah M. M., Odile B., Bellat J., (2008). « Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam ». *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 82, 70–77.
- Chauveau J., Chassaing J., (2005). « Introduction À La Methode Des Plans D'expériences Par La Méthode Taguchi ». Compléments Au Cours D'asservissement, C.N.E.D Génie Electrotechnique. 62P.
- Chingombe P., Saha B., Wakeman R. J., (2006). « Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons ». *J. Colloid Interface Sci.* 302, 408-416.
- Chunjing Z., Jinlong Y., Chunxiao Z., Zhengpeng Y., (2012). « Enhanced adsorption of atrazine from aqueous solution by molecularly imprinted TiO₂ film ». *Solid State Sci.* 14. 777-781.
- Das B., Mondal N. K., (2011). « Calcareous soil as a new adsorbent to remove lead from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic study ». *Univ. J. Environ. Res. Technol.* 4, 515–530.
- Delpeux-o S., (2010). « Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone sur carbones nanoporeux » thèse, Université d'orléans. France, 180P.
- Donnenberg M. S., Whittam T.S., (2001). « Pathogenesis and evolution of virulence in enteropathogenic and Enterohemorrhagic Escherichia coli ». *J. Clin. Investig.* 107, 539–548.
- Elena F. I., (2002). « Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous ». Thèse. Université de Neuchatel. Suisse, 147P.
- Ennaciri K., Bacaoui, A., Sergent, M. Yaacoubi, A., 2014. « Application of fractional factorial and Doehlert designs for optimizing the preparation of activated carbon from argan shells ». *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 139, 48-59.

- Fadi AL M., (2006). « Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux, effet compétiteur des matières organiques naturelles ». Thèse. Université de Poitiers. France ,245P.
- Ferreira S.L.C., Walter D.S.N.L., Quintella C.M., Neto B.B., Bosque-Sendra J.M., (2004). « Doehlert matrix : a chemometric tool for analytical chemistry-review ». *Talanta*. 63, 1061-1067.
- Fisal A., Wan M. A. W. D., Mohd A. A., Rosinah R., (2013). « The effects of acid leaching on porosity and surface functional groups of cocoa (*Theobroma cacao*)-shell based activated carbon ». *chem. Eng. Res. Des.* 91,1028–1038.
- Gendrault D.S., (2004). « Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en Atrazine » Thèse. Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 207 P.
- Giles C.H., Forrester S.D., Hojiwala B.J., (1975). « Adsorption and catalysis at the solid/sulphur dioxide interface in the atmosphère, an examination of statistical data. *J. Colloid Interface Sci.* 50, 588-601.
- Gonzalez J.F., Roman S., Gonzalez-Garcia C.M., Valente Nabais J.M., Ortiz A.L., (2009). « Porosity development in activated carbons prepared from walnut shells by carbon dioxide or steam activation ». *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 7474–7481.
- González P.G., Hernández-Quiroz T., García-González L., (2014). « The use of experimental design and response surface methodologies for the synthesis of chemically activated carbons produced from bamboo ». *Fuel Process. Technol.* 127, 133–139.
- Goscianska J., Nawicki P., Nowak I., Pietrzak R., (2012). « Thermal analysis of activated carbons modified with silver metavanadate ». *Thermochim. Acta.* 541, 42-48.
- Goupy J., (2006). « Les plans d'expériences ». *Revue Modulad*, N° 34, 43p.
- Goupy J., Creighton L., (2006). « Introduction aux plans d'expériences ». Dunod, 3^{ème} édition, Paris, France, 325 P.
- Gratis M.K.B., Panyathanmaporn T., Chumnanklang R.A., Sirinuntawittaya N., Dutta A., (2008). « Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology ». *Bioresour. Technol.* 99, 4887–4895.

- Grundgeiger E., Hong Y. L., Ray L.F., Godwin A. A., Yunfeixi., (2015). «Application of organo beidellites for the adsorption of atrazine ». *Appl clay sci.* 105-106, 252-258.
- Guang-Cai C., Xiao-Quan S., Yi-Quan Z., Xiu-e S., Hong-Lin H., Shahamat U. Khan., (2009). « Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine on surface oxidized multiwalled carbon nanotubes ». *J. hazard. mater.* 169, 912-918.
- Guo J., Chong L. A., (2002). « Characterization of adsorbent prepared from oil-palm shell by CO₂ activation for removal of gaseous pollutants ». *Mater. Letters* .55, 334–339.
- Hamdaoui O., Naffrechoux E., (2007a). « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters ». *Hazard. Mater.* 147, 381-394.
- Haimour N.M., Emeish S., (2006). « Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid ». *Waste Manage.* 26, 651–660.
- Harris P. J. F.,(2005). « New Perspectives on the Structure of Graphitic Carbons ». *Crit rev. solid state mater. Sci.* 30, 235-253.
- Hart T., Shears P., (1997). « Atlas de poche de microbiologie ». Médecine-Sciences. Flamation, France, 317
- Hélène le P., (2003). « Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active : Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion ». Thèse. Université de Limoge. France. 208P.
- Hu Y.S., Zhao Y.Q., Sohoran B., (2011). « Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual ». *Desalination.* 271, 150-156.
- Ilias K. D., Christakis Paraskeva A., Petros Koutsoukos G., Alkiviades Payatakes Ch., (2006). « Adsorption of atrazine on soils: Model study ». *J. Colloid Interface Sci.* 299, 88–94.
- Ilnicka A., Walczyk M., Lukaszewicz J.P., (2015). « The fungicidal properties of the carbon materials obtained from chitin and chitosan promoted by copper salts ». *Mater. Sci. Eng.* 52, 31–36.
- Ilılay O., Mehmet ., Ramazan O., Mehmet E. (2014). « Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation ». *Fuel Process. Technol.* 125, 200–206.

- Jingyi H., Ran S., Heijman B., Rietveld L., (2015). « Reuse of spent granular activated carbon for organic micro-pollutant removal from treated wastewater ». *J. Environ. Manage.* 160, 98-104.
- Jordi L., Conxita L., Ruiz B., Fuente E., Montserrat S., Antonio D. D. (2015). « Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics ». *Process Saf. Environ. Prot.* 95, 51-59.
- Josefa J., Pedro M. Á., Vicente G., (2010). « Oxidation of activated carbon by dry and wet methods Surface chemistry and textural modifications ». *Fuel Process. Technol.* 91, 1768–1775.
- Judy A. L., Kyoung S. R., Kammann C., Funke A., Berge N. D., Neubauer Y., Maria-Magdalena T., Fühner C., Bens O., Jürgen K., Karl-Heinz E., (2011). « Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis ». *Biofuels.* 2, 89–124.
- Karam S., (2004). « Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt ». Thèse de doctorat. Université de Limoges. France. 266P.
- Karnib M., Holail H., Olama Z., Kabbani A., Hines M., (2013). « The Antibacterial Activity of Activated Carbon, Silver, Silver Impregnated Activated Carbon and Silica Sand Nanoparticles against Pathogenic *E. coli* BL21 ». *Int.J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 2, 20-30.
- Ketcha M. J., Anagho S. G., Ndi J. N., Kammege A. N., (2011). « Kinetic and equilibrium studies of the adsorption of lead (II) ions from aqueous solution onto two Cameroon clays; kaolinite and smectite ». *J. Environ. Chem. And ecotoxicol.* 11,1- 7.
- Kouotou D., Ngomo M. H., Baçaoui A., Yaacoubi A., Ketcha M. J., (2013). « Physicochemical Activation of Oil Palm Shells using Response Surface Methodology: Optimization of Activated Carbons Preparation ». *Int. J. Curr. Res.* 5,431-438.
- Kouotou D., Ngomo M.H., Baçaoui A., Yaacoubi A., Ketcha M. J., (2013). « Optimization of Activated Carbons prepared by H₃PO₄ and Steam Activation of Oil Palm Shells ». *J. Chem.* 2013,1-10.
- Kouotou D., (2014), « Optimisation des conditions de preparation des charbons actifs a base des dechets de coque de noix de palmes par la méthode des plans d'expériences : Application

- à l'élimination des polluants des eaux ». Thèse de Doctorat/PhD, Université de Yaounde I, Cameroun. 228P.
- Kriaa A., Hamdi N., Srasta E., (2010). « Removal of Cu(II) from water Pollutant with Tunisian activated lignin prepared by phosphoric acid activation ». *Desalination*. 250, 179-187.
- Knappe D.R.U., Snoeyink V.L., (1995). « Predicting the removal of atrazine by powdered and granular activated carbon. Rapport final pour la compagnie générale des eaux, 229P.
- Lacerda V.S., Lopez-Sotelo J.B., Correa-Guimarães A., Hernandez-Navarro S., Sanchez-Bascones M., Navas-Gracia L.M., Martín-Ramos P., Martín-Gi P., (2015). « Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste ». *J. Environ. Manage.* 155, 67-76.
- Lagergren S., (1898). « About the theory of so called adsorption of soluble substances ». *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*. 24, 1-39.
- Levine I.N., (1983). « Surface Chemistry. In : Physical Chemistry ». 2nd Edition, Mc Graw-Hill Book Compagny, PP 343-365.
- Li B., Lei Z., Huang Z., (2009). « Surface-treated activated carbon for removal of aromatic compounds from water ». *Chem. Eng. Technol.* 32, 763-770.
- Li L., Quinlivan P.A., Knappe D., (2002). « Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution ». *carbon*. 40, 95-100.
- Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., (2007). « Sorption Isotherms: A Review on physical bases, modelling and Measurement ». *Appl. Geochem.* 22, 249-275.
- Lopez-Ramon M., Stoeckli F., Morena-Castilla C., Carrasco M.F., (1999). « On the characterization of acidic and basic surface sites on carbon by various techniques ». *Carbon*. 37, 1215-1221.
- Mancini F., (2006). « Traitement des déchets issus de la biomasse pour la génération d'énergie ». Thèse. Université de Bordeaux 1. France, 180P.
- Malik R., Ramteke D. S., Wate S.R., (2007). « Adsorption of malachite green on ground nut shell waste based powdered activated carbon ». *Waste Manage.* 27, 1129-1138.

- Melja L., (2005). « Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbone activées ». Thèse. Université Jean Monnet de Saint-Etienne. France, 249P.
- Menéndez-díaz A. J. A., Grullon M.; (2006) « Types of carbon adsorbent and their production » Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, J.J Bandosz ; 45p.
- Morena-Castilla C., (2004). « Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials ». Carbon.42, 83-94.
- Mohammed A.S., (2002) « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale ». Thèse. Université de Neuchâtel. Suisse, 160P.
- Molina-Sabio M., Rodríguez-Reinoso F., (2004). « Role of chemical activation in the development of carbon porosity » Colloids Surf., A. Physicochem. Eng. Aspects. 241, 15–25.
- Momtaz H., Rahimi E., Moshkelani S., (2012). « Molecular detection of antimicrobial resistance genes in *E. coli* isolated from slaughtered commercial chickens in Iran ». Veterinarni medicina. 57,193-197.
- Ndi N. J., KETCHA J. M., Anagho S.G., Ghogomu J. N., Belibi B.P., (2014).
 « Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated Cola nut Shells and its ability to adsorb organics ». Int. J. Adv. Chem. Technol. 3, 01-13.
- Ndi N. J., Ketcha M.J., (2013). « The Adsorption Efficiency of Chemically Prepared Activated Carbon from Cola Nut Shells by ZnCl₂ on Methylene Blue ». J.Chem.50, 01-7.
- Ndjomgoue Y. A. C., Nanseu N. C. P., Kengne I. M., Ngameni E., (2015). « Effect of electrode material and supporting electrolyte on the treatment of water containing *Escherichia Coli* by electrocoagulation ». Int. J. Environ. Sci. Technol. 12, 2103-2110.
- Nkwaju Y. R., Ndi J. N., Belibi B. P., Kouotou D., Abega A. V., Tcheompi M. B., Ketcha J. Mbadcam., (2015). « Adsorption of Manganese (II) Ions from Aqueous Solutions onto Granular Activated Carbon (GAC) and Modified Activated Carbon (MAC) ». Inter. J. Innov. Sci. Eng. Technol. 2, 1-9.
- Nowicki P., Kazmierczak J., Pietrzak R., (2015). « Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbons prepared by physical and chemical activation of cherry stones ». Powder Technol. 269, 312–319.

- Nurshazwani B. A., Mohammed J.K. Bashir., Sumathi S., Lim J W., Ng Choon A., (2014). « Stabilized landfill leachate treatment by sugarcane bagasse derived activated carbon for removal of color, COD and NH₃-N – Optimization of preparation conditions by RSM ». *J. Environ. Chem. Eng.* **XXX**, xxx–xxx.
- OMS., (2007). *Guidelines for drinking water quality*, 3rd edition, Vol. 1, recommendation world health organization, Geneva, Suisse.23P.
- Osnick J., (2009). « Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués » doctorat, institut national des sciences appliquées de lyon. France. 164P.
- Oswaldo P. J., Cazetta A.L., Gomes R.C., Barizão É.O., Souza I. P.A.F., Tewodros A.M.C., Almeida V. C., (2014). « Synthesis of ZnCl₂-activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption ». *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **105**, 166–176.
- Ouakouak A.E.K, Youcef L., Achour S., (2010). « Élimination de l'atrazine par adsorption sur charbon actif en poudre ». *Larhyss J.* **09**, 121-129.
- Park J.B., (1992). « *Biomaterials: an introduction* ». Springer, 2nd ed., New York. 1992.
- Park Y., Sun Z., Ayoko G.A., Frost R., (2014). « Removal of herbicides from aqueous solutions by modified forms of montmorillonite ». *J. Colloid Interface Sci.* **415**, 127-132.
- Pastrana-Martinez L.M., Lopez-Ramon M.V., Moreno-Castilla C., (2009). « Adsorption and thermal desorption of the herbicide fluroxypyr on activated carbon fibers and cloth at different pH values ». *J. Colloid Interface Sci.* **331**, 2-7.
- Pejman H., Meng X., Chao N., Carol Sze Ki L., Gordon M., (2015). « A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment ». *Chem. Eng. J.* **260**, 895–906.
- Pelekani C., Snoeyink V.C., (2000). « Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution ». *Carbon.* **38**, 1423–1436.
- Pikunic J., Gubbins K.E., Pellenq R.J.M., Cohaut N., Rannou I., Guet J.M., Clinard C., Rouzaud J.N., (2002). « Realistic molecular models for saccharose-based carbons ». *App. Surf. Sci.* **196**, 98-104.

- Poerschmann J., Weiner B., Wozidlo S., Koehler R., Kopinke F.D., (2015). « Hydrothermal carbonization of poly (vinyl chloride) ». *Chemosphere*. 119, 682–689.
- Popo J.P., (2001). « Activated carbon and some applications for the remediation of soil and ground water pollution ». *J. Serb.Chem.Soc.* 67, 464-476.
- Punita D., Amar B. Singh., Natasha G. Deane., YiRan N., Sheng-Ru S., Schmidt C., John Neff., Kay Washington M., Beauchamp R.D., (2005). « Claudin-1 regulates cellular transformation and metastatic behavior in colon cancer ». *J. Clin. Invest.* 115, 1765-1776.
- Qi H., Watanabe T., Ku H. Y., Liu N., Zhong M., Lin H., (2011). « The Ybody, a Major Site for Piwi-associated RNA Biogenesis and a Gateway for Piwi Expression and Transport to the Nucleus in Somatic Cells ». *J. Biol.Chem.* 286, 3789-3797.
- Quinlivan PA., Li L., Knappe D., (2005). « Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter ». *Water Res.* 39, 63-73.
- Rabier F., (2007). « Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire ». Thèse. Institut nationale polytechnique de Toulouse. France. 239 P.
- Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., (2001). « Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions », *Chem Phys Carbon*, Radovic L.R. (ed), Marcel Dekker, New-York. 27, 227-405.
- Radovic L. R., Bockrath B., (2005). « On the Chemical Nature of Graphene Edges: Origin of Stability and Potential for Magnetism in Carbon Materials », *J. Am. Chem. Soc.* 127, 5917-5927.
- Reffas A., (2010). « Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café » thèse, université mentouri-constatine, Algérie, 237P.
- Ridder D. J., (2012). « Adsorption of organic micropollutants onto activated carbon and zeolites ». *Water Management Academic Press*, 94, 6186-6195.
- Rina S., Yinjia J., Yang L., Meiping T., Hyunjung K., (2013). « Bactericidal activity of Ag-doped multi-walled carbon nanotubes and the effects of extracellular polymeric substances and natural organic matter ». *Colloids Surf B: Biointerfaces* 104, 133– 139.

- Roozbeh H. H., Arami-N. A., Wan M. A. W. D., Sahu J. N., (2013). « Comparison of oil palm shell-based activated carbons produced by microwave and conventional heating methods using zinc chloride activation ». *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 104, 176–184.
- Salma J.M., Njoku V.O., Hameed B.H., (2011). « Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon » *Chem. Eng. J.* 174, 41-48.
- Sari K., Hanna R., Teija K., Ulla L., Toivo K., (2015). « Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution ». *J. Ind. Eng. Chem.* 21, 1354–1364.
- Sahu JN., Jyotikusum A., Meikap B. C., (2010). « Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology ». *Bioresour. Technol.* 101, 1974–1982.
- Sekirifa M. L., 2013, « Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux » Thèse. Université badji mokhtar-annaba, Algérie. 115P.
- Services de Bactériologie., (2003). « Bactériologie », Université Paris VI. France. 122 P.
- Seung-Woo N., Dae-Jin C., Seung-Kyu K., Namguk H., Kyung-Duk Z., (2014). « Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon ». *J. Hazard. Mater.* 270, 144–152.
- Sha L., Xiaoliang Y., Zhi Y., Yongzhen Y., Xuguang L., Jing Z., (2014). « Preparation and antibacterial property of silver decorated carbon microspheres ». *Appl. Surf. Sci.* 292, 480–487.
- Shoib, M., Al-swaidan, H.M., 2015. Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation. *Biomass Energy*. 73, 124-134.
- Shuting Z., Ruowen F., Dingcai W., Wei X., Qiwei Y., Zhangliu C., (2003). « Preparation and characterization of antibacterial silver-dispersed activated carbon aerogels ». *Carbon*. 42, 3209-3216.
- Slepi ka P., Slepi ková Kasálková N., Jakub S., Zde ka K., Ba áková L., Václav Š., (2015). « Nano-structured and functionalized surfaces for cytocompatibility improvement and bactericidal action ». *Biotechnol. Adv.* xxx, xxx–xxx.

- Sreeprasad T., Pradeep T., (2012). « Graphene for environmental and biological applications ». *Inter. J. Modern. Phy.* 21, 26-32.
- Suarez- Garcia, F., Martinez- Alonso, A., Tascon, J.M.D., 2002. Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives. *J. anal. Appl. pyrolysis.* 62, 93-109.
- Sun K J., chun J., (2010). « Preparation and characterization of activated carbon from rubberseed shell by physical activation with steam ». *biomass and bioenergy.* 34, 539 – 544.
- Tan I.A.W., Ahmad A.L., Hameed B.H., (2008). « Preparation of activated carbon from coconut husk: Optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology ». *J. Hazard. Mater.*153, 709–717.
- Tchegueni S and Kili KA., (2011). « Contribution à la valorisation des déchets agro-alimentaires en compost : caractérisation physico-chimique des composts et étude de leur minéralisation dans deux sols agricoles du Togo ». These. Université de Lomé. Togo, 186P.
- Terzik A.P., (2004). « Molecular properties and intermolecular forces factors balancing the effect of the carbon surface chemistry in adsorption of organic from dilute aqueous solutions ». *J. Colloid Interface Sci.* 275, 9-29.
- Terzik A.P., (2000). « The impact of carbon surface composition on the diffusion and adsorption of paracetamol at different temperatures and at the neutral Ph ». *J. Colloid Interface Sci.* 230, 219-222.
- Toufiq R. M., Lynam J.G., Helal U.M., Coronella C.J., (2013). « Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics ». *Biomass and bio energy* 49, 86-94.
- Tran Q. T., Nguyen V. S., Hoang T. K. D., Nguyen H. L., Bui T. T., Nguyen T. V. A., Nguyen D. H., Nguyen H. H., (2011). « Preparation and properties of silver nanoparticles loaded in activated carbon for biological and environmental applications ». *J. hazard. Mater.*192, 1321-1329.
- Tugce U., Gozde D., Yunus O., Ihsan Y., Jale Y., (2014). « Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process ». *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 108, 47–55.
- Urena-Amate M.D., Socias –Viciano M., Gonzalez-Pradas E., Saifi M., (2005). « Effects of ionic strength and temperature on adsorption of atrazine by a heat treated kerolite ». *Chemosphere.* 59, 69-74.

- Villacanas F., Pereira M.F.R., Orfao J.J.M., Figueiredo J.L., (2006). « Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons ». *J. Colloid Interf Sci.* 293, 128-36.
- wang-wang T., Guang-ming Z., Ji-lai G., Yang L., Xi-yang W., Yuan-Yuan L., Zhi-Feng L., Long C., Xiu-Rong Z., De-Zhu T., (2012). « Simultaneous adsorption of atrazine and Cu(II) from wastewater by magnetic multi-walled carbon nanotube ». *Chem. Eng. J.* 211-212, 470-478.
- Weihua Z., Juan Z., Pingping Z., Rongliang Q., (2015). « Atrazine immobilization on sludge derived biochar and the interactive influence of coexisting Pb(II) or Cr(VI) ». *Chemosphere.* 134, 438-445.
- Wei LI J., Peng L. Z., Kunbin Y., (2009). « Preparation of activated carbon from coconut shell chars in pilot-scale microwave heating equipment at 60KW ». *Waste Manage.* 29, 756-760.
- Weiner B., Baskyr I., Poerschmann J., Frank-Dieter K., (2013). « Potential of the hydrothermal carbonization process for the degradation of organic pollutants ». *Chemosphere.* 92, 674–680.
- Wimonrat T., Manop S., Phunsiri H., Saksit C., Chalerm R., (2011). « Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties ». *Chem. Eng. Res. Des.* 89, 335-340.
- Worthing R., Hance R.J., (1991). « Pesticide Manuals ». British Crop Protection Council, 9th édition. 41 P.
- Xianbiao W., Jin L., Wenzong X., (2012). « One-step hydrothermal preparation of amino-functionalized carbon spheres at low temperature and their enhanced adsorption performance towards Cr(VI) for water purification ». *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 415, 288– 294.
- Xiaojun M., Fan Z., Junyan Z., Lili Y., Xinyan L., (2014). « Preparation of highly developed mesoporous activated carbon fiber from liquefied wood using wood charcoal as additive and its adsorption of methylene blue from solution ». *Bioresour. Technol.* 164, 1–6.
- Yan X.M., Shi B. Y., Lu J.J., Feng C.H., Wang D.S., Tang H.X. (2008). « Adsorption and desorption of atrazine on carbon nanotubes ». *J. Colloid Interface. Sci.* 321,30–38.

- Yan X., Tong X. L., Zhan Y., (2012). « Cuprous oxide nanoparticles dispersed on reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction ». *Chem. Commun. Camb.* 48, 1892 -1894.
- Yang T., Lua A.C., (2003). « Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation ». *J. Colloid Interface Sci.* 267, 408–417.
- Yang Z., Zi-qiang W., Xin Z., Wei L., Shou-xin L., (2013). « Antibacterial action of silver-doped activated carbon prepared by vacuum Impregnation ». *Appl Surf. Sci.* 266, 67– 72.
- Yang Z., Fang F., Hong-Mei X., Qing-Ping F., Lian-You X., Shao-Yun F., (2015). « Preparation of pore-size controllable activated carbon fibers from bamboo fibers with superior performance for xenon storage. ». *Chem. Eng. J.* 270, 528–534.
- Yavuz G., Zeki A., (2014). « Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol ». *Appl. Surf. Sci.* 313, 352–359.
- Yihua L., Zhenzhen X., Xiaoguang W., Wenjun G., Guonian Z., (2010). « Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soil ». *J. Hazard. Mater.* 178, 462-468.
- Yinjia J., Zhaoyi D., Fei L., Hyunjung K., Meiping T., Yanglong H., (2013). « Bactericidal mechanisms of Ag₂O/TNBs under both dark and light conditions ». *water res.* 47, 1837-1847.
- Ying Z., Zi-qiang W., Xin Z., Wei L., Shou-xin L., (2013). « Antibacterial action of silver doped activated carbon prepared by vacuum impregnation ». *Appl. Surf. Sci.* 266, 67-72.
- Ying-Pin H., Chia-Hung H., Hsing-Cheng H., Jia W., (2015). « Optimization of highly microporous activated carbon preparation from Mosobamboo using central composite design approach ». *J. Taiwan Inst. Chem. Engin.* 000, 1–10.
- Yuanyuan S., Qinyan Y., Baoyu G., Yan W., Yuan G., Qian L., (2013). « Preparation of highly developedmesoporous activated carbon by H₄P₂O₇ activation and its adsorption behavior for oxytetracycline ». *Powder Technol.* 249, 54–62.
- Zhang B., Lin Y., Tang X., Xu Y., Xie G., (2010). « Mechanism of antibacterial activity of silver and praseodymium-loaded white carbon black ». *J. rare Earth.* 28, 4p.

Zhenzi L., Lijun F., Tao Z., Kang L., (2011). « Facile synthesis of Ag nanoparticles supported on MWCNTs with favorable stability and their bactericidal properties ». *J. Hazard. Mater.* 187, 466-472.

Ziati M., (2012). « Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement ». Doctorat. Université Badji Mokhtar-annaba. Algérie. 136P.

ANNEXES

Annexe1 : Données sur l'optimisation de l'activation physique du charbon actif à 850°C à la vapeur d'eau

Tableau A.1 : Données de l'optimisation de l'activation de CA à la vapeur d'eau

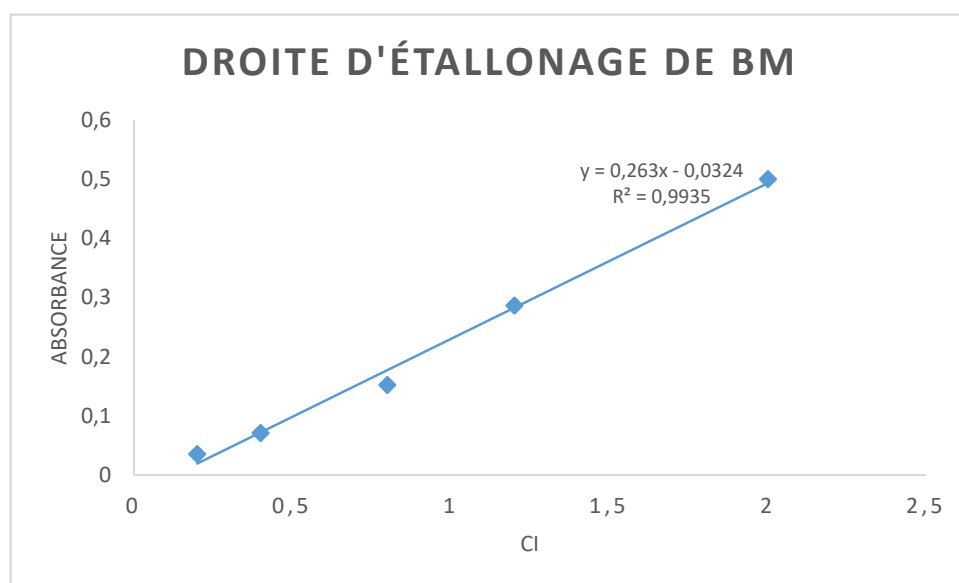
temps d'activation	Rendement %	Burn-off %	% BM (mg/g)	I2 (mg/g)
1	24	32,72	437,6	422,45
2	21	42,72	444,5	474,9
3	19,06	48	490,9	528,6
4	16,73	54,36	500	691,1
6	14,16	61,36	540,33	879,54
7	13,24	63,9	409,66	785
8	10,3	71,2	335,37	770

Annexe 2 : Préparation solution de BM

Nous avons préparé une solution de BM de 300 mg/L dans une fiole de 1 L. Pour ce faire, Nous avons pesé 0.3 g de poudre de BM que nous avons introduite dans la fiole de 1 L, puis ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Nous avons laissé sous agitation toute la nuit, puis le lendemain, nous avons filtré pour éliminer les petites particules de non dissoutes.

Tableau A.2 : valeurs des Ci et des absorbances

Ci	0,2	0,4	0,8	1,2	2
Absorbance	0,036	0,072	0,153	0,286	0,5



Annexe 3 : Préparation de la solution de I₂ et de thiosulfate (Na₂S₂O₃)

La préparation de la solution d'iode d'un litre à 0,002 N est faite par le mélange de 0,25381 g de I₂ et 0,6 g de KI dans une fiole de 1 L puis complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Le mélange est agité pendant 24 heures en absence de la lumière puis utilisé par la suite pour les tests.

Par ailleurs, la solution de thiosulfate de sodium de 0,005N est effectué en pesant 1,24g de la poudre du composé que l'on met dans une fiole de 1L puis on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Le mélange est agité pendant quelque minute puis utilisé pour le dosage.

Annexe 4 : Valeurs du pH_{PZC} de CAP, CA-HNO₃ et CA-Ag

pH _i	2	4	6	8	10	12
pH _f CAP	2,4	7,58	7,68	7,96	8,46	11,31
pH _f CA-HNO ₃	2,2	6,69	7,05	7,22	7,23	10,91
pH _f CA-Ag	2,43	3,53	5,05	6,46	7,2	12,12

Annexe 5 : Données statistique sur la Réponse I₂

Tableau 5.1 : Analyse de la variance de la réponse Y₁

Source de variation	Somme des carrés	Degés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	1,4458 E + 0004	9	1,6065 E + 0003	19,6428	0,0604***
Résidus	5,7250 E +0002	7	8,1786 E + 0001		
Validité	2,4979 E + 0002	3	8,2636 E + 0001	1,0183	47,3
Erreur	3,2459 E + 0002	4	8,1148 E + 0001		
Total	1,5031E +0004	16			

Tableau .5.2 : Estimation et statistique des coefficients

Ecart Type de la réponse	9,044
R ²	0,962
R ² A	0,913
R ² pred	0,702
PRESS	4473,892
Nombre de degrés de liberté	7

Annexe 6 : Données sur la réponse de BM

Tableau 6.1 : Analyse de la variance de Y₂

Source de Variation	Somme des Carrés	Degrés de Liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	1,5323E+0004	9	1,7025E+0003	56,2310	< 0,01 ***
Résidus	2,1194E+0002	7	3,0278E+0001		
Validité	1,2107E+0002	3	4,0358E+0001	1,7765	29,0
Erreur	9,0872E+0001	4	2,2718E+0001		
Total	1,5535E+0004	16			

Tableau 6.2 : Estimations et statistiques des coefficients de la réponse Y₂

Ecart Type de la réponse	5.503
R ²	0,986
R ² A	0,969
R ² pred	0,866
PRESS	2079,176
Nombre de degrés de liberté	7

Annexe 7 : Donnée sur la réponse Y₃

Tableau 7.1 : Analyse de la variance de Qmax de l'atrazine

Source de Variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	1,8252E+0004	9	2,0280E+0003	48,7674	< 0,01 ***
Résidus	2,9110E+0002	7	4,1586E+0001		
Validité	2,3511E+0002	3	7,8372E+0001	5,5994	6,6
Erreur	5,5985E+0001	4	1,3996E+0001		
Total	1,8543E+0004	16			

Tableau 7.2 : Estimations et statistiques des coefficients de la réponse

Ecart Type de la réponse	6,449
R ²	0,984
R ² A	0,964
R ² pred	0,792
PRESS	3849,338
Nombre de degrés de liberté	7

Annexe 8 : Données sur la réponse Y₄**Tableau 8.1 : Analyse de la variance de S-BET**

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	1,65044E+0004	9	1,83382E+0003	34,4547	0,0415 ***
Résidus	3,19345E+0002	6	5,32241E+0001		
Validité	2,04145E+0002	2	1,02072E+0002	3,5442	13,0
Erreur	1,15200E+0002	4	2,88000E+0001		
Total	1,68238E+0004	15			

Tableau 8.2 : Estimations et statistiques des coefficients de la réponse

Ecart Type de la réponse	7.30
R ²	0,981
R ² A	0,953
R ² pred	1,000
PRESS	N.D.
Nombre de degrés de liberté	6

Annexe 9 : Données sur la réponse Y₅

Tableau 9.1 : Analyse de la variance de V Microp

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	0,0743	9	0,0083	45,0876	0,0242 ***
Résidus	0,0011	6	0,0002		
Validité	0,0006	2	0,0003	2,5776	19,1
Erreur	0,0005	4	0,0001		
Total	0,0754	15			

Tableau 9.2 : Estimations et statistiques des coefficients de la réponse

Ecart Type de la réponse	0,014
R ²	0,985
R ² A	0,964
R ² pred	1,000
PRESS	N.D.
Nombre de degrés de liberté	6

Annexe 10 : Données statistiques sur la réponse Y₆

Tableau 10.1 : Analyse de la variance de la réponse V tot. Por

Source de variation	Somme des carrés	Degrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Régression	0,0525	9	0,0058	50,8079	00193 ***
Résidus	0,0007	6	0,0001		
Validité	0,0004	2	0,0002	2,3043	21,6
Erreur	0,0003	4	0,0001		
Total	0,0532	15			

Tableau 10.2 : Estimations et statistiques de la réponse

Ecart Type de la réponse	0,011
R ²	0,987
R ² A	0,968
R ² pred	1,000
PRESS	N.D.
Nombre de degrés de liberté	6

Tableau 10.3 Données de DRX sur les différents échantillons selon le logiciel Highscore

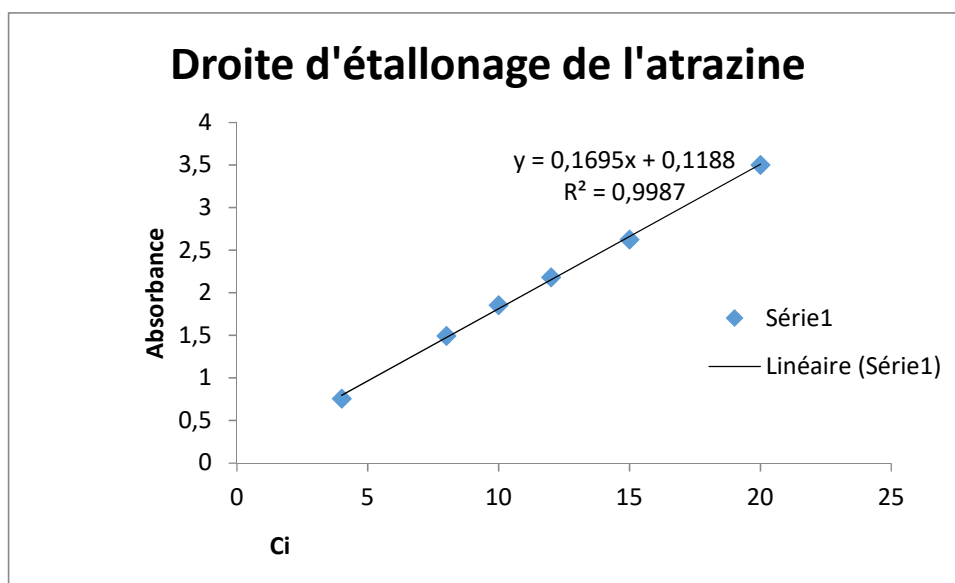
Expériences (Rand)	Position : 2°Th	Intensité (%)	d [Å]	Atomes correspon dant	Ratio I _{Ag} /I _C	Taille des cristallites[Å]
1 240°C 2h30 0,075M	25,119	5,02	3,54236	C	19,92	13280,05
	37,9093	100,00	2,37343	Ag	14,2	328,4187
	44,1036	71,17	2,05340	Ag	9,7	406,4709
	64,2069	48,76	1,45063	Ag		367,4977
2 292°C 2h30 0,087M	26,0057	5,12	3,42355	C	19,53	13169,49
	37,7349	100,00	2,38400	Ag	7,47	398,1688
	43,8570	38,24	2,06437	Ag	10,097	334,8653
	64,0491	51,70	1,45382	Ag		272,2319
3 275°C 1h18 0,075M	24,9417	0,52	3,56714	C	192,3	13303,54
	37,8784	100,00	2,37530	Ag	100,74	328,3883
	44,0007	50,37	2,05796	Ag	117,52	248,6424
	64,2100	58,76	1,45057	Ag		272,4761
4 240°C 2h30 0,075M	25,1190	4,39	3,54236	C	22,77	13280,05
	37,9642	100,00	2,37013	Ag	15,25	508,3605
	44,0649	66,94	2,05511	Ag	15,9	248,699
	64,2720	69,80	1,44932	Ag		180,255
5 205°C 3h42 0,075M	25,2964	1,90	3,51793	C	52,63	13257,02
	37,8116	100,00	2,37934	Ag	27,71	328,3227
	44,0192	52,64	2,05714	Ag	32,26	335,0587
	64,2520	67,00	1,44972	Ag		272,5401
6 223°C	25,6511	0,57	3,47008	C	175,44	13212,35
	37,7065	100,00	2,38573	Ag	87,04	279,5384

1h18	43,8784	48,47	2,06341	Ag	99,96	248,5349
0,087M	64,1329	56,98	1,45213	Ag		216,7501
7	24,9417	1,41	3,56714	C	70,92	13303,54
240°C	37,9701	100,00	2,36977	Ag	42,43	398,4487
2h30	44,1218	59,83	2,05259	Ag	35,73	335,1809
0,075M	64,2035	50,38	1,45070	Ag		272,4663
8	24,0550	14,20	3,69659	C	7,04	13428,07
257°C	37,9804	100,00	2,36915	Ag	2,7	398,46
3h42	44,1870	38,35	2,04971	Ag	2,31	248,80
0,063M	64,3332	32,86	1,44809	Ag		180,32
9	23,7003	23,24	3,75110	C	4,3	28555,64
188°C	38,0080	100,00	2,36750	Ag	2,29	279,6312
2h30	44,1186	53,69	2,05273	Ag	1,71	248,6596
0,087M	64,3242	39,84	1,44827	Ag		216,736
10	24,5870	8,32	3,61779	C	12,02	13351,92
257°C	37,8798	100,00	2,37521	Ag	6,7	398,341
3h42	44,0891	55,44	2,05404	Ag	5,5	335,1417
0,087M	64,2753	45,51	1,44925	Ag		272,5756
11	24,5870	27,32	3,61779	C	3,66	13351,92
240°C	37,8817	100,00	2,37510	Ag	1,38	508,2347
2h30	43,9746	37,78	2,05912	Ag	1,87	164,5252
0,05M	64,2507	51,18	1,44975	Ag		272,5381
12	24,4097	4,00	3,64367	C	25	13376,82
240°C	37,7823	100,00	2,38111	Ag	18,235	328,294
2h30	43,9793	72,94	2,05891	Ag	15,85	335,0107
0,1M	64,1780	63,39	1,45121	Ag		367,4376
13	24,2323	1,83	3,66993	C	54,64	13402,2
223°C	37,8527	100,00	2,37685	Ag	30,88	398,3087
1h18	44,0094	56,51	2,05757	Ag	29,59	248,6501
0,063M	64,1623	54,15	1,45153	Ag		180,1458
14	24,4097	2,41	3,64367	C	41,49	13376,82
188°C	37,8953	100,00	2,37428	Ag	29,52	398,3594
2h30	44,0892	71,15	2,05403	Ag	22,33	335,1419
0,063	64,2238	53,82	1,45029	Ag		272,4971
15	25,4737	4,71	3,49384	C	21,23	13234,46
240°C	37,9438	100,00	2,37135	Ag	11,66	243,7668
2h30	44,1317	54,91	2,05215	Ag	9,32	248,7581
0,075M	64,2662	43,88	1,44943	Ag		367,6214

16	24,2323	4,92	3,66993	C	20,33	13454,42
240°C	38,1061	100,00	2,36163	Ag	1,39	508,3574
2h30	44,1959	72,20	2,04932	Ag	1,95	335,161
0,075M	64,3064	51,38	1,44863	Ag		216,9264
17	24,5870	12,84	3,61779	C	7,79	13351,92
292°C	37,9444	100,00	2,37132	Ag	4,5	398,418
2h30	44,1494	57,94	2,05137	Ag	4,11	335,2139
0,063	64,3045	52,79	1,44867	Ag		367,7012
18	25,1190	58,40	3,54236	C	1,71	13280,05
	37,9635	100,00	2,37017	Ag	1,36	279,7533
	44,0322	79,96	2,05656	Ag	1,1	335,0738
	64,2211	64,35	1,45034	Ag		446,2863

Annexe 11 : valeurs droite d'étalonnage de l'adsorption de l'atrazine

Ci	4	8	10	12	15	20
Absorption	0,755	1,493	1,855	2,181	2,626	3,5



Annexe 12 : Valeurs de la variation du temps de contact

Tableau 12.1 : Données sur la variation du temps de contact et la quantité adsorbée pour CAP, CA-HN₃et CA-Ag

Temps (min)	Qe CAP (mg/g)	Qe CA-Ag (mg/g)	Qe CA-HNO ₃ (mg/g)
0	0	0	0
30	187,74	165,98	176,08
40	191,8	174,4	181,22
60	194,6	181,64	187,43
120	197,08	193,03	191
180	197,08	193,9	193,48
240	196,6	192,83	193,48

Tableau 12.2 : valeurs du taux d'élimination de l'atrazine

Temps (min)	Rdt CAP (%)	Rdt CA-Ag (%)	Rdt CA-HNO ₃ (%)
0	0	0	0
30	93,87	82,99	88,04
40	95,99	87,2	90,6
60	97,25	90,82	93,7
120	98,54	96,51	95,5
180	98,4	96,7	96,74
240	98,3	96,4	96,8

Annexe 13 : Valeurs de la variation de la masse des adsorbants

Tableau 13.1 : Données de la variation de la masse

m (g)	Qe CAP (mg/g)	Qe CA-HNO ₃ (mg/g)	Qe CA-Ag (mg/g)
0,0025	507,92	688,72	522,44
0,005	378,3	313,8	278,04
0,01	198,26	187,87	193,39
0,015	133,41	131,26	132,83
0,02	99,98	98,535	99,67

Tableau 13.2 : Valeurs du taux d'élimination

m (g)	Rdt CAP (%)	Rdt CA-HNO ₃ (%)	Rdt CA-Ag (%)
0	0	0	0
0,0025	63,5	85,38	64,8
0,005	93,06	77,8	68,93
0,01	98,31	93,16	95,89
0,015	99,24	97,63	98,8
0,02	99,2	97,72	98,84

Annexe 14 : Valeurs des isothermes**Tableau 14.1** : Données de la Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour CAP

Ce CAP	CAP		
	1/Ce	Qe	1/Qe
7,468	0,1339	507,92	0,002
1,4	0,714	378,3	0,003
0,34	2,94	198,26	0,005
0,154	6,49	133,41	0,0075
0,169	5,92	99,98	0,01

Tableau 14.2 : Donnée de la Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour CA-HNO₃

CA-HNO ₃			
Ce	1/Ce	Qe	1/Qe
2,948	0,3392	688,72	0,0014
4,476	0,223	313,8	0,0032
1,379	0,725	187,87	0,0053
0,477	2,1	131,26	0,0076
0,459	2,18	98,535	0,01

Tableau 14.3 : Donnée de la transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour CA-Ag

CA-Ag			
Ce CA-Ag	1/Ce	Qe	1/Qe
7,105	0,1407	522,44	0,0019
6,264	0,1596	278,04	0,0036
0,827	1,209	193,39	0,0052
0,241	4,15	132,83	0,0075
0,232	4,31	99,67	0,01

Tableau 14.4 : Données de la Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour CAP

Ce CAP	CAP		
	logCe CAP	Qe	LogQe
7,468	2,01	507,92	6,23
1,4	0,34	378,3	5,92
0,34	-1,07	198,26	5,28
0,154	-1,87	133,41	4,9
0,169	-1,78	99,98	4,59

Tableau 14.5 : Donnée de la Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour CA-HNO3

Ce CA-HNO3	CA-HNO3		
	LogCe CA-HNO3	Qe	LogQe
2,948	1,08	688,72	6,53
4,476	1,49	313,8	5,74
1,379	0,32	187,87	5,23
0,477	-0,74	131,26	4,87
0,459	-0,78	98,535	4,58

Tableau 14.4 : Donnée de la transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour CA-Ag

Ce CA-Ag	CA-Ag		
	LogCe Ca-Ag	Qe	Log Qe
7,105	1,96	522,44	6,26
6,264	1,84	278,04	5,62
0,827	-0,19	193,39	5,26
0,241	-1,42	132,83	4,9
0,232	-1,46	99,67	4,59

Annexes 15 : Valeurs des modèles cinétiques**Tableau 15.1:** Valeurs du modèle cinétique pseudo premier ordre pour les différents adsorbants

Temps	ln(qe-qt)	ln(qe-qt)CA	ln(qe-qt) Cag
	CAP	HNO3	
0	0	0	0
0,5	2,23	2,7	3,3
0,66	1,66	2,28	2,92
1	0,91	1,27	2,43
3	-1,27	-0,9	-0,14
4	-0,73	-0,9	-1,6

Tableau 15.2 : Valeurs du modèle cinétique pseudo second ordre

Temps	t/Qt CAP	t/Qt CA-Ag	t/Qt CA-HNO3
0	0	0	0
0,5	0,0027	0,003	0,0028
0,66	0,0035	0,0038	0,0037
1	0,0051	0,0055	0,0053
2	0,01	0,01	0,01
3	0,015	0,015	0,016
4	0,02	0,021	0,021

Tableau 15.3 : Valeurs de la diffusion intraparticulaire

t1/2	Qt CAP	Qt CA-HNO3	Qt CA-Ag
0	0	0	0
0,7	187,74	176,08	165,98
0,8	191,8	181,22	174,4
1	194,6	187,43	181,64
1,4	197,08	191	193,03
1,7	197,08	193,48	193,9

Annexes 16: Données de l'optimisation de l'adsorption de l'atrazine en fonction des conditions du milieu

Tableau 16.1 : Donnée de l'analyse de la variance de la réponse Y₇

Source de variation	deSomme Carrés	desDegrés de liberté	Carré moyen	Rapport	Signif
Regression	3,09315E+0003	9	3,43683E+0002	26,1330	0,01 ***
Résidus	2,36723E+0002	18	1,31513E+0001		
Validité	1,25304E+0001	2	6,26520E+0000	0,4471	65,2
Erreur	2,24193E+0002	16	1,40120E+0001		
Total	3/32987E+0003	27			

Tableau 16.2 : Estimations et statistiques de Y₇

Ecart Type	3.626
R ²	0.929
R ² A	0.893
R ² pred	1.000
PRESS	N.D
Nombre de degrés de liberté	18

Annexe 17 : Données sur l'adsorption de *E.Coli*

Tableau 17.1: Donnée sur l'élimination de *E.Coli* à 500PPm par CA-Ag

Temps	charbon Ag 500ppm		No/NT	Log(No/Nt)	%Taux d'abattement
	cel restante	cel absorbée			
0h	7,8	0	1	0	0
0.5h	2,5	5,3	0,32051282	-0,49415459	67,95
1h	2,65	5,15	0,33974359	-0,46884873	66,02
2h		7,35	0,05769231	-1,23888209	94,23
3h	0,45 5,15	2,65	0,66025641	-0,18028737	33,97
4h	3	4,8	0,38461538	-0,41497335	61,54
5h	1,85	5,95	0,23717949	-0,62492287	76,28

Tableau 17.2 : Données sur l'élimination de *E.Coli* à 500PPm par CAP

Temps	charbon ci 500ppm		No/NT	Log(No/Nt)	% Taux d'abattement
	cel restante	cel absorbée			
0h	2,5	0	1	0	0
0.5h	1,25	1,25	0,5	-0,30103	50
1h	1,65	0,85	0,66	-0,18045606	34
2h	4,65	-2,15	1,86	0,26951294	86
3h	3,25	-0,75	1,3	0,11394335	30
4h	0,65	1,85	0,26	-0,58502665	74
5h	2,2	0,3	0,88	-0,05551733	12

Tableau 17.3: Données sur l'élimination de *E.Coli* à 1000PPm par CA-Ag

Temps	Charbon Ag 1000ppm		No/NT	Log(No/Nt)	%Taux d'abattement
	cel restante	cel absorbée			
0h	72,4	0	1	0	0
0.5h	55,625	16,775	0,7683011	-0,11446854	23,1698895
1h	3	69,4	0,04143646	-1,38261731	95,8563536
2h	12,625	59,775	0,17437845	-0,75850718	82,5621547
3h	3,00888889	69,39111111	0,04155924	-1,38133242	95,8440761
4h	2,99555556	69,40444444	0,04137508	-1,38326119	95,8624923
5h	0,34	72,06	0,00469613	-2,32825965	99,5303867

Tableau 17.4 : Données sur l'élimination de *E.Coli* à 1000PPm par CAP

charbon ci 1000ppm					
Temps	cel restante	cel absorbée	No/NT	Log(No/Nt)	% Taux d'abattement
0h	26,8888889	0	1	0	0
0.5h	18,875	8,01388889	0,70196281	-0,1536859	29,75
1h	22,625	4,26388889	0,84142562	-0,07498427	14,75
2h	21,5625	5,32638889	0,80191116	-0,09587374	19,71
3h	22,3888889	4,5	0,83264463	-0,07954032	16,73
4h	3,76	23,1288889	0,13983471	-0,85438501	85,98
5h	6,5	20,3888889	0,24173554	-0,6166595	75,82

Tableau 17.5 : Elimination de *E.Coli* par CA-Ag à 1500PPm

charbon Ag 1500ppm					
Temps	cel restante	cel absorbée	No/NT	Log(No/Nt)	% Taux d'abattement
0h	8,12666667	0	1	0	0
0.5h	5,18333333	2,94333333	0,63781788	-0,19530331	36,22
1h	4,575	3,55166667	0,56296144	-0,24952135	43,703
2h	0,82333333	7,30333333	0,10131255	-0,99433675	89,87
3h	1,29333333	6,83333333	0,15914684	-0,79820198	84,08
4h	2,9	5,22666667	0,35684988	-0,44751445	64,32
5h	0,00666667	8,12	0,00082034	-3,08600371	99,99

Tableau 17.6 : Données sur l'élimination de *E.Coli* par CAP à 1500PPm

charbon ci 1500ppm					
Temps	cel restante	cel absorbée	No/NT	Log(No/Nt)	% Taux d'abattement
0h	57	0	1	0	0
0.5h	16,8	40,2	40,2	1,60422605	70,52
1h	16,25	40,75	40,75	1,61012761	71,49
2h	11	46	46	1,66275783	80,7
3h	9,83333333	47,1666667	47,1666667	1,67363519	82,75
4h	19,08	37,92	37,92	1,57886833	66,52
5h	43,5	13,5	13,5	1,13033377	23,68

LISTE DES PUBLICATIONS DE THESE

1) **NKWAJU YANOU Rachel**, BACAOUI Abdelaziz, NDI Julius NSAMI, KOUOTOU Daouda, YAACOUBI Abdelrani., LOURRAT Mehdi., LAFDI K, KETCHA MBADCAM Joseph, “ Antibactériale properties of AgNO₃-Activated carbon composite on Escherichia Coli: Inhibition action” International Journal of Advanced Chemistry, 6(1), 46-52, 2018.

2) **Nkwaju Yanou R**, Bacaoui A, Kouotou D, Ndi Nsami J, Dammi DjimiE.G, Yaacoubi A, Louarrat M., Ketcha Mbadcam J , « Optimization Study of the Removal of Atrazine from aqueous solution on to composite Activated carbon-silver using Response Surface Methodology » Materials Sciences and Application, 8, 258-272, 2017.

3) **Nkwaju Yanou Rachel**, Kouotou Daouda, Bacaoui Abdelaziz, Dammi Djimi Estelle Gaelle, Yaacoubi Abdelrani, Ketcha Joseph Mbadcam, « influence of modification of the activated carbon on the Adsorption of atrazine: equilibrium study and kinetics » International Journal of Engineering Sciences & Research Technology, 5 (9), 2016.



Antibacterial properties of AgNO₃-activated carbon composite on Escherichia coli: inhibition action

Nkwaju Yanou Rachel¹, Baçaoui Abdelaziz², Ndi Julius Nsami³, Kouotou Daouda^{3*},
Yaacoubi Abdelrani², Lourrat Mehdi², Lafdi Khalid⁴, Ketcha Mbadcam Joseph³

¹ Local Materials Promotion Authority/MIPROMALO, P.O Box: 2396 Yaoundé, Cameroon

² Department of Chemistry, Faculty of Science Semlalia Marrakech, P.O. Box 2390 Marrakech, University Cadi Ayyad, Morocco

³ Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, P.O Box 812 Yaoundé, University of Yaoundé I, Cameroon

⁴ University of Dayton College, 300 College Park, Dayton, OH 45469, USA

*Corresponding author E-mail: kouotoudaouda@gmail.com

Abstract

AgNO₃- activated carbon composite based palm kernel shell was prepared by hydrothermal carbonization. The concentration of AgNO₃, activation temperature and impregnation time were investigated on five responses (iodine number, methylene blue number, BET surface area, micropore volume and total pore volume). The most influential parameters of the preparation process were optimized using the Doehlert optimal design. From the ANOVA, the following optimal conditions of preparation were retained: 0.068 mol/L, 210°C and 3.7 h for AgNO₃ concentration, activation temperature and impregnation time respectively. The activated carbon (AC) and the composite (AC-AgNO₃) were characterized using Fourier Transform infrared spectroscopy, X-Ray diffraction, Scanning Electron Microscopy coupled to Energy Dispersive X-ray spectroscopy and measurements of the surface area. The XRD pattern and SEM-EDX clearly confirmed the presence of silver in the composite. The experimental parameters of AC- AgNO₃ composite were as followed: 708.44 mg/g; 293.09 mg/g; 713.0 m²/g; 0.49 cm³/g and 0.76 cm³/g, for iodine number, methylene blue number, BET surface area, micropore volume and total pore volume of AC- AgNO₃ respectively. The antibacterial test carried on Escherichia Coli showed that AC-AgNO₃ composite has a high-improved antibacterial property of 99.99% fixation with a dosage of 1500 ppm for 5 hours of contact time.

Keywords: Activated Carbons; Biomass; Contaminants; Escherichia Coli; Wastewater.

1. Introduction

Activated Carbon is a black solid substance usually prepared in granular or powder forms [1]. Because of its well-developed porous structures, large active surface area and good mechanical properties, it is currently one of the most effective adsorbent [2]. Activated carbons have been used in industrial wastewater and gas treatment [3], as catalyst support in the catalytic processes and as electrode's materials in electrochemical devices and processes [4]. Significant research has been devoted to the production of activated carbons from lignocellulosic material's wastes [5]. This including, argan shells [6], sugarcane bagasses [7], cherry stones [8], olives wastes cakes [9], date palm tree fronds [10], wood [11], bamboo [12], palm kernels shell [13, 14], apple pulp [15]. In Cameroun, large quantity of palm kernel shell is generated annually. To reduce these solid wastes and give them an added value, it is better to transform them as activated carbon for the removal of various pollutants. Even if, there are several of activated carbons, the antibacterial activated carbon seems to be interesting in this point of view. Therefore, many authors developed several methods of impregnation of activated carbon by silver followed by a carbonization step at high temperature (up to 600°C). To avoid this energy consumption, the present work proposed to carry out an impregnation with silver on activated carbon at low temperature using a Hydrothermal Carbonization (HTC) techniques. The

aforementioned technique is carried out at temperature between 180-300°C with the advantage of obtaining 100% of the impregnated product. Thus, the main objective of this present work is to evaluate the antibacterial properties of the composite activated carbon on Escherichia coli, which is an indicator of fecal contamination. For this purpose, the Doehlert optimal design was used to optimize this process by determining the optimal conditions of impregnation of AC using AgNO₃ by HTC technique.

2. Materials and methods

2.1. Raw material

The palm kernel shells were collected in the locality of Bafang in the West region of Cameroon. They were washed intensively with distilled water and sun dried for several days. After that, they were then crushed and sieved to collect particles of sizes ranging between 2- 2.5 mm.

2.2. Activated carbon preparation

30.0 g of sieved palm kernel shell were placed in the furnace at the heating rate of 10 °C/min, from the ambient temperature to 400°C, under a flow of N₂ gas and left for a 2 hours stay at this tempera-

ture. After which the sample was further heated, under a flow of water steam (0.1 mL/min), from 400°C to 850°C and soaked at this final temperature for 6 hours then cooling to room temperature. The activated sample was washed in distilled water, dried, ground, and sieved over a 50µm mesh.

2.2.1. Acid treatment of activated carbon

The activated carbon was carboxylated using concentrated HNO₃ [16]. An amount of 25.0 g of activated carbon was suspended in 500 mL concentrated HNO₃ (1mol/L). The mixture was stirred vigorously for 12 hours at 110°C. The resulting activated carbon was collected by filtration and washed with distilled water to a pH of 7 and dried at 105°C in an oven for 24 hours.

2.2.2. Impregnation of activated carbon by hydrothermal carbonization

A given mass of the functionalized activated carbon was added to an aqueous solution of AgNO₃. The mixture was placed in a tubular furnace for Hydrothermal Carbonization, after 1.0 hour, the temperature is set at the desired temperature (180 – 300°C) and desired times (1 – 4 hours) as proposed by the experimental plan. The different samples obtained were washed and dried at 105°C in an oven for further tests.

2.3. Experimental design

Design of experiments consists of a set of mathematical and statistical techniques that can be used to quantify the relationship between output variables (responses) and the input variables [17] in order to determine the optimum operating variables. In this study, the Doehlert experimental design was performed [6]. Three parameters were selected and coded as: X₁ for AgNO₃ concentration (0.05-0.1mol/L); X₂ for the impregnation temperature (180-300°C) and X₃ for impregnation time (1-4hours). The performance of the system was estimated by the analysis of five responses which are iodine number (Y₁); methylene blue adsorption (Y₂), BET surface area (Y₃), micropore volume (Y₄) and total pore volume (Y₅). The experimental design matrix of 17 experiments is given in Table 2 above. Each row represents an experimental run, and each column represents the tested variables. The responses are assumed to be affected by three variables and the experimental data were analyzed to fit the following second order polynomial equation:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{11} X_1 X_1 + b_{22} X_2 X_2 + b_{33} X_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 \quad (1)$$

Where, Y is the predicted response, b₀ is the constant coefficient, b₁, b₂; b₃ are the linear coefficients and b₁₁, b₂₂, b₃₃ the quadratic coefficients of the X₁, X₂, and X₃ factors respectively. b₁₂, b₁₃, and b₂₃, are the coefficients of the interaction terms X₁X₂, X₁X₃ and X₂X₃ respectively. The data from the Doehlert modeling were treated with the NEMROD software for regression analysis, to fit the equations developed and also to evaluate the statistical significance of the equations obtained.

2.4. Adsorption tests

Two adsorbates were chosen (iodine and methylene blue) for the adsorption tests. The iodine number is determined according to the ASTM D4607-94 Method and was estimated by mixing the activated carbon with 0.02 N of iodine solution shaken for 4.0 hours and then titrated with Na₂S₂O₃ solution. For the methylene blue adsorption, 10.0 mg of activated carbon was added to a conical flask containing 100.0 mL of aqueous solution of methylene blue prepared using distilled water in desired concentration. The mixture was stirred for 4.0 hours. The suspension filtered and the concentration of the supernatant determined using an UV-Visible spectrophotometer at a wavelength of 660 nm for methylene blue.

The adsorption capacity was calculated using the following formula:

$$Q_{ads} = (C_o - C_e)V/m \quad (2)$$

Where, Q_{ads} (mg/g) is the adsorbed amount, C_o and C_e (mg/L) are the initial and equilibrium concentrations of the iodine or methylene blue solutions respectively. V (L) is the volume of the solution, and m (g) is the mass of the adsorbent used.

2.5. Antibacterial activity

E. coli ATCC25922 was used to study the antibacterial properties of activated carbon and AC-Ag using the plate counting method. The activated carbon and AC- AgNO₃ were sterilized in an autoclave at 121°C for 15 min. The amount of materials was adjusted to have concentration from 500 at 1500 ppm and sterilized in an autoclave. A single colony of E. coli was selected and cultured overnight to grow to a concentration of 10⁶CFU (Colony forming units)/mL. The sample was placed in distilled water (20.0 mL) containing about 10⁶CFU/mL of E.Coli. The mixture was aerobically incubated at 37°C under agitation from 0 to 5.0 hours. At given time period, 1.0 mL of the treated solution was removed and diluted with 100.0 mL of distilled water (this is to adjust the bacterial concentration of the solution to ensure that the bacterial colonies can be easily and correctly counted). 1.0 mL of the dilute solution was transferred onto an agar plate and incubated at 37°C for 24 hours. The number of bacterial colonies on the plate was then counted.

2.6. Characterization

Fourier Transform Infrared (FT-IR) analysis was used to identify the various functional groups on the prepared ACs. Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to characterize the surface morphology and Energy Dispersive X-ray (EDX) to determine the chemical composition. The specific surface area, pore volume, total pore volume and pore size distribution of the activated carbon were determined from the Brunauer-Emmett Teller (BET) N₂ adsorption isotherms. The crystalline structure of the materials was examined by X-ray diffraction (XRD) using a copper Kα radiation (λ=1.5406). The content of surface oxygen functional groups was determined by the Boehm method (Nowicky et al. 2015). The point of zero charge was evaluated by the method describes by González-Navarro [18].

3. Results and discussion

3.1. Statistical model analysis

The factorials design, operating conditions and experimental responses are given in Table 1. The experiments at the center point of the complete design matrix were used to determine the experimental error and to verify the reproducibility of experimental results.

The examination of the results given in Table 1 showed that, the quantity of iodine adsorbed (Y₁) varies between 637.64 mg/g and 736.38mg/g. The adsorbed quantities of methylene blue (Y₂) ranged from 175 mg/g to 295 mg/g. The highest quantity of iodine adsorbed (736.38 mg/g) was obtained at [AgNO₃] = 0.075 M, at 275°C, and 1.3 hours and that of methylene blue at [AgNO₃] = 0.063M, at 257°C; and 3.7 hours. The lowest value was obtained at [AgNO₃] = 0.063 M; at 223°C, and at 1.3 hour (experiment 8). For the BET surface area, the highest surface area is obtained for [AgNO₃] = 0.075 M; at 205°C and 3.5 hours. Micropore volume and total pore volume, with highest values are obtained for [AgNO₃] = 0.063 M; at 257°C, at 3.7 hours. The equations of the polynomial model, as a function of the coded factors, are given as:

$$Y_1 = 716.774 + 3.086X_1 + 10.688X_2 - 0.261X_3 - 10.994X_1^2$$

$$-23.792X_2^2 - 59.568X_3^2 - 7.5X_1X_2 + 3.864X_1X_3 - 113.608X_2X_3 \quad (3)$$

$$Y_2 = 247.084 - 0.724X_1 + 18.104X_2 + 50.512X_3 + 0.741X_1^2 - 43.792X_2^2 + 2.184X_3^2 + 3.297X_1X_2 - 30.376X_1X_3 - 38.180X_2X_3 \quad (4)$$

$$Y_3 = 692.60 + 0.81X_1 + 17.65X_2 + 26.64X_3 - 8.60X_1^2 - 45.60X_2^2 - 47.23X_3^2 - 4.04X_1X_2 - 19.70X_1X_3 - 115.78X_2X_3 \quad (5)$$

$$Y_4 = 0.378 - 0.003X_1 + 0.034X_2 + 0.115X_3 - 0.003X_1^2 - 0.103X_2^2 + 0.006X_3^2 - 0.000X_1X_2 - 0.064X_1X_3 - 0.101X_2X_3 \quad (6)$$

$$Y_5 = 0.674 - 0.003X_1 + 0.034X_2 + 0.091X_3 - 0.001X_1^2 - 0.089X_2^2 + 0.008X_3^2 - 0.006X_1X_2 - 0.072X_1X_3 - 0.087X_2X_3 \quad (7)$$

Table 1: Experimental Design Matrix and Operating Conditions

exp	Design of experiments			Operating conditions			Experimental responses				
	X ₁	X ₂	X ₃	U ₁ (mol/L)	U ₂ (°C)	U ₃ (h)	Y ₁ (mg/g)	Y ₂ (mg/g)	Y ₃ (m ² /g)	Y ₄ (cm ³ /g)	Y ₅ (cm ³ /g)
1	1.0000	0.0000	0.0000	0.100	240	2.5	709.80	249.23	684.81	0.37	0.67
2	-1.0000	0.0000	0.0000	0.050	240	2.5	701.76	246.42	683.19	0.38	0.68
3	0.5000	0.8660	0.0000	0.087	292	2.5	701.58	226.00	670.19	0.33	0.64
4	-0.5000	-0.8660	0.0000	0.063	188	2.5	684.29	205.71	711.50	0.27	0.58
5	0.5000	-0.8660	0.0000	0.087	188	2.5	696.87	196.00	711.51	0.27	0.57
6	-0.5000	0.8660	0.0000	0.063	292	2.5	701.99	230.00	672.88	0.33	0.64
7	0.5000	0.2887	0.8165	0.087	257	3.7	651.68	273.30	646.50	0.43	0.69
8	-0.5000	-0.2887	-0.8165	0.063	223	1.3	640.41	175.00	592.03	0.22	0.53
9	0.5000	-0.2887	-0.8165	0.087	223	1.3	637.64	200.00	610.08	0.27	0.58
10	0.0000	0.5774	-0.8165	0.075	275	1.3	736.38	225.36	688.79	0.32	0.62
11	-0.5000	0.2887	0.8165	0.063	257	3.7	652.47	296.00	662.94	0.48	0.755
12	0.0000	-0.5774	0.8165	0.075	205	3.7	709.00	278.52	712.07	0.47	0.73
13	0.0000	0.0000	0.0000	0.075	240	2.5	716.00	248.15	692.60	0.38	0.67
14	0.0000	0.0000	0.0000	0.075	240	2.5	724.50	246.00	692.60	0.38	0.67
15	0.0000	0.0000	0.0000	0.075	240	2.5	721.59	240.00	693.00	0.38	0.66
16	0.0000	0.0000	0.0000	0.075	240	2.5	720.16	248.07	692.00	0.39	0.67
17	0.0000	0.0000	0.0000	0.075	240	2.5	701.62	253.20	692.6	0.38	0.67

X₁: coded variable of concentration of AgNO₃
 X₂: coded variable of impregnation Temperature
 X₃: coded variable of impregnation time
 U₁: natural variable of concentration of AgNO₃
 U₂: natural variable of impregnation temperature
 U₃: natural variable of impregnation time

The positive terms of coefficients of coded values indicate synergistic effects, whereas negative terms indicate antagonistic effect [19]. The quality of the model was evaluated based on the correlation coefficient, R² indicating that the variability in the response could be explained by the mathematical model [2]. In this case, the original R² and R² adjusted are respectively 0.961 and 0.913 for Y₁, 0.986 and 0.969 for Y₂; 0.981 and 0.953 for Y₃, 0.985 and 0.964 for Y₄; 0.987 and 0.968 for Y₅. These R² values are relatively high and the difference between the experimental and predicted values is minimal indicating that there is a good agreement between the experimental and predicted responses from the model. The statistical analysis was carried out using analysis of variance (ANOVA) and Table 2 gives the results for the different responses.

Table 2: Estimated Values of Coefficients for All Response: Y₁, Y₂, Y₃, Y₄ and Y₅

(Y1)					
Name	Coefficient	F.Inflation	Standard deviation	t.exp	Signif. %
b0	716.774		4.044	177.23	<0.01 ***
b1	3.086	1.00	4.522	0.68	52.2
b2	10.688	1.00	4.522	2.36	4.88 *
b3	-0.261	1.00	4.522	-0.06	95.4
b11	-10.994	1.09	7.566	-1.45	18.8
b22	-23.792	1.09	7.567	-3.14	1.61 *
b33	-59.568	1.06	7.102	-8.39	0.0114 ***
b12	-7.500	1.11	10.443	-0.72	50.1
b13	3.864	1.11	11.675	0.33	74.7
b23	-113.608	1.11	11.674	-9.73	<0.01 ***

(Y2)

Name	Coefficient	F.Inflation	Standard deviation	t. exp	Signif. %
b0	692.60		3.26	212.28	<0.01 ***
b1	0.81	1.17	4.08	0.20	84.2
b2	17.65	1.06	3.80	4.65	0.382 **
b3	26.64	1.37	4.71	5.66	0.157 **
b11	-8.60	1.09	6.10	-1.41	20.7
b22	-45.60	1.07	6.10	-7.47	0.0446 ***
b33	-47.22	1.32	6.79	-6.95	0.0615 ***
b12	-4.04	1.08	8.42	-0.48	65.1
b13	-19.70	1.55	12.98	-1.52	17.8
b23	-115.78	1.32	10.74	-10.78	<0.01 ***

(Y3)

Name	Coefficient	F.Inflation	Standard deviation	t.exp	Signif. %
b0	247.084		2.461	100.41	<0.01 ***
b1	-0.724	1.00	2.751	-0.26	79.5
b2	18.104	1.00	2.751	6.58	0.0408 ***
b3	50.512	1.00	2.751	18.36	<0.01 ***
b11	0.741	1.09	4.604	0.16	87.1
b22	-43.792	1.09	4.604	-9.51	<0.01 ***
b33	2.184	1.06	4.321	0.51	63.2
b12	3.297	1.11	6.354	0.52	62.4
b13	-30.376	1.11	7.104	-4.28	0.385 **
b23	-38.180	1.11	7.103	-5.38	0.119 **

(Y4)

Name	Coefficient	F.Inflation	Standard deviation	t. exp	Signif. %
b0	0.378		0.006	62.46	<0.01 ***
b1	-0.003	1.17	0.008	-0.41	69.4
b2	0.034	1.06	0.007	4.87	0.310 **
b3	0.115	1.37	0.009	13.20	<0.01 ***
b11	-0.003	1.09	0.011	-0.26	79.4
b22	-0.103	1.07	0.011	-9.10	0.0190 ***
b33	0.006	1.32	0.013	0.46	66.5
b12	-0.000	1.08	0.016	-0.00	100.0
b13	-0.064	1.55	0.024	-2.67	3.64 *
b23	-0.101	1.32	0.020	-5.06	0.261 **

(Y5)

Name	Coefficient	F.Inflation	Standard deviation	t.exp	Signif. %
b0	0.674		0.005	140.67	<0.01 ***
b1	-0.003	1.17	0.006	-0.52	62.4
b2	0.034	1.06	0.006	6.15	0.107 **
b3	0.091	1.37	0.007	13.13	<0.01 ***
b11	0.001	1.09	0.009	0.11	91.1
b22	-0.089	1.07	0.009	-9.93	0.0132 ***
b33	-0.008	1.32	0.010	-0.78	47.1
b12	0.006	1.08	0.012	0.47	65.9
b13	-0.072	1.55	0.019	-3.80	0.919 **
b23	-0.087	1.32	0.016	-5.49	0.179 **

*** Very Significant, ** Significant, * Not Significant.

From the ANOVA, the coefficients of impregnation temperature (b₂= 10.688) and the interaction b₂₃ (-113.608) were found to have significant effects on the iodine number. For Y₂ (Methylene

blue), the coefficients of the impregnation temperature ($b_2=18,104$), impregnation time ($b_3=50,512$), and of the interaction term b_{13} (-30.376) and b_{23} (-38.18) indicates that these factors have a significant effect on the quantity of methylene blue adsorbed. For Y_3 (BET surface area), the coefficients b_2 (17.65), b_3 (26.64) and b_{13} (-19.70) have significant effect. For Y_4 (micropore volumes), the coefficients of the impregnation duration ($b_3=0.115$), temperature b_2 (0.034) and the interactions b_{13} (-0.064) and b_{23} (-0.101) have a significant effect. The coefficients of the impregnation time ($b_3=0.091$) have also a significant effect as well as the interaction term of impregnation temperature and impregnation time ($b_{23} = -0.087$) and impregnation time b_{13} (-0.072) for Y_5 (Total pores volume).

From the ANOVA, the coefficients of impregnation temperature ($b_2=10.688$) and the interaction b_{23} (-113.608) were found to have significant effects on the iodine number. For Y_2 (Methylene blue), the coefficients of the impregnation temperature ($b_2=18,104$), impregnation time ($b_3=50,512$), and of the interaction term b_{13} (-30.376) and b_{23} (-38.18) indicates that these factors have a significant effect on the quantity of methylene blue adsorbed. For Y_3 (BET surface area), the coefficients b_2 (17.65), b_3 (26.64) and b_{13} (-19.70) have significant effect. For Y_4 (micropore volumes), the coefficients of the impregnation duration ($b_3=0.115$), temperature b_2 (0.034) and the interactions b_{13} (-0.064) and b_{23} (-0.101) have a significant effect. The coefficients of the impregnation time ($b_3=0.091$) have also a significant effect as well as the interaction term of impregnation temperature and impregnation time ($b_{23} = -0.087$) and impregnation time b_{13} (-0.072) for Y_5 (Total pores volume).

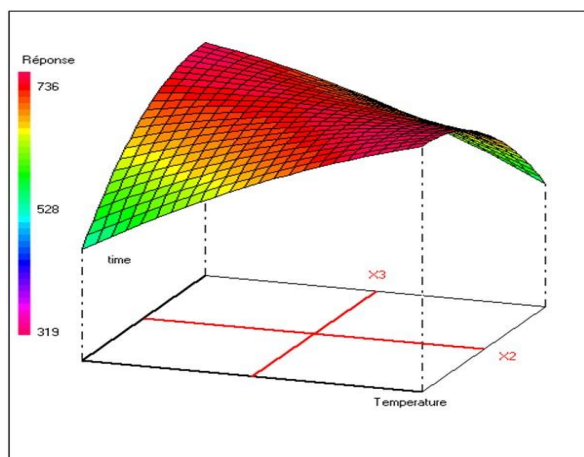


Fig. 1: Variation of the Iodine Adsorption Capacity, $I_2/AC-AgNO_3$ (Y_1) As A Function of Temperature and Impregnation Time.

3.1.1. Methylene blue (Y_2)

The Fig.2 below shows the two and three-dimensional response surface, which were constructed to represent the most important factors on the MB/AC-AgNO₃. When the impregnation time is varied from 1.0 to 4.0 hours, the methylene blue adsorption increases from 175 to 295 mg/g, but upon increase of the impregnation temperature, the methylene blue adsorption decreases (Fig. 2a). An increase in impregnation temperature causes, the silver particles to undergo crystallization and a part of the Ag⁺ ions are reduced to Ag⁰ [20]. As Ag particles are larger in size, they may decrease the adsorption sites on the surfaces of activated carbon [21]. The concentration of AgNO₃ therefore has a significant effect on the MB/AC -Ag according to the ANOVA. From Fig.2b, the methylene blue adsorption decreases on addition of [AgNO₃] from 0.05 to 0.1 M, due to the electrostatic repulsion between Ag⁺ and methylene blue resulting in the decrease of available surface exchange sites [22].

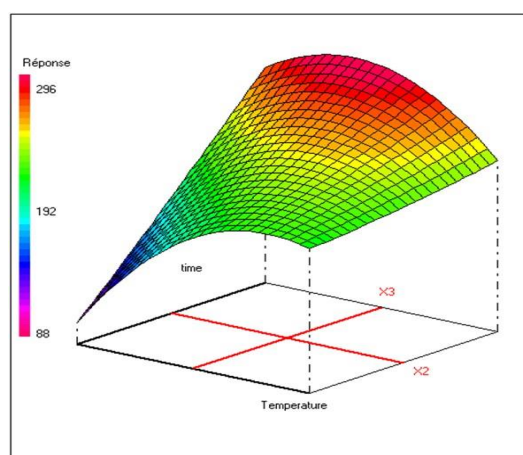
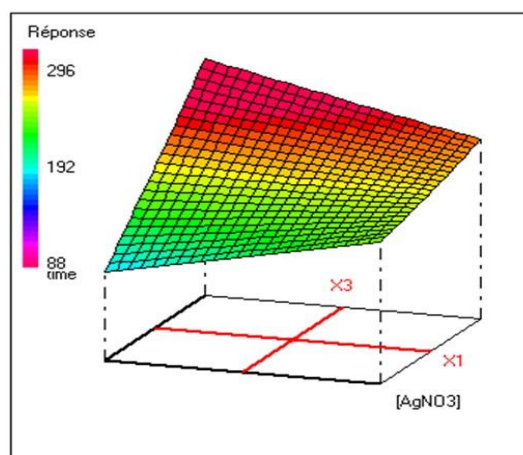


Fig. 2: Variation of the Methylene Blue Adsorption Capacity BM/ AC-AgNO₃ (Y_2) as A function of temperature and Time (A) and As A Function of Impregnation Time and [AgNO₃] (B).

3.1.2. BET surface area (Y_3)

Fig. 3 depicts the variation of BET surface area in the plan temperature – impregnation time, at fixed concentration of silver. An increase in the impregnation duration led to an increase in the BET surface area, due to the development of pores as the time is increased. However, the BET surface area decreases significantly with increase impregnation temperature. The crystallization of Ag at high temperatures causes Ag particle to close the pores and consequently decrease the surface area of activated carbon. As proposed by Asma et al. 2015 this may be due to the destruction of the AC-AgNO₃ structure under high heating temperature [23].

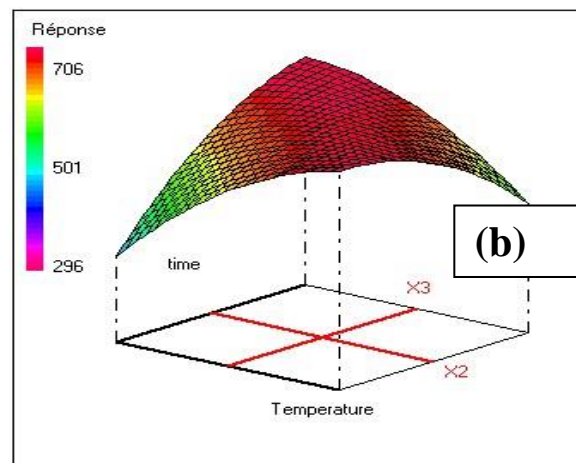


Fig. 3: Variation of the BET Surface Area (S-BET/ AC-AgNO₃) As a Function of Temperature and Impregnation Time.

3.1.3. Micropore volume (Y4)

Fig.4 demonstrates that the micropore volume decreases with impregnation concentration of metals. This result indicates that the micropores of the activated carbon were filled or blocked by metals introduced during the process [24]. But this response increased with impregnation time.

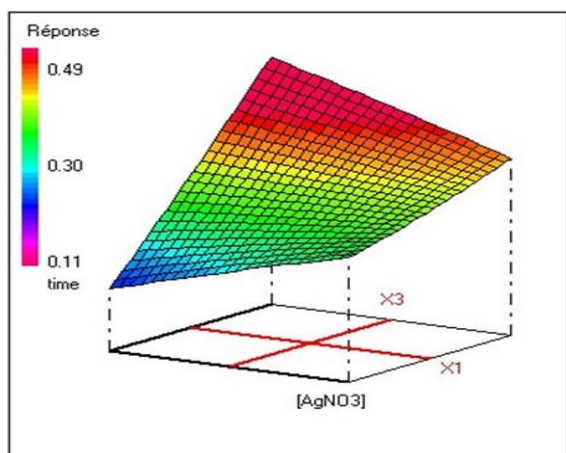


Fig. 4: Variation of the Micropore Volume / AC-AgNO₃ as a Function of Temperature and Impregnation Time.

3.1.4. Total pore volume (Y5)

As shown in Fig. 5, the total pore volume increases with an increase in impregnation duration; but decreases significantly with increase in impregnation concentration of AgNO₃ and impregnation temperature. The total pore volume (V_{tot}) reduction is indicative of a pore enclosure or structure collapse by further chemical impregnation, thus resulting to a smaller internal volume [25].

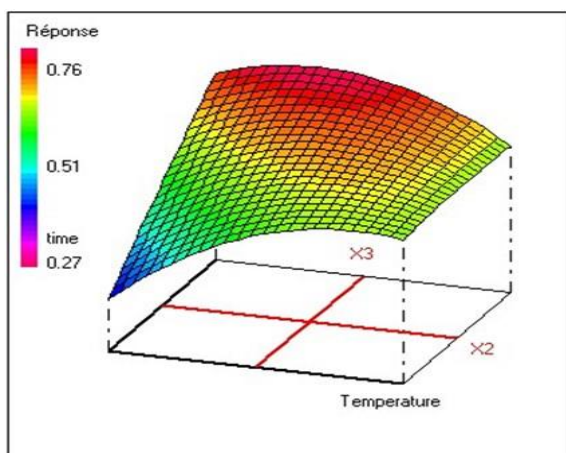
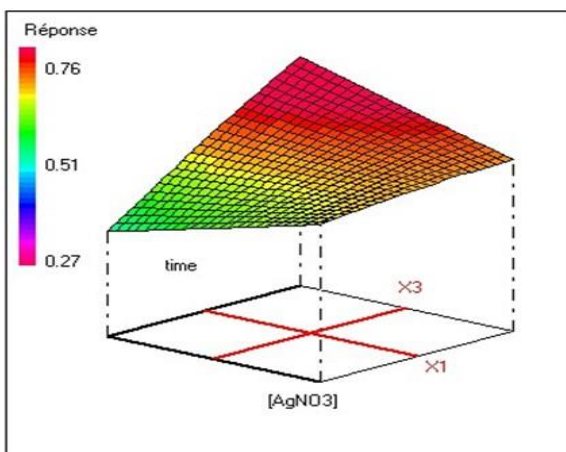


Fig. 5: Variation of Total Pore Volume $V_{total}/AC-AgNO_3$ as A Function Of Temperature and Time (A) and As A Function of $[AgNO_3]$ and Impregnation Time (B).

3.2. Optimization

The impregnation of activated carbon with silver by hydrothermal carbonization was optimized varying three factors: concentration of AgNO₃, impregnation temperature and impregnation duration. The five responses: iodine number, methylene blue, BET surface area, micropore volume and total pore volume were studied. From the optimization studies, It was found that, the impregnation time and temperature have a greater significant effect on all responses. The optimal condition for the impregnation of activated carbon with silver nitrate were obtained at impregnation concentration of AgNO₃ of 0.068 mol/L; impregnation temperature of 210°C and impregnation time of 3.7 hours which leads to I₂/AC-AgNO₃ of 708.44 mg/g, BM/AC-AgNO₃ of 293.09 mg/g, S-BET/AC-AgNO₃ of 713.0 m²/g, Micropores volume/AC-AgNO₃ of 0.49 cm³/g and $V_{total}/AC-AgNO_3$ of 0.76 cm³/g.

3.3. Characterization of samples

FTIR spectra were used to identify the functional groups present in AC, AC-HNO₃ and AC-AgNO₃. For AC and AC-HNO₃, the intensity of the characteristic peak of 3408.6 cm⁻¹ enhanced after oxidative modification which indicates the formation of large number of hydroxyl or phenolic hydroxyl groups on the surface of the oxidized AC [26]. The O-H stretching vibration (3408–3452 cm⁻¹) and C-O stretching vibration (999–1027 cm⁻¹) were more obvious and broader in all samples. The three peaks located at about 1654.6, 1575 and 1562.79 cm⁻¹ could be assigned to C=O vibration and an in-plane C=C stretching vibration of aromatic ring, respectively for AC-AgNO₃, AC and AC-AgNO₃, which support the concept of aromatization activated carbon.

The bands in the range 1000–1500 cm⁻¹, which include the C-O stretching and OH bending vibrations, imply the existence of large numbers of residual hydroxyl groups (OH) and carboxylate groups (COOH) [22]. Acidic and basic surface functionalities were determined by Boehm titration [27] and summarized in Table 3. As it is expected, the total amount of acidic surface groups increased after modification with HNO₃ and AgNO₃ respectively.

The XRD patterns for AC and silver modified AC are presented in fig. 7. On both patterns, the broad humps pattern around 24.76° and 44.8° is associated to the amorphous nature of the AC. On the pattern of the modified sample, diffraction peaks at 38.03°, 44.21° and 64.37° (2θ) are observed. Their respective d spacing value of 2.35 Å, 2.04 Å and 1.44 Å, are associated to silver planes (111), (200) and (220) and are evidences for the formation of the AC-Ag composite.

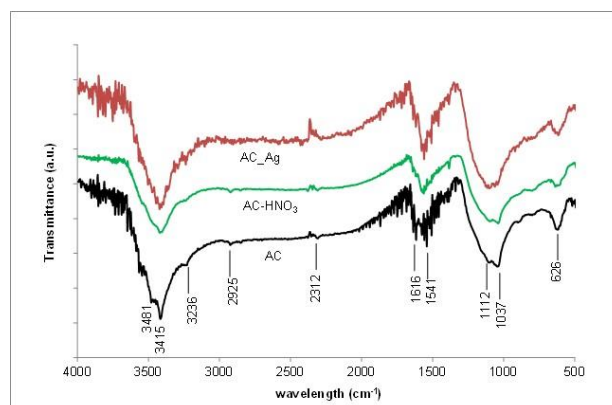


Fig. 6: Infrared Spectra of the Activated Carbon (AC); Nitric Acid Treated AC (AC-HNO₃) and the Silver Nitrate AC Composite (AC-AgNO₃).

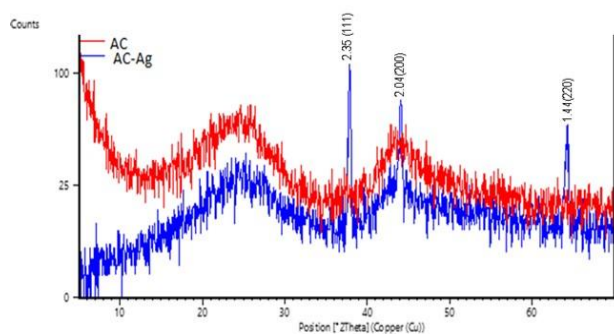


Fig. 7: XRD Patterns of the Activated Carbon (AC) and the Silver Nitrate AC Composite (AC-AgNO₃).

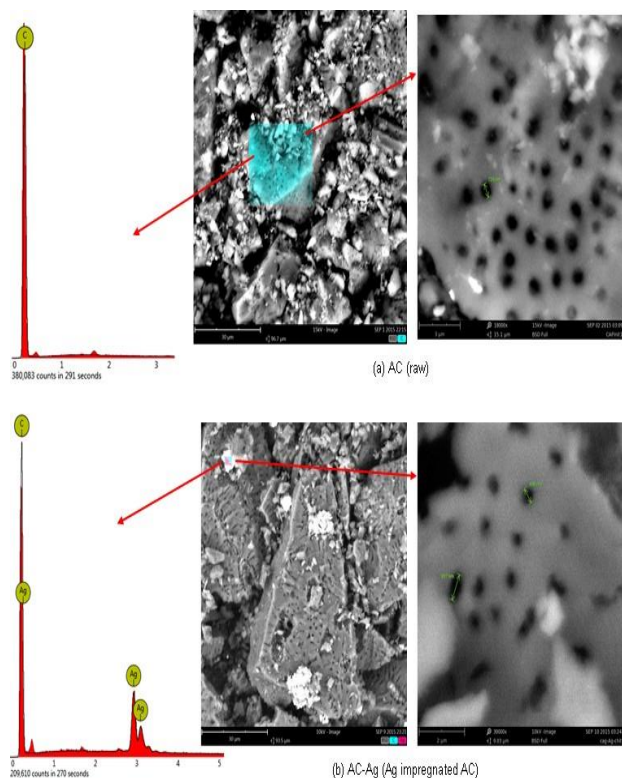


Fig. 8: SEM-EDX of Raw Activated Carbon (A) and Silver Impregnated Activated Carbon (AC-AgNO₃) (B).

On the Fig. 8, SEM images and EDX spectra of the raw AC (Fig. 8a) and Ag impregnated AC (Fig. 8b) are presented. The spectrum of the elemental analysis of the colored zone in each image is given (on the left) together with the magnification of the analyzed zone on the right ending of each image. It could be observed on figure 8a, that the AC carbon exhibits and homogenous surface feature chemically characterized by solid carbon. The magnification allowed the visualization of pores of nano size distributed almost homogeneously on the entire surface. After impregnation with silver (Fig. 8b), the elemental analysis indicates the presence of Ag in the material that is in accordance with XRD analysis. The magnification of the local observation shows that, although the surface remained homogeneous, the porosity tends to be reduced, probably due to the occupation of some pore by the Ag particles.

Table 4: Acidic and Basic Groups of the Samples

Samples	Carboxylic group (meq/g)	Lactone groups (meq/g)	Phenolic groups (meq/g)	Total Acids groups (meq/g)	Total Basic groups (meq/g)	pH _{PK}
PAC	0.5	0	0.25	0.75	1	7.9
AC-HNO ₃	0.75	0.25	0.25	1.25	0.5	7.1
AC-Ag	0.75	0.25	0.5	1.5	0.25	6.9

3.4. Antibacterial activity

Antibacterial activities of AC-AgNO₃ composites against E.coli were evaluated in comparison to that of AC, and the results are shown on Figures 9. The AC-Ag composite shows a better bactericidal capacity (Fig. 9b), for all dosage, in comparison to the raw AC (Fig. 9a). The anti-bacterial effect is increasing with the dosage and the time. For all dosage, the efficiency of the raw AC is negligible in contrast to the AC-AgNO₃ anti-bacterial effect. At a low dosage (500ppm), the AC-Ag composite show good efficiency after 2 hours, after which a decrease effect, associated with the release, by the adsorbent, of the inhibited bacteria that are probably adsorbed on the composite surface. From 1000 ppm, the anti-bacterial effect is increasing up to 5 hours contact time. After 5-hour contact, with a dosage of 1500 ppm, an elimination of approximately 3.4 units log of E. Coli, corresponding to 99.99% reduction of E-coli counts, indicates that the AC-AgNO₃ composite is an efficient antibacterial composite. For a contact time of 3 hours and a dosage of 1500 ppm, the raw AC, only induced a 23.68% reduction in E.Coli counts indicating a less efficiency of the raw AC as a bactericide. In addition, when the contact increase a reduction of this efficiency is observed. This reduction is probably due to a release of adsorbed bacteria from the AC surface. These results indicate that the impregnation with silver is very important to obtain a significant bactericidal activity. Hence, the prepared AC-AgNO₃ composite is a potential material of interest in water treatment (biological treatment particularly).

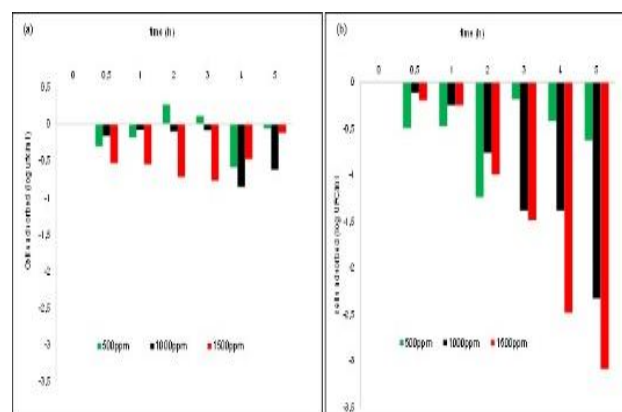


Fig. 9: Elimination of E. Colis by: AC-AgNO₃ (A) and AC (B).

4. Conclusion

Response Surface Methodology was used to optimize the preparation of AC-AgNO₃ by hydrothermal carbonization. A Doehlert design was employed to study the effects of three variables: impregnation concentration of AgNO₃, impregnation temperature and impregnation times. It was observed that, the impregnation concentration of silver had a significant effect on the methylene blue adsorption and total pore volume; but had no significant effect on the iodine number, BET surface area or micropore volume. In contrast, the impregnation temperature and impregnation duration have a significant effect on the capacity of all responses. The analyses of the AC-AgNO₃ prepared by hydrothermal carbonization using X-ray diffraction and SEM-EDS clearly showed that, the composite material was obtained. Thus, hydrothermal carbonization is a good method to impregnate metal on the surface of activated carbon. The antibacterial test, carried out on the removal of E. Coli in water, showed that the prepared material has a good antibacterial activity. The bactericide effect of the synthesized AC-AgNO₃ composite is expected to be of interest in the elimination of bacterial contamination from water and hence limiting the occurrence of waterborne and foodborne diseases.

Acknowledgment

The authors are very grateful to the University of Dayton College, USA for all the analysis done and to those who contributed to the realization of this present work.

References

- [1] Sahu JN, Jyotikusum A, Meikap BC (2010), Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface Methodology. *Bioresource Technology*, 101, 1974-1982. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.031>.
- [2] Sumathi S, Bathia S, Lee KT, Mohammed AR (2009), Optimization of microporous palm shell activated carbon production for flue gas desulphurization: Experimental and statistical studies. *Bioresource Technology*, 100, 1614-1621. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.09.020>.
- [3] Sahin O, Saka C (2013), Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H₂O-CO₂ in two-step pretreatment. *Bioresource Technology*, 136, 163-168. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.074>.
- [4] Walker GM, Weatherley LR (2000), Textile wastewater treatment using granular activated carbon adsorption in fixed beds. *Separation Science Technology*, 35, 1329-1341. <https://doi.org/10.1081/SS-100100227>.
- [5] Cagnon B, Xavier P, André G, Fritz S, Gerard C (2009), Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology*, 100, 292-298. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.009>.
- [6] Ennaciri K, Baçaoui A, Sergent M, Yaacoubi A (2014), Application of fractional factorial and Doehlert designs for optimizing the preparation of activated carbon from argan shells. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 139, 48-59. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2014.09.006>.
- [7] Cronje KJ, Chetty K, Carsky M, Sahu JN, Meikap BC (2011), Optimization of chromium(VI) sorption potential using developed activated carbon from sugarcane bagasse with chemical activation by zinc chloride. *Desalination*, 271, 276-284. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.019>.
- [8] Nowicky P, Kazmierczak J, Pietrzak R (2015), Comparison of physicochemical and sorption properties of activated carbon prepared by physical and chemical activation of cherry stones. *Powder Technology*, 269, 312-319. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.09.023>.
- [9] Baçaoui A, Yaacoubi A, Dahbi A, Bennouna C, Tan Luu RP, Maldonado-Hodar FJ, Rivera-Utrilla J, Moreno-Castilla C (2001), Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon*, 39, 425-432. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00135-4).
- [10] Shoaib M, Al-swaidan HM (2015), Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation. *Biomass Energy*, 73, 124-134. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.12.016>.
- [11] Amaya A, Tancredi N, Silva H, Deiana C (2007), Activated carbon briquettes from biomass materials. *Bioresource Technology*, 98, 1635-1641. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.049>.
- [12] Gonzalez PJ, Pliego-Cuervo YB (2013), Physicochemical and microtextural characterization of activated carbon produced from water steam activation of three bamboo species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99, 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.004>.
- [13] Anirban K, Sen Gupta MAB, Hashim GR (2015), Taguchi optimization approach for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated palm kernel shell by microwave heating. *Journal of cleaner production*, 105, 420-427. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.06.093>.
- [14] Kouotou D, Ngomo Manga H, Baçaoui A, Yaacoubi A, Ketcha Mbadcam J (2014), physicochemical activation of oil palm shells using response surface Methodology: Optimization of activated carbon preparation. *International Journal of current Research*, 5, 431-438.
- [15] Suarez-Garcia F, Martinez-Alonso A, Tascon JMD (2002), Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62, 93-109. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00216-3](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00216-3).
- [16] Amin Yoosefi A, Rong W, Rong X (2013), The effect of regenerable silver nanoparticle/multi-walled Carbon nanotubes coating on the antibacterial performance of hollow fiber membrane. *Chemical Engineering Journal*, 230, 251-259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.068>.
- [17] Gandolfi F, Malleret L, Sergent M, Doumenq P (2015), Parameters optimization using experimental design for headspace solid phase micro-extraction analysis of short-chain chlorinated paraffins in waters under the European water framework directives. *Journal of Chromatography A*, 1406, 59-67. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.030>.
- [18] Gonzalez-Navarro MF, Goraldo L, Moreno-Pirajan JC (2014), Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste African oil palm by microwave-induced LIOH basic activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 82-86. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.02.006>.
- [19] Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH (2008), Preparation of activated carbon from coconut husk: Optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 709-717. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.014>.
- [20] Goscianska J, Nowicki P, Nowak I, Pietrzak R (2012), Thermal analysis of activated carbon modified with silver metavanadate. *Thermochimica Acta*, 541, 42-48. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.04.026>.
- [21] Qingchun C, Qingsheng W (2015), Preparation of carbon microspheres decorated with silver nanoparticles and their ability to remove dyes from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 193-201. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.024>.
- [22] Costas P, Vernon LS (2000), Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, 38, 1423-1436. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00261-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00261-4).
- [23] Asma A, Monia G, Abdelmottalob O (2015), Copper supported on porous activated carbon obtained by wetness impregnation: effects of preparation conditions on the ozonation catalyst's characteristics. *Comptes Rendus Chimie*, 18, 100-109. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.07.011>.
- [24] Byung-Joo K, Soo-Jin P (2008), Antibacterial behavior of transition-metals-decorated activated carbon fibers. *Journal of Colloid Interface Science*, 325, 297-299. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.05.016>.
- [25] Roozbeh H, Arami-Niya A, Wan Mohd A, Wan D, Sahu JN (2013), Comparison of oil palm Shell-Based activated carbon produced by microwave and conventional heating methods using zinc chloride activation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 176-184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.08.006>.
- [26] Jianghua Q, Guanghui W, Yuncheng B, Danlin Z, Yang C (2015), Effect of oxidative modification of coal tar pitch-based mesoporous activated carbon on the adsorption of benzothiophene and dibenzothiophene. *Fuel Process Technology*, 129, 85-90. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.08.022>.
- [27] Yavuz G, Zeki A (2014), Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science*, 313, 352-359. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.214>.

Optimization Study of the Removal of Atrazine from Aqueous Solution on to Composite Activated Carbon-Silver Using Response Surface Methodology

Nkwaju Yanou Rachel^{1,2}, Baçaoui Abdelaziz², Kouotou Daouda¹, Ndi Nsami Julius^{1*}, Dammi Djimi Estelle Gaelle¹, Yaacoubi Abdelrani², Louarrat Mehdi², Ketcha Mbadcam Joseph¹

¹Applied Physical and Analytical Chemistry Laboratory, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, Yaoundé, Cameroon

²Applied Organic Chemistry Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science Semlalia Marrakech, University Cadi Ayyad, Marrakech, Morocco

Email: *bigpielo2002@yahoo.com

How to cite this paper: Rachel, N.Y., Abdelaziz, B., Daouda, K., Julius, N.N., Gaelle, D.D.E., Abdelrani, Y., Mehdi, L. and Joseph, K.M. (2017) Optimization Study of the Removal of Atrazine from Aqueous Solution on to Composite Activated Carbon-Silver Using Response Surface Methodology. *Materials Sciences and Applications*, 8, 258-272.

<https://doi.org/10.4236/msa.2017.83018>

Received: December 23, 2016

Accepted: March 24, 2017

Published: March 27, 2017

Copyright © 2017 by authors and Scientific Research Publishing Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Activated carbon based oil palm shells were prepared by physical activation using steam which was further grafted with silver. The Response Surface Methodology (Doehlert design) was used to optimize both the impregnation of silver and the atrazine removal. The effects of three variables of preparation conditions of the composite activated Carbon-Silver (AC-Ag): Concentration of silver, impregnation temperature and impregnation time on the atrazine removal (Y_1) was investigated on one hand. In another hand, three variables of atrazine removal from liquid phase: Temperature, pH and ratio of Atrazine/ CaCl_2 ($r(\text{Atraz}/\text{CaCl}_2)$) on the adsorption capacity of atrazine (Y_2) were also investigated. Based on the Doehlert designs, the quadratic models were developed to correlate the preparation variables and the adsorption variables to the response. The optimum conditions of preparation of AC-Ag were found to be: Concentration of silver of 0.063 mol/L, impregnation temperature of 223°C, impregnation time of 1.3 hand atrazine removal of 384.62 mg/g. The optimum conditions of atrazine adsorption were found to be: Temperature of 25.0°C, pH of 7.7 and $r(\text{Atraz}/\text{CaCl}_2)$ of 0.37 which gave 209 mg/g of atrazine adsorption capacity. These results demonstrated that the preparation and adsorption conditions have a significant influence on the removal of atrazine.

Keywords

Adsorption, Atrazine Herbicide, Optimization, Activated Carbon/Silver, Response Surface Methodology

1. Introduction

Atrazine (2-chloro-4-ethylamine-6 isopropylamino-s-triazine) is a selective triazine herbicide frequently used in agricultural sector. Contamination of water and soil by atrazine has a negative impact on aquatic ecosystems and induce severe hormonal disturbances in amphibians [1]. Thus it is classified as a potential human carcinogenic by USEPA (United States Environmental Protection Agency) and the main source of human exposure is the consumption of contaminated groundwater [2]. Therefore, the European Union legislation allows a very low concentration of atrazine in drinking water (0.1 ppb) and USEPA has also set a maximum contaminant level at 3 ppb for it [3]. It becomes important to clean atrazine from groundwater.

One effective alternative to eliminate this recalcitrant compound could be the adsorption process. Adsorption is a process whereby a contaminant adheres to the surface of an adsorbent, such as activated carbon, due to hydrophobic and electrostatic interactions between the adsorbate and the adsorbent [4]. Activated carbon (AC) is a carbonaceous material that possesses a highly developed porosity that allows its use in wide range of applications. Some of the most important uses dealt with water treatment [5].

Activated carbons are widely used to adsorb organic micropollutant from liquids or gas [6]. They can be obtained from various precursors such as oil palm shell, argan shell, coconut shell, peat, sugar canne bagasse. Sorption studies of atrazine have mainly been limited to activated carbon. But the presence of active silver metal onto impregnated activated carbon surface can greatly affect the adsorption affinity since inorganic compounds with the multiplication of the application and properties. Some other factors such as pH, temperature and ionic strength pH could have a significant effect in the adsorption of atrazine. For this reason, the Response Surface Methodology was used to optimize the impregnation of silver on the surface of the activated carbon for atrazine adsorption (response). The activated carbon thus obtained will be used for atrazine removal from liquid phase. Doehlert designs are easily applied to optimize variables and was selected to study firstly the effects of activated carbon preparation/silver variables (concentration of AgNO_3 , temperature and time of impregnation); secondly the effects of atrazine removal variable (pH, temperature and ionic strength) on the response. Thus; the objective of this work was to optimize the preparation of composite activated carbon/silver for the removal of atrazine.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of the Composite

The Oil palm shells were collected locality from Bafangin the West region of Cameroon. The precursor was cleaned several times with ionized water and sun dried. Then, they were crushed and sieved to particle sizes ranging from 2.0 - 2.5 mm. The dried residues were carbonized in a furnace tube (Carbolite1200C UK)

at 400°C for 2 h under a flow of N₂ gas, at a heating rate of 10°C/min. Before, it was activated at 850°C for 6 h (heating rate of 10°C/min) under steam (0.1 mL/min) and cooled to room temperature. After activation, the samples were washed in distilled water, dried, ground, and sift to obtain powder with particle size less than 50 µm. To functionalize the surface of activated carbon, the activated carbons were treated with HNO₃ (1 mol/L).

Activated carbon-silver composites were prepared from the suspension of 0.6g of activated carbon in 1.6 mL of water at desired concentration (0.05 - 0.1 mol/L) of silver (AgNO₃). The mixture was introduced in the furnace tube (at hydrothermal carbonization) in the dark. After 1 h, the temperature was increased in the range (188°C - 292°C) at the desire time in the domain of (1.3 - 3.7 h). Then, the composite was washed with distilled water and dried at 105°C until constant weight and kept in a hermetic bottle for further test.

2.2. Characterization of the Composite

The composites were characterized using powder EDX for the chemical composition of the AC-AgFT-IR spectroscopy was applied in order to identify the functional groups and chemical bonding on the adsorbents. For this purpose, spectra were determined between 4000 and 400 cm⁻¹ using an FT-IR spectroscope (Spectrum Vertex 70 DTGS). The morphological analysis of the activated carbon was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) (JEOL JSM-5400, Japan).

2.3. Experimental Design

Response Surface Methodology (RSM) is a collection of mathematical and statistical techniques that are useful for modeling and analysis of problems in which a response of interest is influenced by several variables [7]. In this work, The Doehlert experimental design was applied in order to reduce the number of experiments to study the variables of impregnation of activated carbon by silver in one hand and the variables for adsorption of atrazine from aqueous solution using the composite activated carbon-silver (AC-Ag) in a batch process in another hand. Doehlert matrices present the advantage of being easily expanded in both the variables space and the experimental space. This method was chosen for fitting a quadratic surface with a minimum number of experiments. It helps also to analyse the interaction between the effective process parameters and to identify the factor settings that optimize the response [8].

In the present study, the composite AC-Ag was prepared using hydrothermal carbonization by varying the preparation variables using Doehlert experimental design. The variables studies were: concentration of AgNO₃(X₁); impregnation temperature (X₂) and impregnation time (X₃). For the adsorption of atrazine, three independent tests were chosen for the statistical experimental design as follows: temperature (°C) (X₁), pH (X₂) and ionic strength (atrazine/CaCl₂) (X₃). The range and levels of the factors which were varied according to the experimental design are given in **Table 1** and **Table 2**.

Table 1. Experimental design Matrix, operating conditions and the corresponding experimental response for impregnation activated carbon (AC-Ag).

Exp	[AgNO ₃] (mol/L)	Impregnation temperature (°C)	Impregnation times (h)	Y ₁ (mg/g)
1	0.100	240	2.5	344.83
2	0.050	240	2.5	357.14
3	0.087	292	2.5	294.12
4	0.063	188	2.5	344.83
5	0.087	188	2.5	333.33
6	0.063	292	2.5	285.71
7	0.087	257	3.7	277.80
8	0.063	223	1.3	384.62
9	0.087	223	1.3	333.30
10	0.075	275	1.3	370.40
11	0.063	257	3.7	270.00
12	0.075	205	3.7	333.00
13	0.075	240	2.5	294.11
14	0.075	240	2.5	294.12
15	0.075	240	2.5	297.00
16	0.075	240	2.5	303.03
17	0.075	240	2.5	299.00

Y₁: Experimental response; Exp: experiment.

Table 2. Estimated values of coefficients for Y₁.

Name	Coefficient	Standard déviation	t.exp	Signif. %
b ₀	297.452	2.884	103.14	<0.01***
b ₁	-8.904	3.224	-2.76	2.74*
b ₂	-28.168	3.224	-8.74	<0.01***
b ₃	-42.360	3.224	-13.14	<0.01***
b ₁₁	53.533	5.395	9.92	<0.01***
b ₂₂	4.883	5.396	0.91	39.9
b ₃₃	31.497	5.064	6.22	0.0550***
b ₁₂	11.495	7.447	1.54	16.4
b ₁₃	32.139	8.325	3.86	0.633**
b ₂₃	-67.073	8.325	-8.06	0.0141***

The experimental design matrix of 17 experiments and the results are given in **Table 3**. Each row represents an experimental run, and each column represents the variables tests. The response analyzed was the atrazine uptake. The responses are assuming to be affected by three variables and the experimental data were analyzed to fit the following second order polynomial equation:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}(X_1X_1) + b_{22}(X_2X_2) + b_{33}(X_3X_3) + b_{12}(X_1X_2) + b_{13}(X_1X_3) + b_{23}(X_2X_3) \quad (1)$$

where, Y is the predicted response, b_0 a constant coefficient, b_i a linear coefficient, b_{ii} a quadratic coefficient, b_{ij} an interaction coefficient, X_1 coded variables of concentration of AgNO_3 and adsorption temperature. X_2 coded variables of Impregnation temperature and pH and X_3 coded variables of impregnation time and ratio atrazine/ CaCl_2) of the impregnated activated carbon variables and adsorption of atrazine variables respectively. The experimental data were analysed using software named NEMROD (New Efficient Methodology of research using optimal design); for regression analysis, to fit the equations developed and also to evaluate the statistical significance of the equations obtained [9].

2.4. Adsorption Experiment

The batch experiments for the adsorption studies were carried out at room temperature in conical flask of 150 mL. For each run, 10 mg of the adsorbent was introduced into the flask containing 100 mL of the atrazine solution at initial concentrations of 20 mg/L. The shaker was set at a desired temperature (15°C - 35°C) at a speed of 250 rpm and the solution at a desired pH (3.4 - 8.6) and at a desired ratio atrazine/ CaCl_2 (0.37 - 1.83). After reaching the equilibrium, AC-Ag were separated from the aqueous solution using filtration method with 0.45 μm Whatman cellulose nitrate membrane. Then, the analysis of the residual solution was performed by UV-visible spectrophotometer Secomam at 225 nm. The quantities adsorbed at equilibrium; Q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) were calculated according to:

$$Q = (C_0 - C_e)V/m \quad (2)$$

where, C_0 and C_e (mg/L) are the initial and equilibrium concentrations of atrazine in solution, respectively, V (L) is the total volume of the solution, and m (g) is the adsorbent mass.

3. Results and Discussion

3.1. Development of Regression Models Equation

The examination of the given results in **Table 1** showed that, the adsorption capacities of atrazine (Y_1) ranged from 270 to 384.62 mg/g. The adsorption capacity of atrazine has a high value for $[\text{AgNO}_3] = 0.063 \text{ M}$; at 223°C and at 1.3 h (experiment 8), whereas, the lowest value was obtained at the same $[\text{AgNO}_3] = 0.063 \text{ M}$ but now at 257°C and 3.7 h (experiment 11).

Nevertheless, for the removal of atrazine in function of medium conditions, **Table 3** showed the capacity of the carbon samples to adsorb atrazine which varies between 157.69 and 209.45 mg/g.

3.2. The Effect of Factors on the Atrazine Adsorption Capacities (Y_1)

The polynomial model equation in terms of coded factors is given as:

Table 3. Experimental design Matrix: operating conditions and the corresponding experimental response for the adsorption of atrazine in function of medium conditions.

N° Exp	Temperature °C	pH	Ratio Atrazine-CaCl ₂	Y ₂ mg/g
1	35.0	6.0	1.1	176.51
2	15.0	6.0	1.1	169.64
3	30.0	8.6	1.1	157.69
4	20.0	3.4	1.1	179.25
5	30.0	3.4	1.1	162.50
6	20.0	8.6	1.1	176.00
7	30.0	6.9	1.83	179.9
8	20.0	5.1	0.37	180.52
9	30.0	5.1	0.37	183.82
10	25.0	7.7	0.37	209.45
11	20.0	6.9	1.83	195.53
12	25.0	4.3	1.83	196.02
13	25.0	6.0	1.1	193.88
14	25.0	6.0	1.1	195.23
15	25.0	6.0	1.1	176.32
16	25.0	6.0	1.1	195.5
17	25.0	6.0	1.1	187.14

$$Y_1 = 297.452 - 8.904X_1 - 28.168X_2 - 42.360X_3 + 53.533X_1^2 + 4.883X_2^2 + 31.497X_3^2 + 11.497X_1X_2 + 32.139X_1X_3 - 67.073X_2X_3 \quad (3)$$

The quality of the developed model was evaluated based on the correlation coefficient, R^2 and the adjusted R^2 indicating that the variability in the response could be explained by the mathematical model [10]. In this case, the correlation between the theoretical and experimental responses, calculated by the model is satisfactory: $R^2 = 0.984$ and adjusted $R^2 = 0.964$. In the case of response Y_1 , the positive sign in front of the terms indicates synergistic effect whereas negative sign indicates antagonistic effect [11] [12]. **Table 2** shows the analysis of variance (ANOVA) of response Y_1 , it is clear that, the impregnation time ($b_3 = -42.360$) and carbonization temperature ($b_2 = -28.168$) have a significant effect for the adsorption of atrazine. But the concentration of AgNO_3 has no significant effect on this response. The quadratic term of concentration of silver ($b_{11} = 53.533$), impregnation time ($b_{33} = 31.497$) have a significant effect on the response and the interaction between impregnation temperature and time ($b_{23} = -67.073$) imposing the most effect.

Figure 1(a) and **Figure 1(b)** shows the two and three dimensional response surface which were constructed to present the most important factors on the atrazine removal by AC-Ag

The Figures shows that, atrazine adsorption increases when the $[\text{AgNO}_3]$ in-

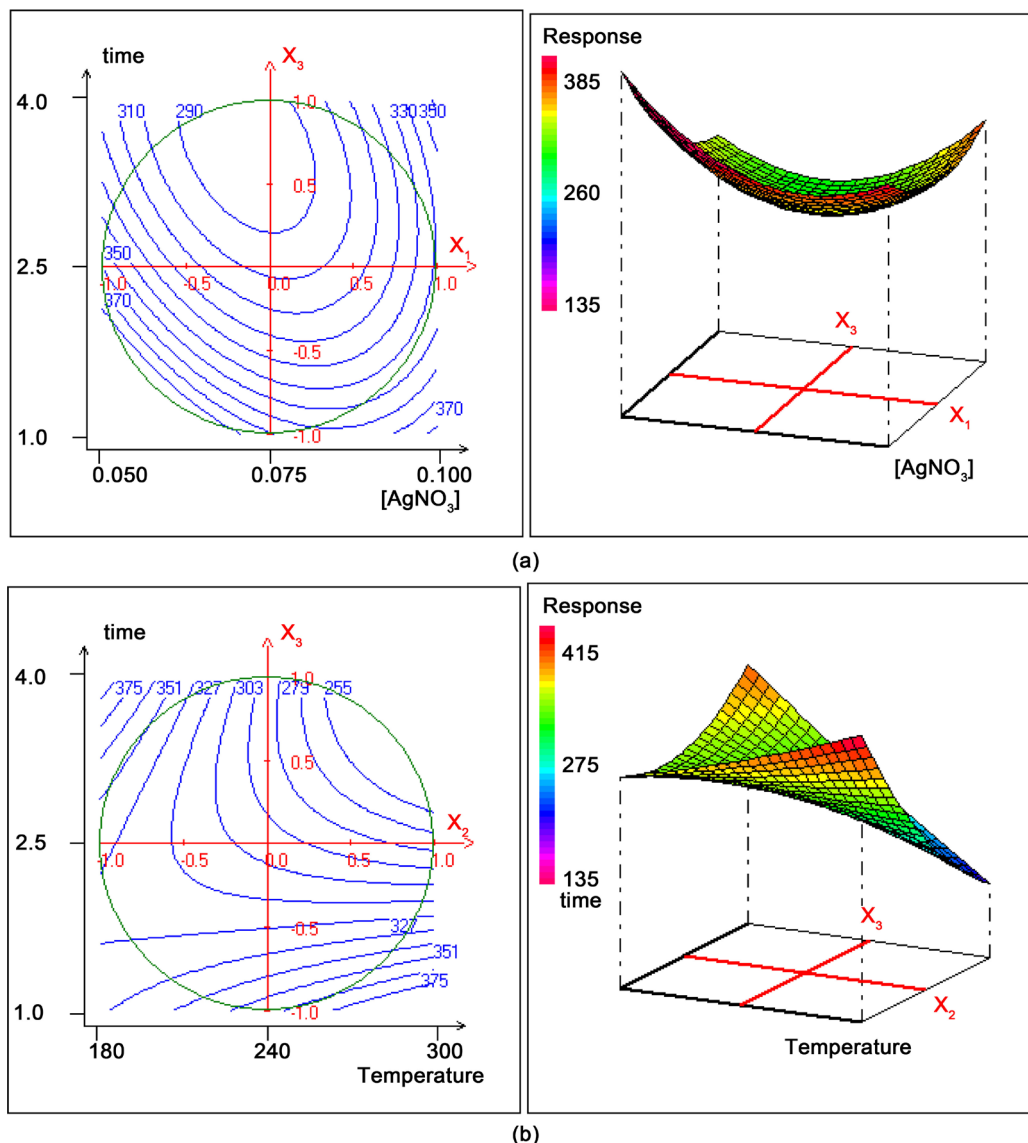


Figure 1. (a) Variation of the Atrazine adsorption (Y_1 mg/g) in the plan Time (h)-[AgNO₃] (mol/L); (b) Variation of the Atrazine adsorption (Y_1) in the plan Temperature (°C)-Time (h).

crease. It is found that, atrazine exists almost exclusively as neutral molecules, and the weak forces such as van der Waals forces, hydrogen bonds and hydrophobic interaction would involve in the reciprocity of atrazine with activated carbon [3]. Similar results have been reported by Emily *et al.* [13]; Park *et al.* [14]; Quing-Hui and Hong-Xiao [15].

From **Figure 1(b)**, at low temperature ($T = 180^\circ\text{C}$), Y_1 increase when time increases from 1 h to 4 h in contrast at high temperature (300°C), Y_1 decrease when time increases. However, at low temperature, the iron was not crystallized in the activated carbon surface, which gave free active sites on the adsorbent that were favorable for the adsorption of atrazine. The second observation indicates that, the uptake of atrazine on activated carbon was an exothermic process [16]. Nevertheless, Urena-Amate *et al.* [17] explained this phenomenon by the fact that at high temperature, the formation of the unions between the activated car-

bon surface and the atrazine molecules will be diminished. Probably due as the content of iron in the composite increases because the surface area decrease caused by the presence of a high quantity of iron oxide in the activated carbon/Iron oxide occupying the active sites avoiding the contact of atrazine molecules to adsorption sites on the carbon surface [2].

3.3. Effect of Medium Condition on Removal of Atrazine (Y_2)

This response is described by the following equation:

$$Y_2 = 191.54 + 2.556X_1 + 8.352X_2 - 4.040X_3 - 18.472X_1^2 - 14.066X_2^2 + 3.144X_3^2 + 16.468X_1X_2 - 7.948X_1X_3 - 29.624X_2X_3 \quad (4)$$

With a significant correlation coefficient ($R^2 = 0.929$ and R^2 adjusted = 0.893). The coefficients estimated from the results are displayed in **Table 4**. The analysis of the different effects showed a significant effect of pH for the removal of atrazine. The interaction b_{13} and b_{23} have a significant effect on the capacity of atrazine adsorption (Y_1).

This **Figures 2-4** showed the variation of atrazine adsorption as a function of different factors. **Figure 2** shows the combined effect of pH and temperature on adsorption of atrazine. It is evident from the **Figure 2** that the adsorption capacity of atrazine increases when the temperature and pH increases. This result agrees with recent studies which reported that removal efficiency of micropollutants is generally lower at low temperature [4]. But this response decreases when rAyrz/CaCl₂ and temperature increases (**Figure 3**), it may be due, to an increase in the atrazine solubility in this step, implying a decrease of hydrophobics interactions [18]. The net effect of inorganic salts on atrazine sorption can be explain by two opposite factors: as increase in the solution, ionic strength can partially dissociate hydroxyls groups on adsorbent, disfavoring the H-bond with atrazine. Moreover, the addition of inorganic salts reduces the double layers thickness and strengthens the hydrophobic interactions that facilitate atrazine sorption [19]. Therefore, the increase in temperature caused a decrease in ad-

Table 4. Estimated values of coefficients for Y_2 .

Name	Coefficient	F.Inflation	Standard déviation	t.exp	Signif.%
b_0	191.547		1.282	149.40	<0.01***
b_1	2.556	1.14	1.441	1.77	9.0
b_2	8.352	1.31	1.797	4.65	0.0234***
b_3	-4.040	1.04	1.369	-2.95	0.834**
b_{11}	-18.472	1.10	2.221	-8.32	<0.01***
b_{22}	-14.066	1.79	3.306	-4.25	0.0529***
b_{33}	3.144	1.13	2.234	1.41	17.3
b_{12}	16.468	2.12	5.174	3.18	0.510**
b_{13}	-7.948	1.34	3.635	-2.19	4.03*
b_{23}	-29.624	1.18	3.744	-7.91	<0.01***

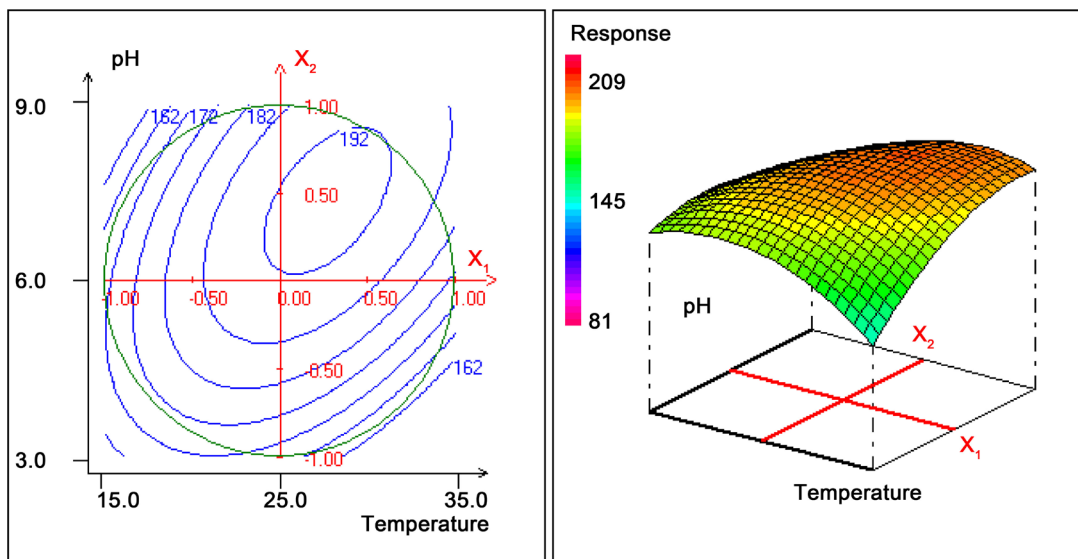


Figure 2. Variation of atrazine adsorption capacity (Y_2 ; mg/g), as a function of pH (X_2) and Temperature (X_1).

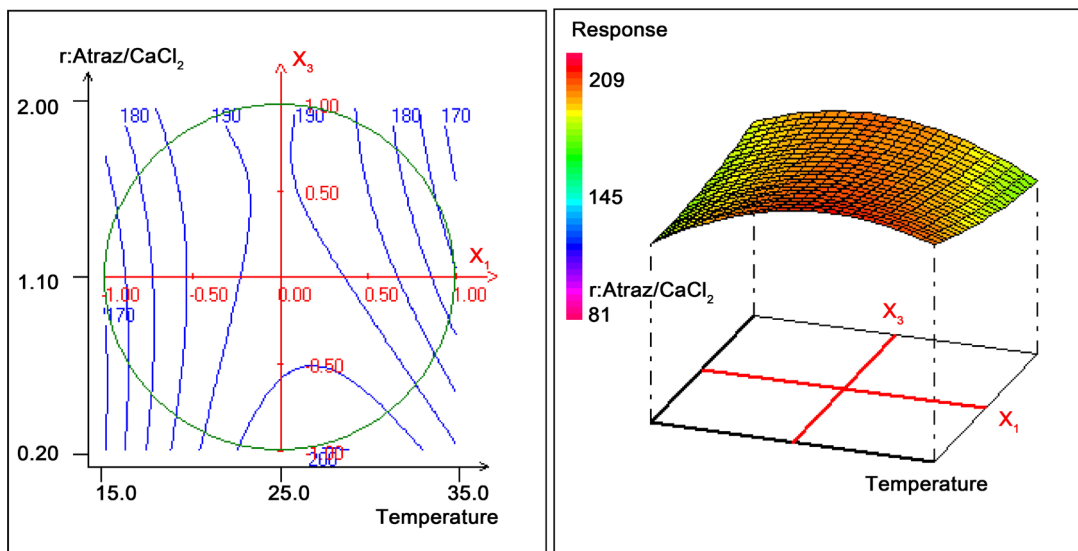


Figure 3. Variation of atrazine adsorption capacity (Y_2 ; mg/g), as a function of r Atraz/ $CaCl_2$ (X_3) and Temperature (X_1).

sorbed atrazine, indicating that, the process was exothermic [17]. Nevertheless, **Figure 4** shows the interaction between pH and r (Atraz/ $CaCl_2$). Indeed, at low pH the increase of r (atraz/ $CaCl_2$) increase Y_2 . In contrast at high pH, the increase of r (atraz/ $CaCl_2$) decreases Y_2 . The observed ionic strength effects on atrazine adsorption reflect a cooperative effect both, Ca^{2+} and Cl^- . At low pH, positively charged surface would favor ion pair formation between Cl^- and AC/Ag. But, atrazine maintains its non-ionized form and is adsorbed onto AC/Ag. The increase of Y_2 when of r (atraz/ $CaCl_2$) increases at low pH is probably due to the best affinity of atrazine onto AC/Ag surface and we can conclude that Cl^- has a weak binding with AC/Ag. For this reason, Jianghua *et al.*, said that, acidic condition is more favorable to this adsorption process [20]. However,

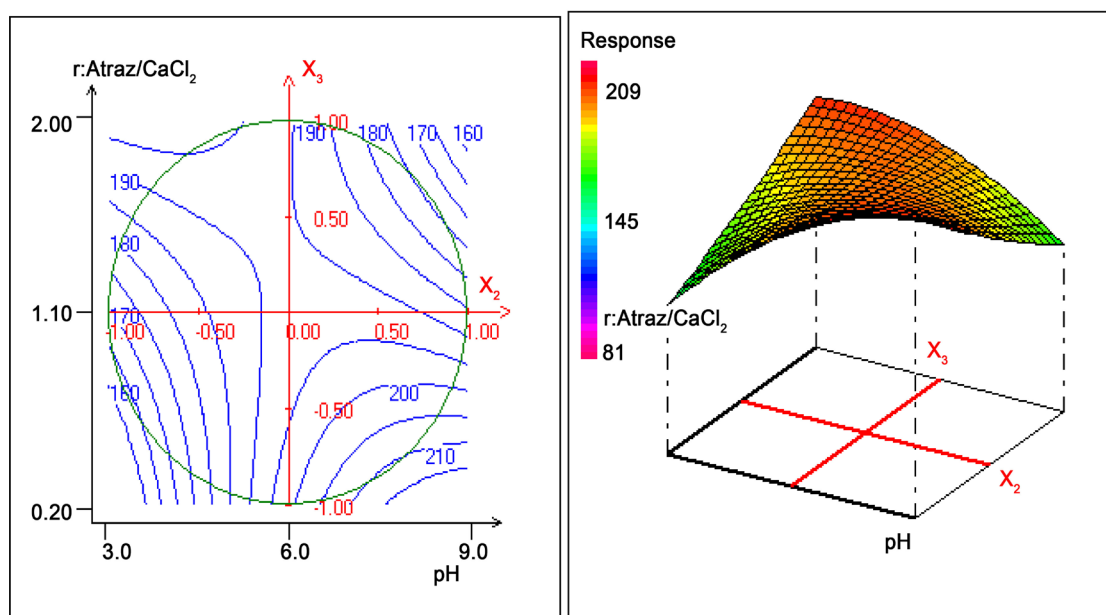


Figure 4. Variation adsorption capacity of atrazine (Y_2 ; mg/g), as a function of pH and $r\text{Atraz}/\text{CaCl}_2$.

at high pH, atrazine can be converted to a negative charge from the protonated base in basic solution. The number of negatively charged adsorbent sites increased at $\text{pH} > 6.93$, limiting the adsorption of atrazine. But the increase of $r(\text{atraz}/\text{CaCl}_2)$ at high pH enhances ion pair formation between Ca^{2+} and AC/Ag who is charge negatively. Consequently, electric repulsion between the negatively charged AC/Ag surface and atrazine might have occurred at high pH [21].

3.4. Process Optimization

The preparation of composite AC/Ag was done under the experimental conditions given in **Table 1** and the experimental conditions of removal of atrazine as a function of medium condition given in **Table 3**. The optimum condition for activated carbon composite were obtained using preparation conditions of: 0.063 mol/L concentration of silver, 223°C impregnation temperature and 1.3-hour impregnation time which conducted to Y_1 equal at 384 mg/g. Whereas, the optimum adsorption of atrazine under effect of medium conditions were obtained at: 25°C , $\text{pH} 7.7$ and $0.37 r\text{Atraz}/\text{CaCl}_2$ for Y_2 of 209 mg/g. It is clear that the medium conditions have a high effect on the efficiency of atrazine at 20 mg/L of concentration. From the literature, Llado *et al.*, used a commercial activated carbon Filtrasorb 400 for the adsorption of atrazine and found that the maximum adsorption capacity was 212 mg/g at 40 mg/L concentration of atrazine [6]. Thus, the composite AC/Ag prepared in this work is suitable to be used for the removal of atrazine in aqueous solution.

3.5. Characterization of Activated Carbon Prepared under Optimum Condition

Figure 5 shows the EDX spectrum of the defined area of AC-Ag. The characteristic peaks of Ag and Carbon were clearly observed, indicating the existence of

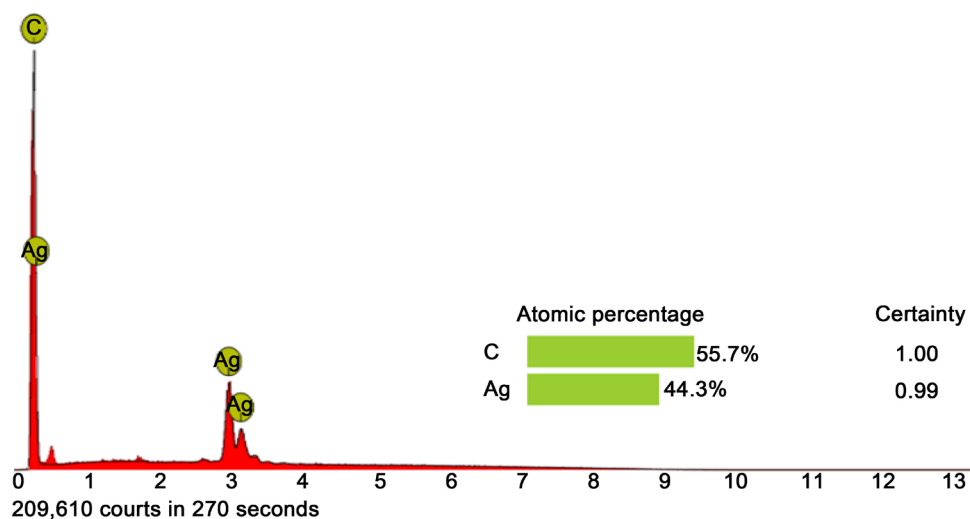


Figure 5. EDX spectrum of AC-Ag.

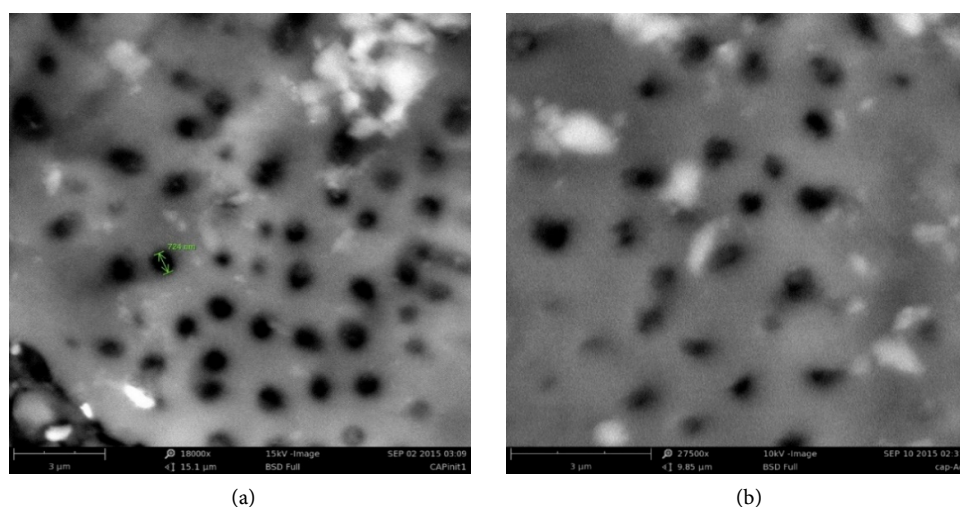


Figure 6. (a) The SEM image of AC; (b) The SEM image of AC-Ag.

Ag at 44.3% and Carbon at 55.7%. The SEM images of AC and AC-Ag are shown in **Figure 6**. We can observe many orderly and developed pores due to the effect of the steam activation produced on the oil palm shell in a first time demonstrated by homogenous circle shapes with same sizes of uniformly distributed pores (**Figure 6(a)**). But, after impregnation with silver, we can observe that, Ag particles were covered on the surface of AC hindering some of the pores (**Figure 6(b)**).

The Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra of AC and AC-Ag (**Figure 7**) indicates the formation of large number of hydroxyl or phenolic hydroxyl groups on the surface of AC at 3411 and 3451 cm^{-1} [20]. The O–H stretching vibration (3408 - 3452 cm^{-1}) and C–OH stretching vibration (999 - 1027 cm^{-1}) were more obvious and broader in all samples. The three peaks located at about 1654 and 1575 cm^{-1} could be assigned to C=O vibration and in-plane C=C stretching vibration of aromatic ring, respectively for AC-Ag and AC, which supported the concept of aromatization of the activated carbon. The bands in

the range $1000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, which include the C-OH stretching and OH bending vibrations, imply the existence of large numbers of residual hydroxy groups (OH) and carboxylate groups (COOH) [22]. The OH and COOH can react with metal ions to form metal nanoparticles [23]. It can be concluded that the surface functional groups changed largely. Moreover, aromatic C=C stretching (skeletal ring vibration) at about 1654 cm^{-1} increased sharply.

Figure 8, show that the $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6.93$; In this case, the surface charge of AC/Ag

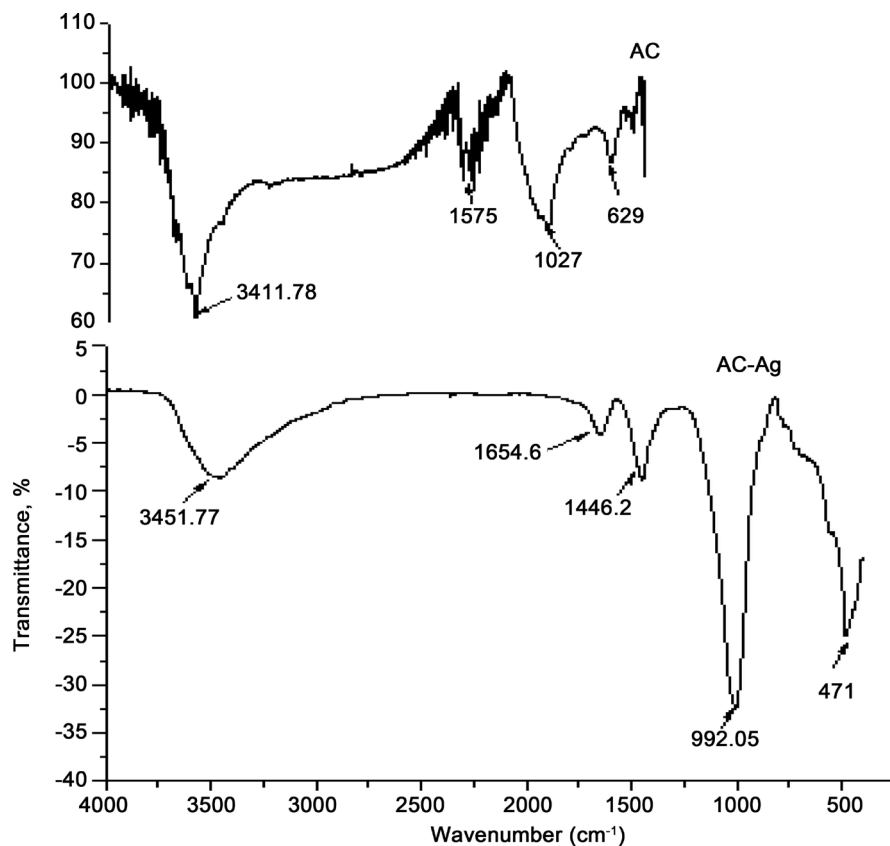


Figure 7. FTIR spectra of AC and AC-Ag.

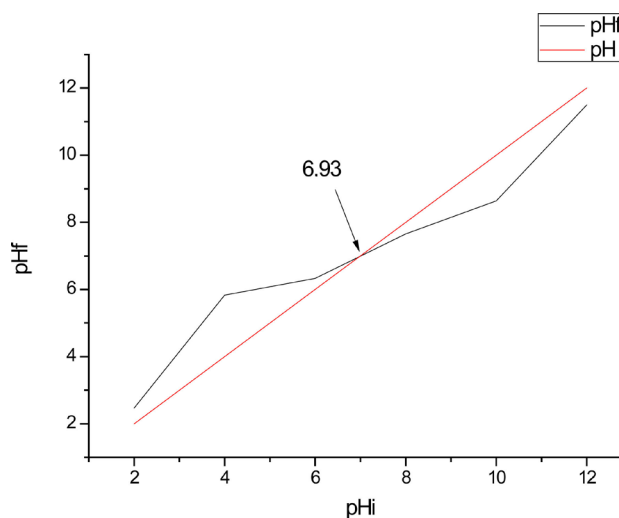


Figure 8. pH_{PZC} of composite AC-Ag.

was positive when pH is below pH_{pzc} and negative when pH is above pH_{pzc} .

4. Conclusion

The composite AC-Ag has been prepared for adsorption of atrazine. The impregnation condition of AC-Ag and the removal of atrazine have been optimized using Response Surface Methodology (Doehlert design). The second polynomial equation has been found to fit most satisfactorily the model predicted according to the correlation coefficients obtained. The obtained adsorption capacities were 384 mg/g for optimum condition of impregnation and 209 mg/g for a medium condition for adsorption. It is clear that the medium condition has the less effect on the adsorption of atrazine. Finally, it can be concluded that AC-Ag has an excellent potential of adsorption of atrazine. Therefore, it can be efficiently used for treatment of industrial effluent containing these pollutants.

Acknowledgements

Dr. BEAS of the University of Technology of Johannesburg is highly acknowledged for his assistance in analysis and interpretation, remarks and suggestions in the write up of this paper. The authors thank the Applied Organic Chemistry Laboratory of the Chemistry Department, Faculty of Science Semailia, Cadi Ayyad University of Morocco, for the materials and logistics support. And finally thank all the members of the Research Unit "Adsorption and Surface" of the Applied Physical and Analytical Chemistry Laboratory of the University of Yaoundé I.

References

- [1] Zhang, C., Yan, J., Zhang, C. and Yang, Z. (2012) Enhanced Adsorption of Atrazine from Aqueous Solution by Molecularly Imprinted TiO_2 Film. *Solid State Sciences*, **14**, 777-781.
- [2] Castro, C.S., Guerreiro, M.C., Goncalves, M., Oliveira, L.C.A. and Anastacio, A.S. (2009) Activated Carbon/Iron Oxide Composites for the Removal of Atrazine from Aqueous Medium. *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 609-614.
- [3] Tang, W.W., Zeng, G.M., Gong, J.L., Liu, Y., Wang, X.-Y., Liu, Y.-Y., Liu, Z.F., Chen, L., Zhang, X.-R. and Tu, D.-Z. (2012) Simultaneous Adsorption of Atrazine and Cu(II) from Wastewater by Magnetic Multi-Walled Carbon Nanotube. *Chemical Engineering Journal*, **211-212**, 470-478.
- [4] Nam, S.W., Choi, D.J., Kim, S.K., Her, N. and Zoh, K.D. (2014) Adsorption Characteristics of Selected Hydrophilic and Hydrophobic Micropollutants in Water Using Activated Carbon. *Journal of Hazardous Materials*, **270**, 144-152.
- [5] Al Bahri, M., Calvo, L., Lemus, J., Gilarranz, M.A., Palomar, J. and Rodriguez, J.J. (2012) Mechanistic Understanding of the Behavior of Diuron in the Adsorption from Water onto Activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*, **198-199**, 346-354.
- [6] Llado, J., Lao-Luque, C., Ruiz, B., Fuente, E., Solé-Sardans, M. and Dorado, A.D. (2015) Role of Activated Carbon Properties in Atrazine and Paracetamol Adsorption Equilibrium and Kinetics. *Process Safety and Environment Protection*, **95**, 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2015.02.013>

- [7] Tan, I.A., Ahmad, AL. and Hamed, B.H. (2008) Preparation of Activated Carbon from Coconut Husk: Optimization Study on Removal of 2,4,6-Trichlorophenol Using Response Surface Methodology. *Journal of Hazardous Materials*, **153**, 709-717.
- [8] Hesas, R.H., Arami-Niyaa, A., Dauda, W. and Sahu, J.N. (2013) Preparation of Granular Activated Carbon from Oil Palm Shell by Microwave-Induced Chemical Activation: Optimisation Using Surface Response Methodology. *Chemical Engineering Research and Design*, **91**, 2447-2456.
<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.06.004>
- [9] Ennaciri, K., Baçaoui, A., Sergent, M. and Yaacoubi, A. (2014) Application of Fractional Factorial and Doehlert Designs for Optimizing the Preparation of Activated Carbons from Argan Shells. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **139**, 48-57.
- [10] Sumathi, S., Bathia, S., Lee, K.T. and Mohammed, A.R. (2009) Optimizations of Microporous Palm Shell Activated Carbon Production for Flue Gas Desulphurization: Experimental and Statistical Studies. *Bioresource Technology*, **100**, 1614-1621.
- [11] Hameed, B.H., Tan, I.A.W. and Hamad, A. (2009) Preparation of Oil Palm Empty Fruit Bunch-Based Activated Carbon for Removal of 2,4,6-Trichlorophenol: Optimization Using Response Surface Methodology. *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 1316-1324.
- [12] Kouotou, D., Ngomo Manga, H., Baçaoui, A., Yaacoubi, A. and KetchaMbadcam, J. (2013) Physicochemical Activation of Oil Palm Shells Using Response Surface Methodology: Optimization of Activated Carbon Preparation. *International Journal of Current Research*, **5**, 431-438.
- [13] Grundgeiger, E., Lim, Y.H., Frost, R.L., Ayoko, G.A. and Xi, Y.F. (2015) Application of Organo-Beidellites for the Adsorption of Atrazine. *Applied Clay Science*, **105-106**, 252-258.
- [14] Park, Y., Sun, Z., Ayoko, G.A. and Frost, R. (2014) Removal of Herbicides from Aqueous Solutions by Modified Forms of Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **415**, 127-132.
- [15] Tao, Q.H. and Tang, H.X. (2004) Effect of Dye Compounds on the Adsorption of Atrazine by Natural Sediment. *Chemosphere*, **56**, 31-38.
- [16] Chingombe, P., Saha, B. and Wakema, R.J. (2006) Sorption of Atrazine on Conventional and Surface Modified Activated Carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, **304**, 408-416.
- [17] Urena-Amate, M.D., Socias-Viciana, M., Gonzalez-Pradas, E. and Saifi, M. (2005) Effects of Ionic Strength and Temperature on Adsorption of Atrazine by Heat Treated Kerolite. *Chemosphere*, **59**, 69-74.
- [18] Pastrana-Martinez, L.M., Lopez-Ramon, M.V. and Moreno-Castilla, C. (2009) Adsorption and Thermal Desorption of the Herbicide Fluroxypyr on Activated Carbon Fibers and Cloth at Different pH Values. *Journal of Colloid and Interface Science*, **331**, 2-7.
- [19] Zhang, W., Zheng, J., Zheng, P. and Qiu, R. (2015) Atrazine Immobilization on Sludge Derived Biochar and the Interactive Influence of Coexisting pb(II) or Cr(VI) Ions. *Chemosphere*, **134**, 438-445.
- [20] Qiu, J., Wang, G., Bao, Y., Zeng, DZ. and Chen, Y. (2015) Effect of Oxidative Modification of Coal Tar Pitch-Based Mesoporous Activated Carbon on the Adsorption of Benzothiophene and Dibenzothiophene. *Fuel Process Technology*, **129**, 85-90.
- [21] Salma, J.M., Njoku, V.O. and Hameed, B.H. (2011) Adsorption of Pesticides from Aqueous Solution onto Banana Stalk Activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*, **174**, 41-48.

- [22] Chen, Q. and Wu, Q. (2015) Preparation of Carbon Microspheres Decorated with Silver Nanoparticles and Their Ability to Remove Dyes from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, **283**, 193-201.
- [23] Song, X., Gunawan, P., Jiang, R., Leong, S.S.J., Wang, K. and Xu, R. (2011) Surface Activated Carbon Nanospheres for Fast Adsorption of Silver Ions from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, **194**, 162-168.



Submit or recommend next manuscript to SCIRP and we will provide best service for you:

Accepting pre-submission inquiries through Email, Facebook, LinkedIn, Twitter, etc.

A wide selection of journals (inclusive of 9 subjects, more than 200 journals)

Providing 24-hour high-quality service

User-friendly online submission system

Fair and swift peer-review system

Efficient typesetting and proofreading procedure

Display of the result of downloads and visits, as well as the number of cited articles

Maximum dissemination of your research work

Submit your manuscript at: <http://papersubmission.scirp.org/>

Or contact msa@scirp.org

ABSTRACT

The atrazine removal from aqueous solution on three adsorbents denoted PAC (powder activated carbon), AC-HNO₃ (activated carbon modified with HNO₃) and AC-Ag (activated carbon modified with silver) was done. The experimental results obtained showed that, the atrazine removal better fitted the Freundlich model for PAC and the Langmuir model for AC-HNO₃ and both Langmuir and Freundlich models for AC-Ag. Additionally, we saw that, the physicochemical properties of AC-Ag influenced the removal performances of atrazine. The maximum adsorption capacities were, 476,19 mg/g, 434,78mg/g and 357,14mg/g for PAC, AC-HNO₃ and AC-Ag respectively. The Kinetic study performed using the pseudo-first-order, pseudo –second- order and the intraparticle diffusion models. The regression results showed that the pseudo-second-order model fitted better the experimental data for all the three adsorbents. This study revealed that the adsorption of atrazine was influenced by the surface functionalities and was also controlled by a film diffusion mechanism.

KEYWORDS: Adsorption, Atrazine, surface modification, Activated carbon, kinetics, isotherms.

INTRODUCTION

The pollution of water environment by pesticides, particularly the herbicides have been recognized in the agricultural areas of the world in the last three decades. Therefore, evidence considerations have been accumulated to suggest that many water resources are contaminated with pesticides [1]. The Atrazine (2-chloro-4 ethylamino-6- isopropyl-s-triazine) as a hydrophobic and weak basic compound was selected as the model organic contaminant, because of its widespread use in the agriculture [2]. It has extensively been used to control broad-leaved weeds and grasses in crop production [3 - 4] and has frequently been detected in water due to its long half-life, apparent mobility, moderate water solubility, great leaching potential and high chemical stability in soils and aquifers [5]. The atrazine is potentially toxic to both humans, animals and ecosystems [6] because it is a possible cause for damage to reproductive structures in fish, frogs, and other wildlife, as it increased the risk of breast cancer [2]. Recent studies suggested that atrazine interferes with endocrine hormone metabolism [5]. Consequently, its use has been banned in European Union (EU) countries since 2003 [6]. Generally, The EU directive for drinking water allows 0,1µg/L of a single herbicide and 0,5µg/L for the total amount of the herbicide as admissible dose [7]. Moreover, as atrazine is often found in drinking water, the United States Environmental Protection Agency (USEPA) has also set a maximum contaminant level of 3ppb [8].

According to the aforementioned potential dangers, there is a need of developing efficient remediation treatments to remove atrazine from water. Many techniques of removing atrazine have been used in the scientific literature [9]. Adsorption process seems to be one of an effective way of removing this recalcitrant compound. Adsorption is a process whereby a contaminant adheres to the surface of an adsorbent such as activated carbon due to hydrophobic

and electrostatic interactions between the adsorbate and the adsorbent [4]. Nevertheless, considerable research have been carried out on adsorption of herbicides on activated carbons, but as far as our knowledge, there are not much research works focused on the atrazine removal onto modified activated carbons either with HNO₃ or Silver. Jordi et al, 2015 showed that, the adsorption capacity of an activated carbon depends on its physico-chemical characteristics and the nature of the sorbate [10].

In this present work, we study the atrazine removal from aqueous medium by activated carbon based oil palm shell by physical activation with steam and modified using hydrothermal carbonization process. The equilibrium together with the kinetics studies of atrazine removal were thoroughly analyzed using various equilibrium and kinetic models.

MATERIALS AND METHODS

Adsorbent

The Oil palm shells were collected in West Cameroon from local market. The shells were cleaned and washed first with tap water followed by distilled water and placed for several days under the sun dried. After, the shells were crushed and sieved to a sizes ranging 2- 2.5 mm.

Activated Carbon preparation

30 g of dried oil palm shells was carbonized in a tube furnace (Carbolite 1200C, UK) with a temperature control under a flow of N₂ gas, at 400°C for 2 hours, at a heating rate of 10°C/ min. Then, the temperature was raised at 850°C at the same heating rate of 10°C/min for a residence time of 06hrs under steam flow rate of 0.1 mL/min. After the activation was achieved, the furnace together with the activated carbon were cooled to room temperature. The activated carbon was washed with distilled water and put in an oven at 105°C for 24hrs. The dried activated carbon was now ground, and sieved to powder form with a particle size less than 50 µm.

Acid Treatment of activated carbon

The Powder Activated Carbon(PAC) was carboxylate with AC-COOH by treating it with concentrated HNO₃ as described by Amin et al work [11]. 25 g of activated Carbon were suspended in 500 mL concentrated nitric acid (1mol/L). The mixture was vigorously stirring for 12hrs at low temperature(80°C) then, the impregnated activated carbon was collected on filter paper and washed with distilled water until a pH of 7 was obtained. The functionalized activated carbon was finally, dried at 105°C in the oven for 24h.

Impregnation of Activated Carbon by Hydrothermal Carbonization

Typically, amounts of PAC functionalized were added to aqueous solution of the AgNO₃ at 0.075 mol/L in the reactor for Hydrothermal Carbonization. The mixture was put in a tube furnace in the dark (at Hydrothermal Carbonization), after 01hr the temperature was increased to 240°C for 2.5 hrs. After, the samples obtained were collected, washed with distilled water, dried and kept well for further tests.

Adsorbate

The atrazine (99.9%) was purchased from Chem service, France and used directly without any purification. The water solubility of atrazine is 35mg/L at 20°C.

The synthetic effluent of atrazine (20 mg/L) was prepared by dissolving (0.02 g) of atrazine in a conical flask of 1000 mL and filled with distilled water at pH=5.5 After different required standard concentrations of atrazine were prepared by dilution.

Characterization

The adsorbents were characterized using X-ray diffraction technique with a D5000 (Siemens1) diffractometer, using the CuK_{α1} radiation ($\lambda = 1.5406$) to know their crystallinity. The identification of crystalline phases and minerals was carried out using the database Powder Diffraction File (PDF-2) of the International Centre for Diffraction Data (ICDD). FT-IR spectroscopy was applied in order to identify the functional groups and chemical bonding on the adsorbents. For this purpose, spectra were determined between 4000 and 400cm⁻¹ using an FT-IR spectroscope (Spectrum Vertex 70 DTGS). The morphological analysis of the activated carbon was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) (JEOL JSM-5400, Japan).

The analysis of chemical properties was done by measuring the point of zero charge, pH_{PZC} determined using the drift method. While to quantify the total acidity and the total basicity, the Boehm titration method was carried out [12].

Batch adsorption experiment

The batch experiments for the adsorption studies were carried out at room temperature in flask of 150 ml. For each run, 0.005 to 0.015 g of the adsorbent was introduced into the flask containing 100 mL of the atrazine solution at initial concentration of 20mg/L. When the adsorption equilibrium was reached, the PAC, AC-HNO₃ and AC-Ag were separated from the aqueous solution using filtration method with 0.45 μ m whatman cellulose nitrate membrane. Then, the analysis of the residual solution was performed by UV-visible absorption spectrophotometry at 225 nm (UV-visible spectrophotometer Secomam). The quantity adsorbed at equilibrium; Q_e (mg.g⁻¹) was calculated according to the following relation.

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

Where, C_0 and C_e (mgL⁻¹) are the initial and equilibrium concentrations of atrazine in solution, respectively, V (L) is the total volume of the solution, and m (g) is the mass of adsorbent.

The percentage removal of atrazine from solution was calculated by using the following equation:

$$\% \text{Removal} = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100 \quad (2)$$

Where, C_0 and C_t (mgL⁻¹) are the initial atrazine concentration and concentration at time t , respectively.

Equilibrium Isotherm

Isotherms experimental data were fitted to two-parameters isotherm models: Langmuir (Eq. (3)), Freundlich (Eq. (5))

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (4)$$

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\ln Q_e = 1/n \ln C_e + \ln K_f \quad (6)$$

where Q_e (mg/g) is the amount of compound adsorbed per unit mass of activated carbon, C_e (mg/L) is the organic compound concentration at equilibrium, Q_m (mg/g) is the maximum adsorption capacity, K_L (L/mg) is a constant related to the affinity between the pollutant and the adsorbent, K_f ((mg/g) (L/mg)^{1/n}) is the Freundlich sorption constant and “ n ” is a constant related to adsorption intensity.

Kinetics adsorption experiment

The adsorption kinetics experiments were performed in flasks containing 100 mL of the initial atrazine concentration of 20 mg/L and 0.01g of PAC, AC-HNO₃, and AC-Ag at pH 5.5. The suspensions were shaken at 250rpm for certain intervals time (30 -240 min) at 298 K. To illustrate the adsorption process and provide insights into possible reactions mechanisms, the pseudo first-order eq(7), pseudo second-order eq(8), and intraparticle diffusion eq (9) were evaluated based on the experimental data :

$$\ln(Q_e - Q_t) = -K_1 t + \ln Q_e \quad (7)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (8)$$

$$Q_t = k_i t^{1/2} + c \quad (9)$$

Where Q_e (mg/g) and Q_t (mg/g) are the concentration of atrazine adsorbed on adsorbent at equilibrium and various times t ; K_1 (h⁻¹) is the rate constant of eq. (7) for the adsorption; K_2 (g mg⁻¹h⁻¹) is the rate constant of eq. (8) for

adsorption ; c ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\text{h}^{1/2}$) is the intercept and k_i is the intraparticle diffusion rate constant which can be evaluated from the slope of the linear plot of Q_t versus $t^{1/2}$.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization result

FT-IR

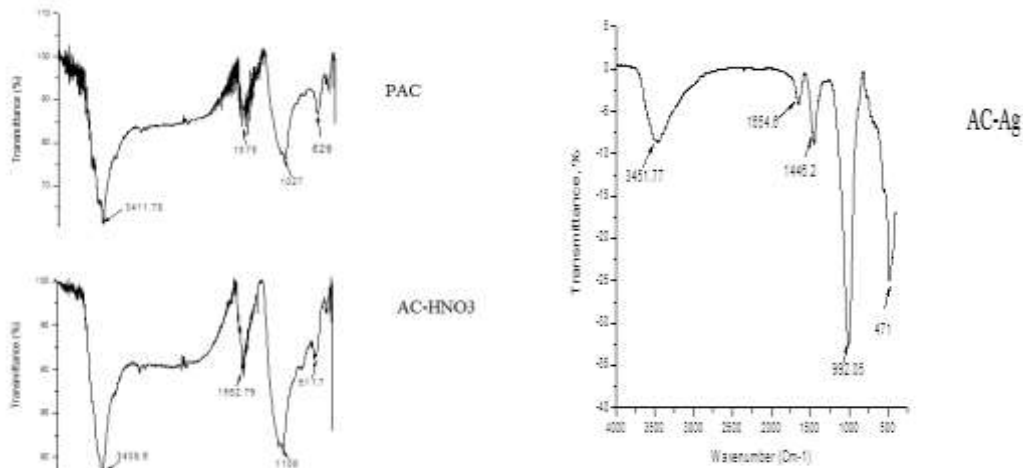


Fig. 1: Infrared Spectroscopy of Activated Carbon samples

For the PAC and AC-HNO₃, the intensity of the characteristic peak of 3408.6 cm⁻¹ enhanced after oxidative modification which indicates the formation of large number of hydroxyl or phenolic hydroxyl groups on the surface of the oxidized AC [13]. The O–H stretching vibration (3408–3452 cm⁻¹) and C–OH stretching vibration (999–1027 cm⁻¹) were more obvious and broader in all samples. We also observed the two closed and acute bands at 2995 cm⁻¹ which appears in the two spectra (PAC and AC-HNO₃) and correspond to the asymmetric and symmetric C-H stretching vibrations of aliphatic groups, -CH₃ and CH₂. We remark the disappearance of this band after impregnation with Ag (AC-Ag). The three peaks located at 1654.6; 1575 and 1562.79 cm⁻¹ could be assigned to C = O vibration and in-plane C = C stretching vibration of aromatic ring, respectively for PAC, AC-HNO₃ and AC-Ag, which support the concept of aromatization activated carbon. The bands in the range 1000–1500 cm⁻¹, which include the C-OH stretching and OH bending vibrations, which imply the existence of large numbers of residual hydroxy groups (OH) and carboxylate groups (COOH) [14]. The OH and COOH can react with metal ions to form metal nanoparticles [15]. It can be concluded that the surface functional groups changed largely. Moreover, the aromatic C = C stretching (skeletal ring vibration) at about 1654 cm⁻¹ increased sharply.

Acidic and basic surface functionalities were determined by Boehm titration [16] and summarized in Table 1. As expected, the total amount of acidic surface groups increased after modification with HNO₃ and AC-Ag respectively. The structure and chemical composition of the resultant AC-Ag synthesized in this study were confirmed by XRD and the results are shown in Fig 2.

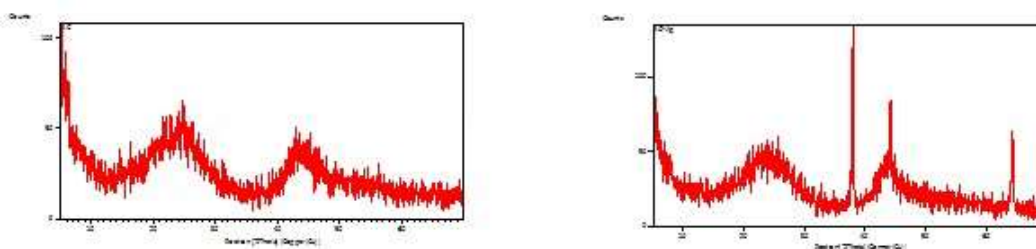


Fig 2: XRD patterns of PAC and AC-Ag

The XRD patterns of AC-Ag showed a face centered cubic structure presented by the diffraction peaks at 38.03°, 44.21° and 64.37° which match well with the diffraction from the (111), (200) and (220) planes, respectively [17]. Therefore, broad peaks of around 24.76° and 44.8° present the amorphous nature of PAC. The broad peaks of AC and the sharp peaks of silver appeared in the results of the AC-Ag display the coexistence of both Ag and AC.

Table 1: Acidic and basic groups of the samples

Samples	Carboxylics (meq/g)	Lactonic (meq/g)	Phenolic (meq/g)	Total Acids groups (meq/g)	Total Basic groups (meq/g)	pH _{pzc}
PAC	0.5	0	0.25	0.75	1	7.9
AC-HNO3	0.75	0.25	0.25	1.25	0.5	7.1
AC-Ag	0.75	0.25	0.5	1.5	0.25	6.9

The SEM showed many orderly and developed pores due to the effect of the steam activation of oil palm shells in a first time demonstrated by homogenous circle shapes with same sizes of uniformly distributed pores (Fig 3.A) which have grown more broad after modification with HNO3 (Fig 3.B). However, after impregnation with silver, we can see that the Ag particles were covered on the surface of PAC and blocked some pores (Fig 3.C).

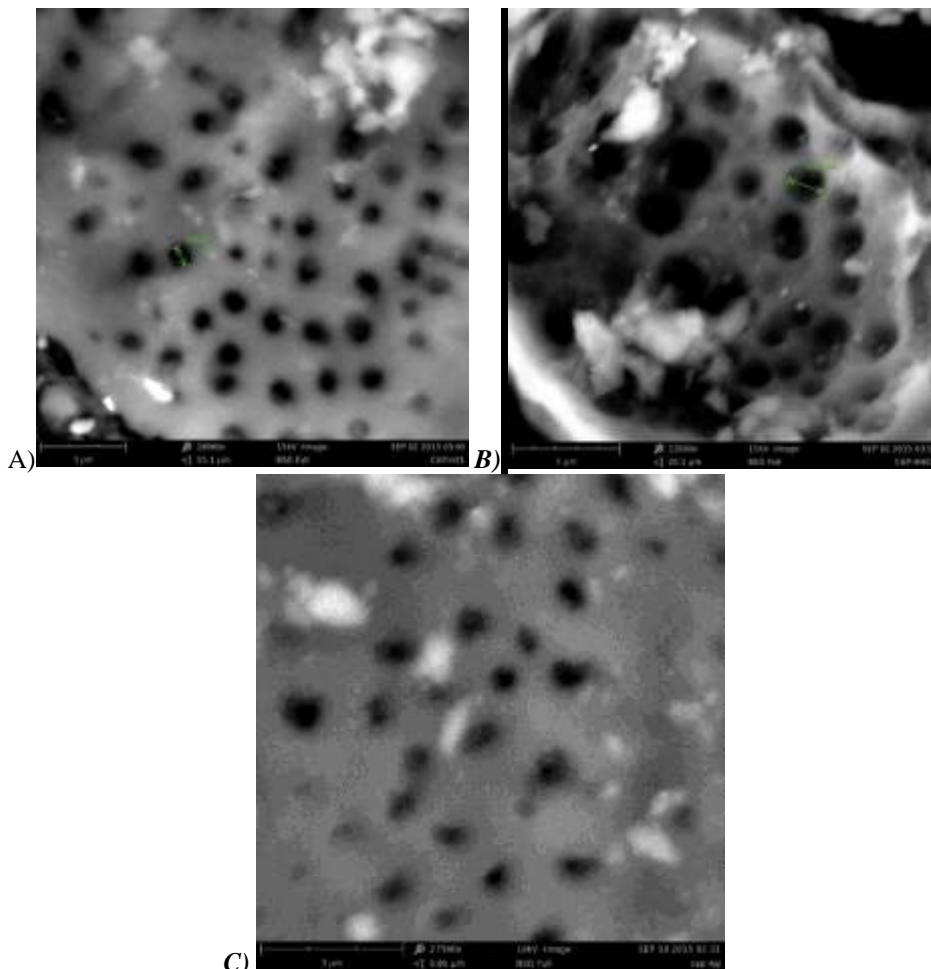


Fig. 3: SEM of : A) PAC, B) AC-HNO3 et C) AC-Ag

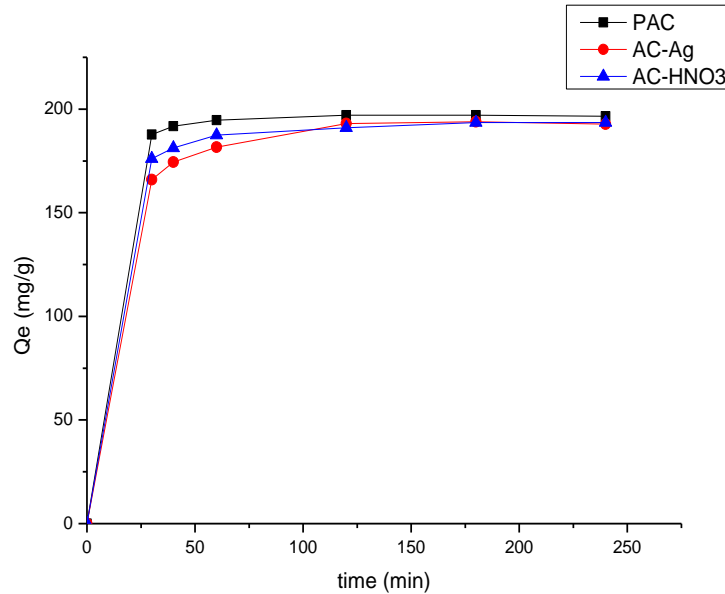
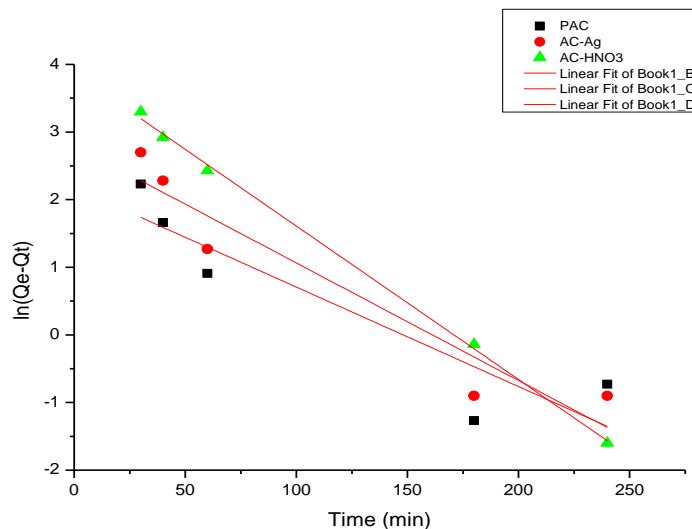
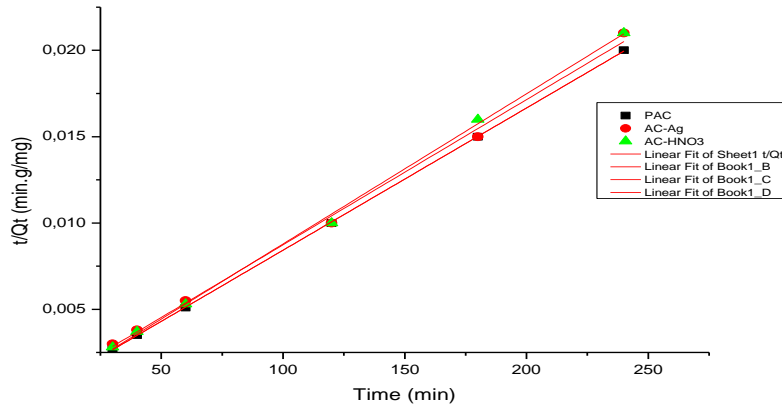


Fig 4: Effect of contact time on the atrazine adsorbed by PAC, AC-Ag and AC-HNO₃

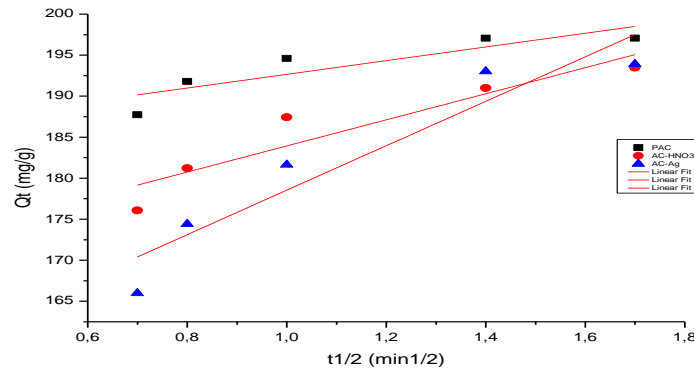
The effect of contact time on the adsorption of atrazine by PAC, AC-Ag and AC-HNO₃ was displayed in Fig 4. It was found that, for all the adsorbents, the adsorption process was very fast during the first 30 min followed by a slow increase before the equilibrium was reached at about 120 min. And the adsorbed amount of atrazine reached 197.08mg/g for PAC, 193.03 mg/g for AC-Ag and 191mg/g for AC-HNO₃ when the initial atrazine concentration was 20mg/L. The rapid uptake revealed that there was a strong adsorption affinity between atrazine and the adsorbents [5]. The adsorption increases rapidly because there are more free active sites on the adsorbents, and then progressively, there is a saturation in the adsorbents sites which consequently, decrease adsorption kinetic. Similar results were recorded by other authors [9].



(A)



B)



C)

Fig 5. Linear regression of kinetics plots: A) Pseudo-first order model; B) Pseudo-Second order model ; C) Intraparticle diffusion model

Table 2: Kinetic parameters for atrazine sorption on PAC; AC-HNO₃ ; AC-Ag

Kinetic models	Parameters	PAC	AC-HNO ₃	AC-Ag
Pseudo – first order	Q _{e exp} (mg/g)	197.08	191.00	193.03
	K ₁ (h ⁻¹)	0.8823	1.043	1.3609
	Q _{e cal} (mg/g)	8.81	16.41	48.13
	R ²	0.8441	0.9157	0.9985
	RSME	184.08	170.8	135.91
Pseudo-Second order model	Q _{e exp} (mg/g)	197.08	191	193.03
	K ₂ (h ⁻¹)	0.12	0.27	0.08
	Q _{e cal} (mg/g)	204.08	192.3	200
	R ²	0.9999	0.9986	0.9973
	RSME	10.43	8.31	19.52
Intraparticle diffusion model	K _i	8.3475	15.908	27.11
	C	184.31	168.03	151.43
	R ²	0.7858	0.8777	0.9009
	RSME	9,99	18,92	32,20

RSME: Root mean square error equal to
$$\sqrt{\frac{1}{N} \sum (Q_{e,\text{calculated}} - Q_{e,\text{experimental}})^2}$$

The linear regression of adsorption kinetics is shown in Fig 5 and Table 2. The R² values of pseudo-second order model were 0.9999, 0.9986 and 0.9973 for PAC, AC-HNO₃ and AC-Ag respectively, they are larger than those of pseudo first order. Nevertheless, the root mean square error of pseudo second order models was significantly smaller than those of pseudo first order model for the three adsorbents. Moreover, the experimental Q_e (Q_{e,exp}) values are close to the calculated Q_e (Q_{e,cal}) values for pseudo second order but not for pseudo first order for PAC, AC-HNO₃ and AC-Ag (Table2). In general, these data indicated that the adsorption kinetics of atrazine by all the three adsorbents can be better described by pseudo second order model. Thus, we can conclude that the modification of the surface of activated carbon doesn't change the kinetics of the removal of atrazine. Similar observations were noticed by Guang-cai *et al.*, in 2009, Jordi *et al.*, in 2015 [6; 10].

The intraparticle diffusion model was used to determine the rate limiting step of the adsorption process [2]. An analysis of the results from this model demonstrated a linear regression, but the plot did not pass through the origin (Fig 5.C) thereby suggesting that the intraparticle diffusion was related to the adsorption but not a sole rate-controlling step [18-19]. In addition, the high values of the intraparticle rate constant (k_i= 8.347 ;15.908; 27.11mg./g.h respectively for PAC, AC-HNO₃ and AC-Ag which indicated the intraparticle diffusion mechanism predominates in the atrazine adsorption. In addition, the modification of surface of adsorbent enhanced the intraparticle diffusion due to the presence of oxygen on the surface of the adsorbents.

Effect of mass

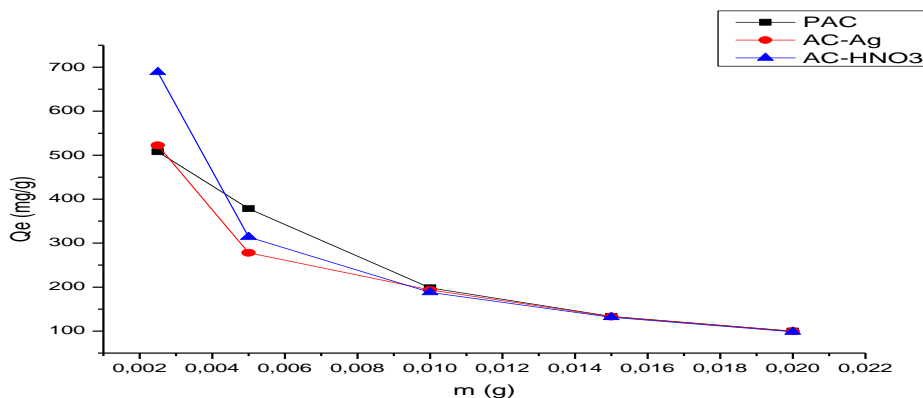


Fig 4: Effect of adsorbent dose (C₀=20mg/L; pH =5,5; t= 120min)

The effect of carbon dose was studied using a dose of the PAC, AC-HNO₃ and AC-Ag from 0.0025 to 0.025 g was represented in Fig 4. These results shown that the percentage of atrazine removal was increased by increasing the dose of adsorbents until 0.015g. It appeared that by increasing these adsorbents dose, the number of adsorption sites available for sorbent-solute interaction increased, thereby resulting in the increased percentage of atrazine removal from the solution [20]. But the adsorption capacity (Q_e) decreased with the amounts of PAC, AC-HNO₃ and AC-Ag. This may be due to the agglomeration of the adsorbent particles from high sorbent dose. This agglomeration would lead to a decrease in total surface area of the sorbent and increase in diffusional path length [21].

Adsorption isotherms

The corresponding values of Freundlich and Langmuir isotherms were listed in Table 3, and the Figure 5 shown the linear plot of Langmuir and Freundlich adsorption models.

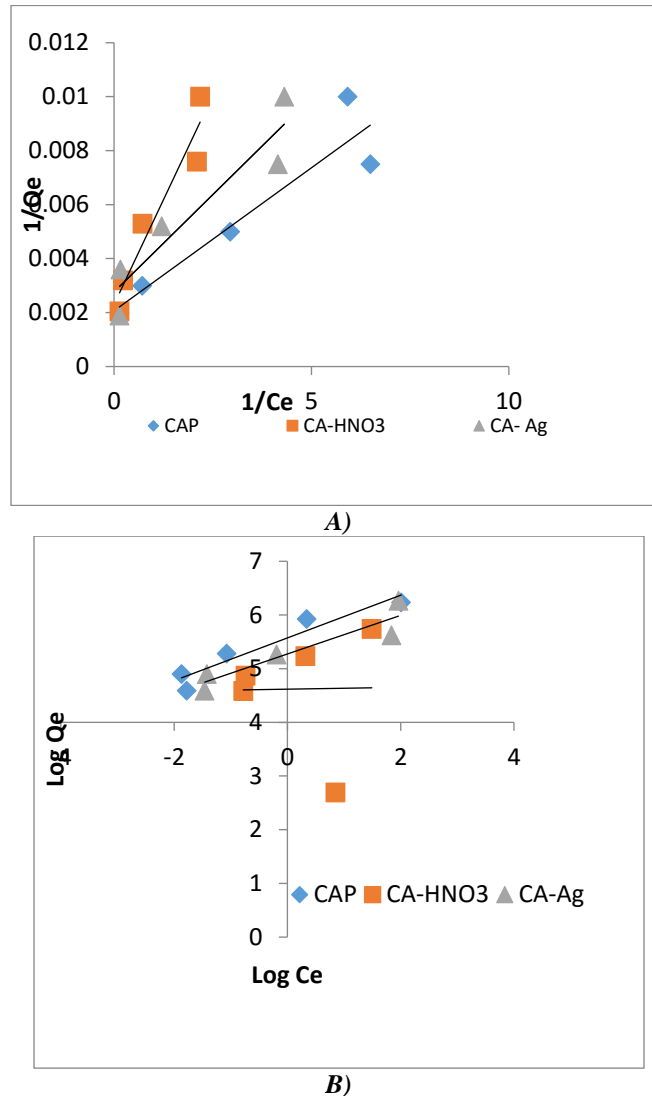


Fig. 5: The linear plots, (A) from Langmuir adsorption model and (B) from Freundlich adsorption model.

It was observed that the Freundlich isotherm better described the atrazine adsorption for PAC with the higher correlation coefficient R^2 (0.913), suggesting that some heterogeneity on the surfaces or pores of PAC played an important role in atrazine adsorption and different sites with several adsorption energies were involved [10]. This agrees with the others works, where the Freundlich isotherm was more suitable than the Langmuir isotherm for the adsorption of atrazine on various adsorbents such as humics acids- silica gel mixtures [22], sewage sludge amended luvisolsol soil [23], multiwalled carbon nanotube [5]. However the atrazine adsorption was better fitted with the Langmuir Isotherm for -ACHNO₃ (Table 3), from which, it could be assumed that the adsorbed atrazine formed monolayer coverage on the adsorbent surface and all adsorption sites were equal with uniform adsorption energies without any interaction between the adsorbed molecules [21]. For AC-Ag, the isothermal data fitted well in Langmuir model and Freundlich model. The values of $1/n < 1$ represent an advantageous adsorption conditions. Therefore, the Freundlich exponent $1/n$ gave an indication of the favorable atrazine adsorption by all adsorbents which was also justified by the values of $R_L < 1$. The values of Q_m in Table 3 showed that the PAC samples have the highest affinity for atrazine removal than the AC-HNO₃ and AC-Ag. The adsorption performance of the samples for atrazine seems to follow the sequence PAC > AC-HNO₃ > AC-Ag. It is due to the increase of acidic groups on the surface of adsorbent

during the modification (Table 1). This suggested that the adsorption capacities decreased as the oxygen contents on the surface of adsorbent increased [6].

Table 3: Parameters values of the isotherms for atrazine adsorption onto the PAC, AC-HNO₃ and AC-Ag.

Isotherms	Paramètres	PAC	AC-HNO ₃	AC-Ag
Langmuir	R ²	0.8849	0.918	0.8876
	Q _m (mg/g)	476.19	434.78	357.14
	K _L (L/mg)	1.9	0.74	2
	R _L	0.02564	0.063	0.02439
Freundlich	R ²	0.913	0.0001	0,8662
	K _F (mg/g)	263.09	101.3013	195.09
	1/n	0.3977	0.0171	0.3595

CONCLUSION

The batch technique was used to study the atrazine adsorption on three adsorbents: PAC, AC-HNO₃ and AC-Ag. The experimental data fitted well the pseudo-second order kinetic model. The equilibrium data followed the Freundlich isotherm for the PAC, the Langmuir isotherm for the AC-HNO₃ and the both isotherm models for the AC-Ag. However, these results revealed that the adsorption affinity decreased when the oxygen content on the surface increased. This study demonstrated that the surface functionalities have an influence on the removal performances of the three adsorbents used. Finally, as described by Langmuir, the maximum adsorption capacities obtained demonstrated that these adsorbents are potential materials for wastewater treatment.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors thank the Applied Organic Chemistry Laboratory of the Chemistry Department, Faculty of Science Semlalia, Cadi Ayyad University of Morocco, for the materials and logistics support.

REFERENCES

- [1] Urena-AMate M. D, Socias-Viciano M, Gonzalez-Pradas E, and Saifi M, "Effect of ionic strength and temperature on adsorption of atrazine by heat treated kerolite" in *Chemosphere*, Vol. 59, Sept. 2005, pp. 69-74.
- [2] Zhang W, Zheng J, Pingping Z, and Qiu R, "Atrazine immobilization on sludge derived biochar and the interactive influence of coexisting pb(II) or Cr(VI) ions", in *Chemosphere*, Vol. 134, May. 2015, pp. 438-445.
- [3] Castro C. S, Guerreiro M. C, Goncalves M, Oliveira, L. C. A, and Anastacio A. S, "Activated carbon/ iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium", in *J. Hazard. Mater*, Vol. 164, August. 2009, pp. 609-614.
- [4] Seung-Woo N, Dae-Jin C, Seung-Kyu K, Her N, and Kyung-Duk Z, "Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon", in *J. Hazard. Mater*, Vol. 270, Jan. 2014, pp. 144-152.
- [5] Wang-Wang T, Guang-ming Z, Ji-lai G, Yang L, Xi-yang W, Yuan- yuang L, Zhi-Feng L, Chen L, Xiu-Rong Z, and De-zhu T, "Simultaneous adsorption of atrazine and Cu(II) from wastewater by magnetic multi-walled carbon nanotube" in *Chem. Eng. J*, Vol. 211-212, Oct. 2012, pp. 470-478.
- [6] Guang-Cai C, Xiao-Quan S, Yi-Quan Z, Xiu-e S, Hong-lin H, and Shahamat U. K, "Adsorption, kinetics isotherms and thermodynamics of atrazine on surface oxidized multiwalled carbon nanotubes", in *J. Hazard. Mater*, Vol. 169, April. 2009, pp. 912-918.
- [7] Chingombe P, Saha B, and Wakema R. J, "Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbon", in *J. colloid interface Sci*, Vol. 304, July. 2006, pp. 408-416.
- [8] Chunjing Z, Jinlong Y, Chunxiao Z, and Zhengpeng Y, "Enhanced adsorption of atrazine from aqueous solution by molecularly imprinted TiO₂ film", in *Solid state sci*, Vol. 14, April. 2012, pp.777-781.
- [9] Morales-pérez A. M, Arias C, and Ramirez-Zamora R, "Removal of atrazine from water using an iron photo catalyst supported on activated carbon", in *Adsorption*, DOI 10.1007/s10450-015-9739-8.

- [10] Jordi L, Conxita L, Ruiz B, Fuente E, Montserrat S, and Antonio D. D, "Role of activated carbon properties in atrazine and paracetamol adsorption equilibrium and kinetics", in *Process Saf. Environ. Prot.*, Vol. 95, Feb. 2015, pp. 51-59.
- [11] Amin Y. B, Rong W, and Rong X, "The effect of re-generable silver nanoparticle/ multi-walled Carbon nanotubes coating on the antibacterial performance of hollow fiber membrane", in *Chem. Eng. J.*, Vol. 230, June. 2013, pp. 251-259.
- [12] Karima E, Bacaoui A, Sergent M, and Yaacoubi A, "Application of fractional factorial and Doehlert designs for optimizing the preparation of activated carbons from Argan shells", *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, Vol. 139, Sept. 2014, pp. 48-57.
- [13] Jianghua Q, Guanghui W, Yuncheg B, Danlin Z, and Yang C, "Effect of oxidative modification of coal tar pitch-based mesoporous activated carbon on the adsorption of benzothiophene and dibenzothiophene", in *Fuel Process Technol.*, Vol. 129, Sept. 2015, pp. 85-90.
- [14] Qingchung C, and Qingsheng W, "Preparation of carbon microspheres decorated with silver nanoparticles and their ability to remove dyes from aqueous solution", in *J. Hazard. Mater.*, Vol. 283, Sept. 2015, pp. 193-201.
- [15] Song X. H, Gunawan P, Jiang R. R, Leong S.S.J, and Wang K, Xu R, "Surface activated carbon nanospheres for fast adsorption of silver ions from aqueous solutions", in *J. Hazard. Mater.*, Vol. 194, May. 2011, pp. 162-168.
- [16] Yavuz G, and Zeki A, "Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol", in *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 313, June. 2014, pp. 352-359.
- [17] Tran Quoc T, Nguyen V.S, Hoang Thi K. D, Nguyen Hoang L, Beu Thu T, Nguyen Thi V. A, Nguyen Dinh H, and Nguyen Hoang H, "Preparation and properties of silver nanoparticles loaded in activated carbon for biological and environmental application" in *J. Hazard. Mater.*, Vol. 192, June. 2011, pp.1321-1329.
- [18] Ozcan A, and Ozcan A. S, "Adsorption of acid red 57 from aqueous solutions onto surfactant- modified sepiolite", in *J. Hazard. Mater.*, Vol. 125, Sept. 2005, pp. 252-259.
- [19] Kannan K, and Sundaram M. M, "kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study", in *Dyes Pigments*, Vol. 51, May. 2001, pp. 25-40.
- [20] Khodaie M, Nahid G, Babak M, and Mohsen R, "Removal of methylene blue from wastewater by adsorption onto ZnCl₂ activated corn husk carbon equilibrium studies" in *J. chem.*, Vol. 2013, March. 2013, pp. 6.
- [21] Ndi N. J, and Ketcha, M. J, "The adsorption efficiency of chemically prepared activated carbon from cola nut shells by ZnCl₂ on methylene blue", in *J. chem.*, Vol. 2013, May. 2013, pp. 7.
- [22] Kovaivos L. D, Paraskeva C. A, and Koutsoukos P. G, "Adsorption of atrazine from aqueous solution on humic acid and silica", in *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 356, Sept. 2011, pp. 277-285.
- [23] Lima D. L. D, Silva C. P, Schneider R. J, and Esteves V. I, "Development of an Elisa procedure to study sorption of atrazine onto sewage sludge -amended luvisol soil", in *Talanta*, Vol. 85, Sept.2011, pp.1494-1499.