Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE)

## THESE

pour obtenir le grade de

# Docteur en Sciences et Technologies de l'Eau, de l'Energie et de l'Environnement

## **Spécialité : Energie**

Présentée et soutenue publiquement par

**Mbaye GUEYE** 

le 30 janvier 2015

Titre :

Ref : 2iE/2015-03

# Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau

# Jury

M. NATATOU Ibrahim, Professeur Titulaire	Université Abdou Moumouni	Rapporteur
	(Niger)	
M. YAO Kouassi Benjamin, Professeur Titulaire	Institut National Polytechnique	Président du jury
	Houphouët-Boigny (Côte d'Ivoire)	
M. PARE Samuel, Maître de Conférences	Université de Ouagadougou	Examinateur
(CAMES)	(Burkina Faso)	
M. RICHARDSON Yohan, Docteur	2iE (Burkina Faso)	Examinateur
M. BLIN Joël, Docteur	2iE (Burkina Faso)	Examinateur
M. BAÇAOUI Abdelaziz, Professeur Titulaire	2iE (Burkina Faso)	Directeur de Thèse

Laboratoire Biomasse Energie et Biocarburant (LBEB)

# **DEDICACES**

Je dédie ce travail :

A mon feu père Ibrahima GUEYE ;

Que son âme repose en paix.

A ma mère Fatou FALL;

A mes frères et sœurs ;

A ma chère amie Mariama SIDIBE

A tous ceux qui me sont chers

<<Travaillez comme si vous ne devriez pas mourir et prier dieu comme si vous devriez mourir demain. >>

Cheikh Ahmadou Bamba Mbacké

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire Biomasse Energie Biocarburant (LBEB), dirigé par les enseignants et chercheurs Joël BLIN et Yohan RICHARDSON dans le cadre d'une thèse de doctorat et du Professeur Abdel Aziz BAÇAOUI de l'université Cadi Ayad au Maroc. En premier lieu, Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le docteur Joël BLIN pour la confiance qu'il m'a donnée en m'accueillant au sein de son laboratoire. Je voudrais également lui exprimer mes remerciements pour avoir dirigé ce travail et les moyens mis à ma disposition tout au long de la thèse. Je remercie profondément mes encadreurs Abdel Aziz BAÇAOUI et Yohan RICHARDSON pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de codiriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'ils trouvent ici ma profonde gratitude. Je tiens à remercier sa Majesté le LARLE NAABA pour m'avoir donné sans conditions les coques et le bois de jatropha utilisés dans cette étude. Je remercie 2iE et le DAAD pour leur soutien financier qui a rendu possible cette étude. Je voudrais remercier Dr. Philippe GIRARD, Dr. Sylvie MOURAS, Dr. Christel BRUNSWICH, Dr.Mariam SIDO, Dr. Mariam SOU et Dr. Franck LALANE pour leur participation active et efficace aux comités de thèse.

Je tiens à remercier Dr. Anne JULBE et Pr. André AYRAL (IEM) pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires. Je tiens à remercier chaleureusement Jérémy VALETTE et Ghislaine VOLLE pour leur soutien et leur contribution.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire Biomasse Energie Biocarburant (Enseignants, Chercheurs, Techniciens) que j'ai côtoyé et qui m'ont facilité mon intégration au sein du groupe. Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer mes collègues doctorants. A toutes et à tous je leur dis merci.

# LISTE DES FIGURES

Figure 1: Classification mondiale et la production de charbons actifs obtenus à partir
biomasses lignocellulosiques [1]
Figure 2 : (a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif, (b) Vue symbolique du
graphite[13]
Figure 3: Représentation schématique des types de fonctions chimiques présentent à la surface
du charbon actif [22]
Figure 4: Structure chimique de la molécule de cellulose[46]
Figure 5 : Structure moléculaire des hémicelluloses[47]
Figure 6: Structure d'une molécule de la lignine avec les liaisons covalentes formées entre
différents groupes phénoliques [47]
Figure 7: Schéma simplifié de la conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique
pendant la pyrolyse
Figure 8: Représentation schématique de la préparation classique des charbons actifs à partir
de biomasses lignocellulosiques
Figure 9: Effet de la concentration de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> sur la surface spécifique et le volume poreux des
charbons actifs obtenus à partir de grains de sorgho activés avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [105]
Figure 10: Effet de la température d'activation sur la surface spécifique et sur le volume
poreux des charbons actifs préparés à partir des coques de pistache activés avec KOH
(b)[113] et à partir des graines de sorgho activés avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (a) [112]
Figure 11: Effet de la vitesse de chauffe sur la surface spécifique et sur le volume des
micropores des charbons actifs préparés par activation chimique [89]
Figure 12: Effet du temps de séjour sur la surface spécifique et sur le volume des micropores
des charbons actifs préparés par activation chimique par KOH[113]
Figure 13 : Exemple de procédés d'utilisation de charbons actifs en poudre (a) et de charbons
actifs en grain (montage en parallèle) (b) [188]
Figure 14 : Illustration du processus de synthèse[204]
Figure 15 : Séparation magnétique des matériaux poreux magnétiques en milieux aqueux à
l'aide d'un aimant permanent ou de séparateur magnétique [189, 192]
Figure 16: Les biomasses lignocellulosiques sélectionnées pour la fabrication des charbons
actifs
Figure 17 : Les différentes étapes de la réalisation des charbons ferromagnétiques
Figure 18:Plan d'expérience et domaine expérimental
Figure 19: Photographie de l'analyseur de la porosité et de la surface spécifique modèle
ASAP 2020 Micromeritics (1 : Porte-échantillon (poste de dégazage et poches
thermiques ; 2 : piège à gaz (lors du dégazage) ; 3 : porte-échantillon (poste analyse) ; 4 :
vase Dewar (contenant de l'azote liquide
Figure 20 : Etape de d'gazage (a) et étape de remplissage des pores (b)
Figure 21 : Classification des isothermes d'adsorption- désorption des adsorbants en phase
gazeuse[13]
Figure 22 : Dispositif expérimental pour réaliser la séparation magnétique des charbons actifs
ferromagnétiques en phase liquide
Figure 23: Dispositif expérimental de séparation magnétique des charbons en milieu aqueux
96
Figure 24: boites circulaires ou rectangulaires contenant les charbons dans une phase aqueuse
Figure 25 : photos du spectrophotomètre UV-visible et l'agitateur magnétique utilisés 100

Figure 26: Mécanisme de formation de l'ester de phosphate par la phosphorylation de la
cellulose [21]
Figure 27 : Etude thermogravimétrique de la pyrolyse des coques de jatropha (CJ) ; des
coques de jatropha imprégnées avec KOH (CJ-KOH) et des coques de jatropha
imprégnées avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (CJ-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ), (a) signal du TG et (b) signal du dTG 110
Figure 28: Etude thermogravimétrique de la pyrolyse des biomasses imprégnées avec KOH et
des biomasses imprégnées avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , (a et c) signal du TG, (b et d) signal du dTG. 112
Figure 29: Etude graphique des effets de la réponse Y1 : le rendement
Figure 30: Interactions entre vitesse de chauffe/biomasse sur la réponse Y1 : rendement 116
Figure 31: Etude graphique des effets de la réponse Y2 : indice d'iode
Figure 32: Etude graphique des effets de la réponse Y3: indice de bleu de méthylène 118
Figure 33 : Effet des interactions entre : température-vitesse de chauffe, concentration-vitesse
de chauffe, vitesse de chauffe-biomasse, température-biomasse sur la réponse Y3 : indice
de bleu de méthylène
Figure 34: Etude graphique des effets de la réponse Y4 : surface spécifique
Figure 35: Effet des interactions entre : température-concentration, température-biomasse.
concentration-biomasse sur la réponse Y4 : surface spécifique 120
Figure 36 : Surface de réponse : interaction entre la concentration en $H_2PO_4$ et la température
de pyrolyse pour les charbons actifs préparés à partir de coques d'arachide (AR) bois de
iatropha (BI), noix de coco (NC), coques de jatropha (CI) sur la réponse Y4,
Figure 37: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K sur charbons actifs obtenus à
nartir de coque d'arachide (fig a) et répartition de la taille des pores du charbon selon le
modèle de Dibunin-Astakhov (figh)
Figure 38 : Etude l'effet des facteurs sur le rendement des charbons activés avec KOH 126
Figure 30 : Etude graphique des effets sur la réponse V2 : indice d'iode
Figure 40 : Etude graphique des effets sur la réponse V3 : indice de bleu de méthylène 127
Figure 41: Isothermes d'adsorption désorption d'azote à 77K sur charbons actifs obtenus à
partir de noix de coco (fig. a) et répartition de la taille des pores du charbon selon le
modèle de Dibunin Astekhov (fig b)
Figure 42: Photographie du bois de jetrophe non imprégné et imprégné avec le chlerure de for
rigure 42. Photographie du bois de jacropha non impregne et impregne avec le chlorure de lei
Eigure 42: Topour on for incérée dans les doux hiemesses avec un ratio d'imprégnation ou
Figure 45. Teneur en let inserve dans les deux biomasses avec un fatio d'impregnation du $1/4$ (20) et 1 + 1 (150)
Eigune 44. Effete des factours sur le toux de conture nour le cos des CAE issue des coques
d'arachide
a arachide
Figure 45 : Effets des facteurs sur le taux de capture pour le cas des CAF issus du bois de
jatropna
Figure 46: Courbe des surfaces de reponse du taux de capture en fonction de la temperature de
pyrolyse et du ratio impregnation cas du chlorure de fer (FeCl <sub>3</sub> ) (a) et du nitrate de fer
$(Fe(NO_3)_3 (b) coques d'arachide$
Figure 47: Courbes des surfaces de réponse du taux de capture en fonction de la température
de pyrolyse et du ratio imprégnation cas du chlorure de fer (FeCl <sub>3</sub> ) (a) et du nitrate de fer
$(Fe(NO_3)_3 (b) bois de jatropha$
Figure 48: Taux de capture des CAF préparés avec deux précurseurs de fer, différentes
temperatures de pyrolyse, un ratio d'imprégnation 1:1, à partir des coques d'arachide et
du bois de Jatropha
Figure 49: Comparaison des deux sels de fer pour les charbons actifs ferromagnétiques pour
un ratio d'imprégnation 1 : 1 et à la température de pyrolyse de 700°C.

Figure 50 : Effets des facteurs ( a1= température et a2= ratio d'imprégnation )sur la surface spécifique des CAF issus de bois de jatropha et de coques d'arachide activés par le
FeCl <sub>3</sub>
Figure 51: Courbes de surface de réponse de la surface spécifique en fonction de la température et du ratio d'imprégnation des CAF issus de coques d'arachide (a) et de bois de jatropha (b)
Figure 52: Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K des CAF préparés à partir de bois de jatropha (a) et de coques d'arachide (b) selon différentes conditions de température de pyrolyse et de ratio d'imprégnation
Figure 53: Courbe de distribution de la taille des pores par la méthode de Dibunin-Astakhov des CAE préparés à partir de bois de jatropha (a) et de coques d'arachide (b)
Figure 54: Effet de l'imprégnation de la double imprégnation successive sur la surface spécifique des charbons actifs ferromagnétiques
Figure 55 : Séparation des charbons actifs ferromagnétiques préparés à partir de coque d'arachide (échantillon A-700°C-3% FeCl <sub>3</sub> )
Figure 56: Séparation des charbons actifs ferromagnétiques préparés à partir de coque d'arachide (échantillon A-700°C-15% FeCl <sub>2</sub> )
Figure 57 : Séparation des charbons actifs ferromagnétiques préparés à partir du bois de jatropha (échantillon B-700°C-3% FeCl <sub>3</sub> )
Figure 58: Séparation des charbons actifs ferromagnétiques préparés à partir du bois de jatropha (échantillon B-700°C-15% FeCl <sub>3</sub> )
Figure 59: Diffractogrammes de rayons X des échantillons de charbons actifs
ferromagnétiques obtenus à partir de bois du jatropha et des coques d'arachide après
pyrolyse à 700°C des échantillons imprégnés à 3% et 15% de FeCl <sub>3</sub> 165
Figure 60 : Courbe d'aimantation de l'échantillon BJ -700°C-15% FeCl <sub>3</sub>
Figure 61 : Diagramme de dissolution de Cr(VI) à différents pH [21]
Figure 62 : Formule chimique de la molécule de bleu de méthylène
Figure 63 : Formule développée par Giacomazzi et al Diuron [29]
Figure 64: Etude de la cinétique d'adsorption de chrome en solution aqueuse (Ci=60mg/l :
$pH=2: m_{CA}=30 \text{ mg}, T=40^{\circ}\text{C})$ sur du CA-AR-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Figure 65: Courbe de cinétique pseudo premier ordre sur du CA-AR-H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 181
Figure 66: Courbe de cinétique pseudo second ordre sur du $CA_AR_H_2PO_4$ 182
Figure 67 : Courbe de Diffusion intra particulaire sur du CA-AR-H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 183
Figure 68: Effet du nH de la solution sur le taux d'adsorntion des CA sur le chrome
$(Ci=60 \text{ mg/l} : \text{ masse de charbon mg/l}=30 \text{ mg} : T=40^{\circ}\text{C})$ 185
Figure 69: Mécanismes d'adsorption des jons chrome VI à la surface du charbon actif à des
faibles valeurs de pH_d'après [40]
Figure 70: Evolution des charges de surface des charbons actifs en fonction du pH de la
solution as charges de surface des charbons actins en fonction du pri de la
Figure 71: Effet de la masse des charbons actifs sur l'adsorption du chrome VI $(T=40^{\circ}C)$
Figure 71. Effet de la masse des charbons actris sur l'adsorption du chrome $VI(1-40^{\circ}C)$ , pH=2:Ci=60mc/l)
$p_{\Pi=2}$ ; CI= 00111g/1)
Figure 72 : Influence de la masse de CA- $\pi_3PO_4$ sur l'adsorption du chrome en solution 109
Figure 75. Isothermes a adsorption des ions chrome vi sur differents charbons actifs $(T = 40\% C + m L - 2) = 20m c$
$(1=40 \text{ C}; p_{H}=2; m=50 \text{ mg})$
Figure 74. Isotherme de Freuhandh pour l'adsorption du chrome sur affretents charbons $\frac{1}{2}$
acting $(p\pi 2)$ , masse de l'ausorbant – buing ; temps de contact = on ; temperature = $40^{\circ}$ C
$40^{\circ}$ C)
Figure /5 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du chrome sur différents charbons actifs (nU 2 : masse de l'adsorbent = 20 mg : termes de contest = ( h : termé de terme $\frac{1}{2}$
$(\text{pri} 2, \text{masse ue i ausoivant} - 30 \text{ mg}; \text{temps ue contact} = 6 \text{ n}; \text{temperature} = 40^{\circ}\text{C}$ ).

Figure 76 : Cinétique d'adsorption de BM sur deux charbons actifs CA-CJ-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> et CA-BJ-
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Figure 77: Effets du pH du milieu réactionnel sur la capacité d'adsorption du BM sur les CAs
Figure 78: Evolution du taux d'adsorption de MB en fonction de la masse de charbon actif
Figure 79: Influence de la masse de CA sur la décoloration de la solution de bleu de
méthylène
Figure 80 : Effet de la capacité d'adsorption sur la concentration de bleu de méthylène 198
Figure 81: Spectre UV d'une solution aqueuse de diuron entre 220 et 400 nm 200
Figure 82: Effet du pH de la solution sur le taux d'adsorption du diuron par différents
charbons actifs (CA-AR-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ,)
Figure 83: Effet de la masse de charbon actif sur le taux d'adsorption de diuron
Figure 84: Effet de la concentration initiale de diuron sur le taux d'adsorption de charbon actif 203
Figure 85: Taux d'adsorption du diuron et surface spécifique des charbons actifs (Concentration de diuron = 10mgl <sup>-1</sup> , masse de l'adsorbant = 30 mg, température ambiante, temps de contact 4h

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Classification de la taille des différents pores des CAs selon l'IUPAC[18]24
Tableau 2: Composition de certaines biomasses lignocellulosiques utilisées pour la production
des CAs
Tableau 3: Analyse immédiate et élémentaire de certaines biomasses lignocellulosique
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de la biomasse après l'analyse immédiate et
élémentaire
Tableau 5: Différences entre pyrolyse lente et pyrolyse rapide [74]
Tableau 6 : Comparaison des méthodes d'activation utilisées dans la préparation des CAs [88]
41
Tableau 7 : Les conditions expérimentales de charbons actifs obtenus par activation chimique
avec H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ou KOH utilisant différentes biomasses lignocellulosiques
Tableau 8: Paramètres de texture de charbons actifs sélectionnés obtenus à partir de
précurseurs lignocellulosiques pour le traitement des eaux polluées
Tableau 9: Conditions de synthèse de charbons actifs obtenus à partir de biomasses
lignocellulosiques pour l'élimination des métaux lourds
Tableau 10 · Capacités d'adsorption de divers charbons actifs et autres adsorbants pour
l'élimination chrome dans l'eau 53
Tableau 11 · Conditions de synthèse des charbons actifs obtenus à partir de précurseurs
lignocellulosiques nour l'enlèvement de colorants
Tableau 12: Suscentibilité magnétique des principaux matériaux magnétiques [198] 60
Tableau 12: Batio d'imprégnation ou concentration en poids massique en sel de fer utilisé . 85
Tableau 13. Ratio d'impregnation ou concentration en polds massique en sei de lei dumse 05
Tableau 14 . Domanie Experimentales
Tableau 15. Reponses experimentales
Tableau 10 : Caracteristiques du probleme
Tableau 1/: Plan d experience pour la preparation des charbons actifs
Tableau 18: Correspondance entre tableau d'experimentation et plan d'experiences
Tableau 19 : Plans d'experiences, matrice A et la matrice A (transposee de la matrice A) 88
Tableau 20: Analyse immédiate, élémentaire et constituants des biomasses étudiées 106
Tableau 21: Plan d'experimentation des charbons actives avec $H_3PO_4$
Tableau 22: Plan d'experimentation des charbons activés avec KOH    125
Tableau 23 : Surface spécifique des charbons activés avec le KOH    128
Tableau 24: Comparaisons avec les charbons actifs synthétisés dans la littérature
Tableau 25: Comparaison de l'influence des deux agents activant sur la texture poreuse des
charbons actifs préparés à partir des biomasses
Tableau 26: Résultats de l'expérimentation avec les CAF issus des coques d'arachide 143
• •
Tableau 27: Résultats de l'expérimentation avec les CAF issus de bois de jatropha 143
Tableau 27: Résultats de l'expérimentation avec les CAF issus de bois de jatropha
Tableau 27: Résultats de l'expérimentation avec les CAF issus de bois de jatropha
<ul> <li>Tableau 27: Résultats de l'expérimentation avec les CAF issus de bois de jatropha</li></ul>
<ul> <li>Tableau 27: Résultats de l'expérimentation avec les CAF issus de bois de jatropha</li></ul>
<ul> <li>Tableau 27: Résultats de l'expérimentation avec les CAF issus de bois de jatropha</li></ul>
<ul> <li>Tableau 27: Résultats de l'expérimentation avec les CAF issus de bois de jatropha</li></ul>
<ul> <li>Tableau 27: Résultats de l'expérimentation avec les CAF issus de bois de jatropha</li></ul>
<ul> <li>Tableau 27: Résultats de l'expérimentation avec les CAF issus de bois de jatropha</li></ul>
<ul> <li>Tableau 27: Résultats de l'expérimentation avec les CAF issus de bois de jatropha</li></ul>

Tableau 32: Propriétés magnétiques des échantillons de charbons actifs ferromagnétiques
issus de bois de jatropha et de coques d'arachide167
Tableau 33 : Comparaison des propriétés magnétiques des CAF obtenus dans ce travail avec
des CAF rapportés dans la littérature168
Tableau 34: Caractéristiques de la texture poreuse et pHPCN des CAs étudiés pour l'adsorption
du chrome (VI) ; du bleu de méthylène et du diuron178
Tableau 35 : Paramètres de la cinétique d'adsorption du charbon actif (CA-AR-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
préparé à partir des coques d'arachide 183
Tableau 36: Paramètres d'adsorption des modèles de Langmuir et de Freundlich 192
Tableau 37 : Facteur adimensionnel de séparation de constante de Langmuir pour les
charbons actifs
Tableau 38 : Les paramètres de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène des charbons
actifs
Tableau 39 : Résultats des modèles de Langmuir et Freundlich des charbons actifs 199

# LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

:	Charbon actif
:	Charbons actifs
:	Charbon actif ferromagnétique
:	Brumer Emer Teller
:	Union International de la Chimie Pure Appliquée
:	Institut International d'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement
:	Centre de Coopération International en Recherche Agronomique pour le
	Développement
:	Bleu de Méthylène
:	Indice d'Iode
:	Analyse Thermogravimétrique
:	Séparation Magnétique à Haut Gradient
:	Séparation Magnétique à Haute Intensité (SMHI)
:	Bois de Jatropha
:	Coques de Jaropha
:	Noix de coco
:	Coques d'arachide
:	Programme de l'Onu pour l'Environnement
:	Institut Européen des Membranes
:	Unités Structurales de Base
:	Point de charge nulle

## RESUME

L'objectif de ce travail est d'élaborer, de caractériser et d'évaluer les performances de nouveaux types de charbons actifs (CAs) à partir de biomasses disponibles localement telles que le bois de jatropha, les coques de jatropha, les coques d'arachides et les coques de noix de coco. La méthode d'élaboration étudiée est l'activation chimique par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH ainsi que par des précurseurs de fer dans le but de former des particules magnétiques dans la structure poreuse du charbon actif. Les performances des charbons actifs synthétisés sont évaluées pour l'élimination de métaux lourds (chrome VI), de colorants (bleu de méthylène) et de pesticides (diuron). Les résultats obtenus démontrent que la température de pyrolyse, la vitesse de chauffe, la nature de la biomasse ainsi que le type d'agent activant impactent les caractéristiques des charbons préparés à partir des coques d'arachide, coques de jatropha, noix de coco et du bois de jatropha. Les conditions d'activation optimisées dépendent de la nature de la biomasse, et les charbons actifs préparés ont des surfaces spécifiques S<sub>BET</sub> allant jusqu'à 1305m<sup>2</sup>/g pour les CAs issus de bois de jatropha activés avec du KOH et à 751m<sup>2</sup>/g pour les CAs issus de coques d'arachide activées avec du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Les charbons actifs ferromagnétiques synthétisés présentent une texture entièrement microporeuse et des propriétés magnétiques intéressantes dues aux nanoparticules formées pendant la pyrolyse de la biomasse imprégnée avec sels de fer étudiés. Ces charbons sont facilement récupérables en milieu aqueux par séparation magnétique à l'aide d'un électro-aimant sous un champ magnétique de 156 mT. Les charbons actifs préparés à partir de bois de jatropha, de coque d'arachide et de bois de jatropha ont des textures microporeuses et mésoporeuses qui se sont révélées favorables à la décoloration totale du bleu de méthylène et l'élimination des ions de chrome VI et du durion en solution aqueuse. Le CA préparé à partir du bois de jatropha s'est révélé particulièrement performant pour l'adsorption du chrome VI et apparait comme un matériau très prometteur pour le traitement a moindre cout des eaux usées contenant du chrome dans la mesure où les charbons sont faciles à préparer, proviennent de matières végétales largement disponibles à faibles coûts.

**Mots clés**: activation chimique, charbons actifs ferromagnétiques, biomasses, chrome VI, diuron, bleu de méthylène, microporeuse,

## ABSTRACT

The objective of this work is to work out, locally characterize and evaluate the performances of new types of activated carbon starting from biomasses available such as the wood of jatropha, the hulls of jatropha, the groundnut hulls and the coconut hulls. The method of studied development is chemical activation by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH like by iron precursors with an aim of forming magnetic particles in the porous structure of the activated carbon and of allowing its magnetic separation. The performances of the synthesized activated carbon are evaluated for the elimination of heavy metals (chromium VI), dyes (methylene blue) and of pesticides (diuron). Indeed, the results obtained indicate that the temperature of pyrolysis, the speed of heating, the nature of the biomass as well as the type of activating agent have a very remarkable effect on the characteristics of the dressed coals starting from the groundnut hulls and of wood of jatropha. The prepared activated carbon have specific surfaces SBET going until 1305m<sup>2</sup>/g for the cases resulting from wood of jatropha activated with KOH and with  $751 \text{m}^2/\text{g}$  for the cases resulting from groundnut hulls activated with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, under optimized conditions of activation which depend on the nature of the biomass. The synthesized ferromagnetic activated carbon present an entirely microporous texture and interesting magnetic properties due to the nanoparticules formed during the pyrolysis of the biomass impregnated with studied iron salts. These coals are easily recoverable in aqueous medium by magnetic separation using an electromagnet under a magnetic field of 156 mT. The activated carbon prepared starting from wood of jatropha, of hull of groundnut and wood of jatropha have microporous and mésoporeuses textures which appeared favorable to the total discoloration of the methylene blue and the elimination of the chromium VI ions and the durion in aqueous solution. CA prepared starting from the wood of jatropha appeared particularly powerful for the adsorption of chromium VI and appears as a very promising material for the economic treatment of waste water containing of chromium insofar as coals are easy to prepare, come from vegetable matters largely available and without costs.

**Key words**: chemical activation, ferromagnetic activated carbon, biomass, chromium VI, diuron, methylene blue, microporous,

# Table des matières

DEDICAC	CES	2
REMERC	IEMENTS	3
LISTE DE	ES FIGURES	4
LISTE DE	ES TABLEAUX	8
LISTE DE	ES SIGLES ET ABREVIATIONS	10
RESUME		11
ABSTRA	CT	12
INTRODI	JCTION GÉNÉRALE	17
Référence	Ces	21
СНАРІТЬ	RE 1 · ETUDE BIBLIOGRAPHIOUE	23
1 Les ch	erhons actifs	23
1. Les en 1-1 1	Définition	23
1-1.2	Propriétés physico-chimiques des charbons actifs	23
1-2. De	escription des mécanismes d'adsorption des polluants en utilisant les charbons a	ctifs
27	7	••••
1-2.1	Adsorption	
1-2.2	Les mécanismes d'adsorption des polluants sur charbon actif	
1-2.3	Paramètres qui ont des effets sur la capacité d'adsorption des charbons actifs	
1-3. Co	onversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique en charbon actif	30
1-3.1	Description de la biomasse lignocellulosique	30
1-3.2	Analyses élémentaire et immédiate de la biomasse	33
1-3.3	La pyrolyse de la biomasse lignocellulosique	35
1-3.4	L'activation pour la production des charbons actifs	
1-3.5	Avantages et inconvénients des méthodes d'activation physique et chimique	40
1-4. In	fluence des principaux facteurs agissant sur les caractéristiques des charbons ac	etifs
préparés	s par activation chimique	42
1-4.1	Influence de la nature de la biomasse lignocellulosique	42
1-4.2	Influence de la nature de l'agent et sa concentration ou ratio d'imprégnation	43
1-4.3	Influence de la température de pyrolyse	45
1-4.4	Influence de la vitesse de chauffe	46
1-4.5	Influence du temps de séjour	47
1-4.6	Influence des autres paramètres	48
1-4.7	Bilan sur l'influence des paramètres de pyrolyse et activation sur les propriétés text	urales
des ch	arbons actifs préparés par activation chimique	49
1-5. Aj	oplications des charbons actifs préparés à partir de biomasses lignocellulosiques	50
1-5.1	Adsorption des métaux lourds sur charbons actifs	51
1-5.2	Adsorption de composés organiques sur des charbons actifs préparés à partir de	<b>_</b> .
bioma	sses lignocellulosiques	54
1-5.3	Autres applications des charbons actifs	56
1-5.4	Régénération des charbons actifs utilisés dans le traitement des eaux usées	57
1-5.5	Mise en œuvre des charbons actifs	58
1-6. G	eneralites sur les charbons actifs ferromagnétiques	59
1-6.1	Introduction	59
1-6.2	Fioplieres lerromagnetiques	60
1-0.3 1 6 4	Endoration des charbons actifs ferromagnétiques en miliou aqueur	10 גר
1-0.4	separations magnetiques des charbons actifs ferromagnetiques en mineu aqueux	02
1-7. CO	inclusion de l'étude bibliographique et objectifs de la these	03

Références du chapitre 1 :	67
CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES	80
2. 1 Préparation et caractérisation des matières premières	80
2.1.1 Analyse immédiate et élémentaire	81
2.1.2 Analyse des constituants (cellulose, hémicellulose, lignine) de la biomasse	81
2.1.3 Etude par ATG de la pyrolyse de biomasse lignocellulosique	82
2.1.4 Détermination de la teneur en fer dans la biomasse imprégnée	82
2.2 Préparation des charbons actifs	83
2.2.1 Protocole de préparation des charbons actifs par activation avec KOH et $H_3PO_4$	83
2.2.2 Protocole de préparation des charbons actifs ferromagnétiques	84
2.2.3 Définition des paramètres de synthèse des charbons actifs par un plan d'expérience	85
2.3 Caractérisation des charbons actifs	89
2.3.1 Détermination du rendement de pyrolyse	89
2.3.2 Détermination de l'indice d'iode	90
2.3.3 Détermination de l'indice de bleu de méthylène	90
2.3.4 Détermination de la texture poreuse des charbons	91
2.3.5 Classification des isothermes d'adsorption physique	92
2.3.6 Détermination du pH de point de charge nulle et des groupements fonctionnels	93
2.4 Caractérisation des propriétés magnétiques des CAF	94
2.4.1 Séparation magnétique des CAF en milieu sec à l'aide d'un aimant permanent	94
2.4.2 Séparation magnétique des CAF en solution aqueuse à l'aide d'un électro-aimant	95
2.4.3 Analyse des propriétés magnétiques des CAF par diffraction aux rayons X	97
2.4.3 Analyse des propriétés magnétiques des charbons actifs ferromagnétiques à l'aide du	
SQUID	97
2.5 Tests d'adsorption sur charbons actifs en solution aqueuse	98
2.5.1 Tests d'adsorption du chrome VI par les charbons actifs	98
2.5.2 Tests d'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs	99
2.5.3 Tests d'adsorption du diuron par les charbons actifs	100
2.5.4 Modèles d'adsorption à l'équilibre	101
2.6 Références bibliographiques du chapitre 2	103
CHAPITRE 3: OPTIMISATION DE LA POROSITE DES CHARBONS ACTIFS	.105
Introduction	105
3. Résultats et discussion	105
3.1 Caractérisation de la matière première	106
3.2 Décomposition de la biomasse imprégnée pendant l'étape de la pyrolyse par étude sur	, 100
3.2 Caractáristiques des charbons activés chimiquement avec H.PO. / KOH	113
3.2 Caracteristiques des charbons actives eminiquement avec 1131 047 KOIT	113
3.2.1 Activation avec 1 actue of thophosphorique 1131 04	114
3.2.1.1 Analyse de la réponse V2 : Indice d'inde	116
3 2 1 3 Analyse de la réponse V3 : Indice de bleu de méthylène	110
3.2.1.5 Analyse de la reponse 15. Indice de ored de methylene	117
3.2.1.4 Effet directes et effets d'interactions sur la reponse 14. surface specifique	119
3 2 2 Activation avog l'hydroxydo do notossium (KOH)	125
3.2.2 Activation avec 1 nyuroxyue de potassium (KOII)	126
2.2.2.1 Analyse des réponses V2: indice d'inde et V2 : indice de blou de méthylène	120
3.2.2.2 Analyse des reponses 1.2. Indice d'iode et 1.5. Indice de bieu de inethylene	120
3 3 Comparaison de la nature de la biomassa et des agents activants sur la texture nareaux	14/
charbone actife	120
2 3 1 Dendement	121
3.3.1 Neutrent	121
3.3.2 Surfacts specifiques SDET	122
3 3 4 Indice d'iode (L) et Indice de bleu de méthylène (MR)	12/
$J.J.\tau$ mater a roug (12) of mater as the the first state (WD),	194

Conclusion	134
Références bibliographiques du chapitre 3	136
CHADITDE 4. ELABODATION DES CHADRONS ACTIES FEDDOMACNET	TOUES
CHAITIKE 4. ELADOKATION DES CHARDONS ACTIFS FERROWAGNET	140 140
Introduction	1 <del>4</del> 0 140
A Résultate at discussion	1/1
4.1 Fixation ou insertion du fer dans les biomasses imprégnées	141
4.2 Séparation magnétique en milieu sec des charbons actifs ferromagnétiques	143
4.2 Separation magnetique en mineu see des charbons actins refromagnetiques	147
4.5 Seccion du precurseur de la porosité des charbons actifs ferromagnétiques	149
4.4 Optimisation de la porosité des charbons actifs ferromagnétiques en utilisant deux au	aents
4.5 Optimisation de la porosite des charbons activs refrontagnetiques en utilisant deux aj	30m3 156
A 6 Test de séparation magnétique en milieu aqueux sur les charbons actifs ferromagnéti	innes 158
4.7 Caractérisation structurales des CAE par diffraction aux rayons X	164
4.8 Caractérisation des propriétés magnétiques des CAE par magnétométrie à SOUID	166
4.6. Caracterisation des proprietes magnetiques des CAP par magnetometrie à SQUID	160
Référence hibliographique du chapitre 4	160 160
Kelerence bibliographique un chapitre 4	
<b>CHAPITRE 5 : APPLICATION DES CHARBONS ACTIFS POUR LE TRAITI</b>	EMENT
DES EAUX	172
5.1. Introduction	172
Le chrome VI, un métal lourd	173
Les colorants : le bleu de méthylène	174
Les pesticides : le diuron	175
5.2. Matériels et méthodes	176
5.3. Résultats et discussion	176
5.3.1. Choix des charbons actifs pour l'adsorption des trois polluants en solution aqueus	e176
5.3.2 Adsorption du chrome Cr (VI) en solution aqueuse sur charbons actifs	179
5.3.3 Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbons actifs	193
5.3.4 Adsorption du diuron en solution aqueuse sur charbons actifs	200
5.4 Conclusion	205
Références bibliographiques du chapitre 5	207
CONCLUSION GÉNÉRALE	212
ANNEXES	217
Anneva 1 · Isothermes d'adsorntion-désorntion des charbons actifs	<u>21</u> 7 718
Annexe 2 · Spectrosconie infrarouge sur les charbons actifs	<u>210</u> 219
Annexe 3 : Analyse par ATG du hois de jatronha imprégné avec les agents activants l	KOH et
Hapo	220
Annexe 4 : Analyse par ATG des coques d'arachide imprégnées avec les agents activa	ints
KOH et H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	
Annexe 5 : Analyse par ATG des noix de coco imprégnées avec les agents activants K	OH et
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
Annexe 6: Estimations et statistiques de tous les effets (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) : réponse Y1 : Renden	nent .223
Annexe 7 : Estimations et statistiques de tous les effets $(H_3PO_4)$ : réponse Y2 : Indice	d'iode
	224
Annexe 8 : Estimations et statistiques de tous les effets : réponse Y2 : Indice de bleu	de
méthylène	225
Annexe 9 : Estimations et statistiques de tous les effets : réponse Y4 (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) : surfac	e
spécifique	226
Annexe 10 : Estimations et statistiques de tous les effets KOH: réponse Y1 : Renden	nent.227
Annexe 11 : Estimations et statistiques de tous les effets KOH : réponse Y2 : I2	228
Annexe 12 : Estimations et statistiques de tous les effets KOH : réponse Y3 : BM	229

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

La croissance démographique rapide, l'augmentation de la consommation d'eau par l'agriculture, l'industrie et les municipalités, ont mis à rude épreuve les ressources mondiales en eau douce. Aujourd'hui, selon le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) l'accès à l'eau potable fait défaut à plus d'un milliard de personnes et il est estimé que plus de trois milliards d'êtres humains n'ont pas accès à un réseau d'assainissement. Au cours des 25 prochaines années, le tiers de la population mondiale manquera d'eau. Ce qui place le problème d'accès à l'eau parmi les huit objectifs du millénaire pour le développement (OMD). La dépollution des eaux usées est donc un des grands défis planétaire à relever, pour éviter la dégradation des équilibres écologiques et répondre aux besoins humains en eau douce.

De nos jours, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés industriels de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication de charbon actif à partir de résidus naturels lignocellulosiques, en particulier les déchets agricoles et agro-alimentaires. Ces déchets sont largement disponibles, bon marché et constituent par nature une source potentielle de matériaux renouvelables respectueux de l'environnement. Une des options envisagées pour cette étude est le développement de charbons actifs à partir des biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau.

Les charbons actifs sont très connus et très utilisés dans le monde industriel. Ce sont des matériaux carbonés poreux obtenus par pyrolyse de biomasses, qui subissent ensuite une oxydation contrôlée appelée activation qui leur confère une structure poreuse interne très développée. L'étude des conditions de pyrolyse (nature biomasse, température, vitesse de chauffe) et d'activation (physique ou chimique) permettent d'optimiser la porosité (en termes de surface spécifique, taille et nombre de pores). De par leur forte porosité, les charbons actifs sont de très bons adsorbants qui sont utilisés généralement en milieux aqueux ou gazeux pour l'adsorption de composés organiques (dépollution, décoloration et/ou désodorisation) et de complexes ou ions métalliques (dépollution ou extraction sélective de métaux nobles dans le secteur minier).

Afin d'optimiser les capacités d'adsorption des charbons actifs, il est préférable de les utiliser sous forme de poudre fine, ce qui permet d'optimiser la surface d'échange entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cependant, la séparation de ce charbon actif pulvérulent du milieu liquide implique généralement des procédés complexes et coûteux de filtration ou de centrifugation. L'élaboration de charbons actifs séparables magnétiquement est une voie attractive pour simplifier considérablement la récupération de l'adsorbant du milieu liquide et rendre de ce fait le procédé plus rentable. Dans cette logique, il y a un grand intérêt à étudier la synthèse de charbons actifs à partir de la biomasse, en particulier issue de déchets agricoles et industriels, peu onéreux et disponibles localement.

De nombreux travaux durant les dix dernières années ont été réalisés sur la production de charbon actif végétal à partir de résidus issus des filières agricoles et agroindustrielles tels que les balles de riz [4], la bagasse de canne à sucre [5], les graines de sorgho [6], les noyaux de pêches [7], les coques d'arachides [8-10], le bois de tamarin [11], du bois d'eucalyptus [12], des noix de coco [13-14] de la lignine [15], des coques de jatropha [16]. Cependant, certains résidus agricoles comme le bois de jatropha n'ont pas encore fait l'objet de travaux de recherche pour la production de charbon actif. En raison de sa faible densité et sa porosité élevée associée [17], le bois de jatropha est potentiellement un bon précurseur pour la préparation de charbon actif. De plus, considérant les plantations de jatropha dédiées à la production de biocarburants en Afrique, en Asie, et en Amérique, de grandes quantités de bois disponibles issus de la taille annuelle des arbustes sont disponibles [18-19]. Aujourd'hui, ce bois de jatropha n'est pas valorisé. D'autre part, l'arachide est cultivée annuellement et les fruits, qui sont récoltés avec les coques, sont décortiqués au niveau des unités de transformation de la graine. Il en résulte que de grandes quantités de coques sont disponibles au niveau de ces unités de transformation (huilerie) et une partie est parfois utilisée comme combustible pour des applications domestiques. Le bois de jatropha, les coques de jatropha, les noix de coco et les coques d'arachide sont des biomasses disponibles au Burkina Faso, et sont de ce fait des résidus potentiellement intéressants pour la production de charbons actifs à partir de procédés simples et peu onéreux pour des applications au traitement des eaux, en particulier pour l'élimination des métaux lourds, des pesticides et des colorants.

Il existe peu d'information scientifique en Afrique notamment dans le domaine de la production du CA à l'échelle laboratoire (voir Figure 1). Le continent africain est classé en dernière position derrière l'Asie, les Etats Unies et l'Europe en matière de production de charbons actifs. En effet, seuls trois pays en Afrique sont producteurs à l'échelle de la

recherche de charbons actifs, il s'agit de l'Egypte, le Maroc et l'Algérie[1]. En 2004, la production mondiale annuelle en charbons actifs a été estimée à 420 000 tonnes [2] et selon les prévisions du marché mondial, une croissance annuelle de la demande en charbon actif de 10% est attendue dans les cinq prochaines années pour atteindre un marché de 3 milliards de dollars en 2017 [3]. L'Afrique importe de grandes quantités de charbons actifs d'Europe ou d'Asie qui coutent chers et qui sont difficilement recyclables localement par manque de moyens techniques. Pourtant, il existe dans le continent africain, en particulier dans les régions tropicales, une ressource abondante et disponible de résidus agricoles et sylvicoles pouvant servir de matière première à la fabrication locale de charbons actifs performants et peu onéreux.



Figure 1: Classification mondiale de la production de charbons actifs obtenus à partir biomasses lignocellulosiques [1]

Le travail de la thèse s'inscrit dans cette logique et a pour objectif d'élaborer, de caractériser et d'évaluer les performances de nouveaux types de charbons actifs à partir de biomasses disponibles localement telles que le bois de jatropha, les coques de jatropha, les coques d'arachide et les coques de noix de coco. La méthode d'élaboration utilisée est l'activation chimique par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou KOH ainsi que par des précurseurs de fer dans le but de former des particules magnétiques dans la structure poreuse du charbon actif. Les performances des charbons actifs synthétisés sont évaluées pour l'élimination de métaux

lourds (chrome) et de pesticides (diuron) qui représentent un enjeu environnemental majeur dans la région.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour des cinq chapitres suivants:

Le Chapitre 1 est consacré à l'étude bibliographique sur les charbons actifs. Le but de cette étude est de fournir un état des connaissances et une bonne compréhension des paramètres de pyrolyse et d'activation qui ont une influence sur la synthèse des charbons actifs. Ce chapitre résume également les mécanismes et les phénomènes physicochimiques mis en jeux lors de la synthèse de charbons actifs et l'adsorption en milieux aqueux. Cet état de l'art sert de base pour présenter les questions de recherches et les objectifs de ce travail de thèse.

Le chapitre 2 décrit la stratégie et les méthodes expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation des charbons actifs, la mise en œuvre de la séparation des charbons actifs ferromagnétiques en solution aqueuse et l'évaluation des charbons actifs pour le traitement en solution aqueuse des polluant notamment le chrome VI, le diuron et le bleu de méthylène.

Le Chapitre 3 présente une étude sur l'optimisation de la porosité des charbons actifs préparés à partir de bois de jatropha, des coques de jatropha, des noix de coco et des coques d'arachide par activation chimique. Dans cette partie, il s'agit d'optimiser la porosité des charbons actifs (indice d'iode, indice de bleu de méthylène, surface spécifique et volume des pores) en jouant sur les paramètres d'activation (la température, la vitesse de chauffe, la concentration de l'agent activant). Les charbons sont activés chimiquement à partir de l'hydroxyde de potassium (KOH) et de l'acide orthophosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Le Chapitre 4 est consacré à l'élaboration des charbons actifs ferromagnétiques. Cette étude concerne la synthèse de nouveaux matériaux carbonés poreux présentant de bonnes propriétés magnétiques. Les charbons actifs ont été préparés à partir de bois de jatropha et coques d'arachide ayant subis une imprégnation avec des sels métalliques tels que le chlorure de fer et le nitrate de fer avant pyrolyse. Les conditions d'imprégnation et de pyrolyse pendant l'étape de synthèse ont été optimisées pour obtenir à la fois des charbons poreux et ferromagnétiques. Après une fine caractérisation de la porosité des charbons ferromagnétiques, la séparation magnétique en voies sèche et humide de ces derniers a été étudiée à l'aide d'un séparateur magnétique.

Dans le Chapitre 5 sont présentées les applications des charbons actifs préparés pour le traitement des eaux. Les études menées concernent l'élimination du chrome VI, du bleu de méthylène et du durion en solution aqueuse avec les meilleurs charbons actifs préparés. Pour optimiser la performance des charbons actifs sélectionnés, les effets de certains facteurs sur le

milieu à traiter (masse du charbon actif, pH de la solution, concentration initiale) ont été

étudiés.

### **Références**

- 1. Peláez-Cid, A.A. and M.M.M. Teutli-León, Lignocellulosic Precursors Used in the Elaboration of Activated Carbon. 2011. Chapter 1: p. 10-11.
- 2. MELJAC, L., Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées Modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène. Thèse soutenue à Saint Etienne le 10 décembre 2004, 2004.
- Global Activated Carbon Market Forecast and Opportunities, 2017. 3.
- Dimitrios Kalderis, et al., Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage 4. chemical activation method at low retention times. Bioresource Technology, 2008.
- 5. Demiral, H., et al., Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. Chemical Engineering Research and Design, 2011. 89(2): p. 206-213.
- Yulu Diao, W.P. Walawender, and L.T. Fan, Activated carbons prepared from phosphoric acid of grain 6. sorghum Bioresource Technology 2000. 81 (2002): p. 45-52.
- 7. Attia, A.A., B.S. Girgis, and N.A. Fathy, Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H3PO4 activation: Batch and column studies. Dyes and Pigments, 2008. 76(1): p. 282-289.
- Zhong, Z.-Y., et al., Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced 8. phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. Industrial Crops and Products, 2012. 37(1): p. 178-185.
- 9. Zhu, C.-S., L.-P. Wang, and W.-b. Chen, Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural byproduct: Peanut hull. Journal of Hazardous Materials, 2009. 168(2-3): p. 739-746.
- 10. Girgis, B.S., S.S. Yunis, and A.M. Soliman, Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. Materials Letters, 2002. 57(1): p. 164-172.
- 11. C.K. Singh, et al., Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid. Journal of Hazardous Materials 2008. 152: p. 221-128.
- Khezami, L. and R. Capart, Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: 12. Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials, 2005. 123(1-3): p. 223-231.
- 13. Babel, S. and T.A. Kurniawan, Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. Chemosphere, 2004. **54**(7): p. 951-967.
- Hu, Z. and M.P. Srinivasan, Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell. 14. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. 27(1): p. 11-18.
- 15. Hayashi J, K.A., Muroyama K, Watkinson A, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. Carbon 2000.
- 16. Tongpoothorn, W., et al., Preparation of activated carbon derived from Jatropha curcas fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. Chemical Engineering Research and Design, 2011. 89(3): p. 335-340.
- 17. Rajaona, Arisoa M., H. Brueck, and F. Asch, Effect of pruning history on growth and dry mass partitioning of jatropha on a plantation site in Madagascar. Biomass and Bioenergy, 2011. 35(12): p. 4892-4900.
- Gunaseelan, V.N., Biomass estimates, characteristics, biochemical methane potential, kinetics and 18. energy flow from Jatropha curcuson dry lands. biom ass and bioenerg y 2009 33 p. 589-596.
- 19. Raphael M. Jingura, Downmore Musademba, and R. Matengaifa, An evaluation of utility of Jatropha

curcasL as a source of multiple energy carriers International Journal of Engineering, Science and Technology 2010. **2**: p. 115-122.

# CHAPITRE 1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## **CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

#### 1. Les charbons actifs

#### 1-1.1 Définition

Les charbons actifs (CAs) sont des matériaux adsorbants constitués essentiellement de matières carbonées. Ils sont dotés d'une porosité très développée qui leur donne la propriété d'adsorber c'est à dire de fixer sur sa surface de nombreuses molécules[1]. Cette caractéristique est due à des millions des micropores créés lors de sa fabrication [2]. Les CAs se caractérisent en général par une grande surface spécifique pouvant dépasser 1500 m<sup>2</sup>/g avec des volumes poreux très importants [3-5]. Cette porosité, ainsi que la nature chimique de la surface permettent d'adsorber certains composés de manière préférentielle, dans une phase liquide ou gazeuse [6-8]. Les CAs peuvent être obtenus à partir de tout type de matériaux solides à base de carbone qui peuvent être d'origines variées : soit i) végétale (les bois, les coques de fruits ou de noyaux [9-12]...) soit ii) minérale (houille, coke, tourbe [9]).

#### 1-1.2 Propriétés physico-chimiques des charbons actifs

#### 1-1.2.1 Microstructure des charbons actifs

La microstructure des charbons actifs contient des Unités Structurales de Base des (USB) qui sont proches de celles du graphite pur [12]. Cette microstructure se présente sous la forme d'un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers voir Figure 2 a. La structure du graphite est représentée sur la Figure 2 b où l'on remarque que les atomes de carbones sont rangés par plans parallèles successifs distant de 0, 335 nm. Sur chaque plan parallèle les atomes de carbones constituent un réseau d'hexagones de 0,142 nm de coté ayant un atome de carbone à chaque angle. Les charbons actifs présentent une structure amorphe faite de USB et proche du graphite plus ou moins relié entre eux[12]. Ils se caractérisent par une grande diversité de taille des pores, avec une microstructure poreuse qui est un réservoir potentiel pour adsorber de nombreuses molécules simples ou complexes dans une phase gazeuse ou liquide.



**Figure 2 :** (a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif, (b) Vue symbolique du graphite[13]

#### 1-1.2.2 Porosité des charbons actifs

La porosité des CAs est caractérisée par la mesure de la surface spécifique exprimée en m<sup>2</sup>/g, le volume des pores exprimé en  $cm^3/g$ , la forme géométrique et la distribution de la taille des pores. La surface spécifique des CAs correspond à l'étendue de la surface (externe et interne) accessible par un atome ou une molécule sonde par unité de masse du solide. Classiquement la mesure de la surface spécifique se fait avec l'azote qui sert de molécule sonde de référence. Cette surface spécifique peut aller au-delà de 1500 m<sup>2</sup>/g [15]. Le volume poreux correspond à l'espace intra-intragranulaire et le vide des pores au sein de la particule. Ce volume poreux peut atteindre 1,2 cm<sup>3</sup>/g. En fonction de la nature du précurseur et du mode de préparation, les CAs ont une masse volumique qui peut varier de 0,1 g/cm<sup>3</sup> jusqu'à 0,6 g/cm<sup>3</sup> [16] avec des pores intragranulaires qui peuvent varier en taille et en forme. En ce qui concerne la forme, il est généralement considéré que le type prédominant est le pore en forme de fente. La connaissance du diamètre des pores et leur volume ont un intérêt particulier puisqu'ils interviennent dans les phénomènes de stockage de gaz et d'adsorption de polluants de diverses tailles moléculaires en phase liquide ou gazeuse. Une classification des pores en fonction de leur diamètre moyen a été adoptée par l'Union Internationale de la Chimie Pure Appliquée (UICPA)[17].

Taille des pores	Diamètre (Å)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)			
Macropores	Supérieur à 500	0,2 - 0,5			
Mésopores	Comprise entre 20-500	0, 1 - 0,4			
Micropores	Inférieur à 20	0,2 - 0,6			

Les micropores peuvent se différentier en deux catégories en fonction du rapport entre le diamètre de l'ouverture du pore et le diamètre de la molécule sonde. Si l'ouverture du pore n'est pas plus grande qu'au moins deux fois le diamètre de la molécule sonde, les micropores sont qualifiés d'ultramicropores. Leur remplissage s'opère à de très faibles valeurs de  $P/P_0$  et impliquent des interactions adsorbant-adsorbat fortes. Les micropores plus larges sont qualifiés de supermicropores et leur remplissage s'opère dans un domaine de pression relative légèrement plus élevé dans la région de l'adsorption multicouche. Si on considère l'azote comme molécule sonde, les ultramicropores à ceux dont l'ouverture est comprise entre 7 et 20 Å, une taille de 7 Å correspondant à l'épaisseur d'une couche de deux molécules de N<sub>2</sub> [19]. Les CAs très poreux ont généralement une distribution de taille de pores très microporeuse avec une contribution mésoporeuse plus ou moins importante [20].

Le volume des macropores est habituellement de l'ordre de 0,2-0,5 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, mais la surface spécifique associée est très faible, de l'ordre de 0,5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, ce qui est négligeable dans un CA [21]. La contribution des macropores à l'adsorption de petites molécules est donc négligeable mais leur importance est capitale pour favoriser le transport des adsorbats vers les mésopores et micropores et améliore ainsi les cinétiques d'adsorption.

Les mésopores ont un volume dans la gamme de 0,1 à 0,4 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, et la surface spécifique associée à ces pores est dans la plage de 10 à 300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Leur contribution à l'adsorption est importante. Ils agissent aussi comme des pores de transport favorisant le remplissage des micropores. Les micropores ont un volume similaire aux mésopores, mais la surface spécifique associée à ces pores est plus importante, parfois plus de 1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

#### 1-1.2.3 Propriétés chimiques de la surface des charbons actifs

Il existe de nombreux sites actifs qui interviennent dans les phénomènes d'adsorption à la surface des charbons actifs. Ces sites actifs proviennent de la matière première utilisée et du procédé de fabrication du CA. Les sites actifs de surface sont principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés[22]. Si le charbon actif subit un traitement chimique oxydant, d'autres groupes fonctionnels oxygénés peuvent être introduits spécifiquement (ce processus est appelé oxydation des charbons actifs). Les fonctions oxygénées sont formées quand le charbon actif est traité avec des agents oxydants en solution liquide ou en phase gazeuse. Ces traitements créent généralement trois types d'oxydes à la surface qui peuvent acides, basiques ou neutres [23-24]. Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides

(Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O-)Ph), quinone (O=Ph=O) et lactone (Ph-C=OO-Ph'). Les sites acides rendent le charbon actif plus hydrophile. L'introduction d'un CA aux propriétés acides dans une solution aqueuse induit une diminution du pH avec une augmentation de la densité de charges négatives à sa surface. Les sites basiques sont essentiellement du type base de Lewis correspondant à des régions riches en électrons  $\pi$  situés aux plans basaux. D'après Fernandez [25], le processus d'oxydation avec des agents oxydants tels que l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) ou l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), augmente le contenu en oxygène tout en diminuant la densité électronique des charges et, par conséquent, décroît la basicité à la surface[26-27]. La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre les phénomènes liés à l'adsorption de certains composés organiques et inorganiques en solution aqueuse, par des charbons actifs [28]. Outre les groupements oxygénés générés lors du traitement d'activation, la surface des charbons actifs peut présenter d'autres éléments tels que du calcium, du magnésium ou du sodium, provenant du matériau précurseur et qui n'ont pas été éliminés lors des phases de pyrolyse et d'activation. Enfin, les charbons activés chimiquement gardent généralement des traces de l'agent activant responsable de l'oxydation de la surface. Ainsi, il est fréquent de retrouver des espèces phosphorées à la surface de charbons activés avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ou du zinc à la surface des charbons actifs activés avec ZnCl<sub>2</sub>...



Figure 3: Représentation schématique des types de fonctions chimiques présentent à la surface du charbon actif [22]

Les techniques expérimentales les plus utilisées pour caractériser la chimie de surface des CA sont la détermination du point de charge nulle  $pH_{PCN}$  (pH pour lequel la charge globale électrique de l'adsorbant est neutre), et la détermination des groupements fonctionnels de surface par spectroscopie infrarouge et par la méthode de Bohême.

# **1-2.** Description des mécanismes d'adsorption des polluants en utilisant les charbons actifs

#### 1-2.1 Adsorption

L'adsorption est un phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, liquide-solide, gaz-liquide, liquide-liquide, solide-solide). Elle a son origine dans des forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par d'autres molécules de deux phases différentes trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus, celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi attirées constituent l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a adsorption. L'adsorption est la fixation des molécules sur les surfaces des adsorbants selon divers processus qui peuvent être physique (physisorption) et/ou chimique (chimisorption). Le processus inverse de l'adsorption est appelé désorption.

### 1-2.1.1 Physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'interaction des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules d'adsorbants et celles de l'adsorbat. Le déplacement de l'équilibre dans le sens de l'adsorption est favorisé aux basses températures. Les forces d'interaction mises en jeu, qui sont de l'ordre de 30 à 40 kJ.mol<sup>-1</sup> ; sont des forces de types Van der Walls ou forces de London, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface.

### 1-2.1.2 Chimisorption

La chimisorption résulte d'une interaction chimique qui se manifeste par un transfert électronique sous forme de liaison ionique ou covalente entre les molécules adsorbées et le groupement fonctionnel de l'absorbant. Cette réaction chimique provoque alors la formation d'un nouveau type de composé à la surface de l'absorbant. Ce type d'adsorption met en jeu une enthalpie de transformation élevée. Dans ce cas la désorption du produit adsorbé est difficile et nécessite des procédés onéreux à cause de la formation de liaison forte entre l'adsorbant.

#### 1-2.2 Les mécanismes d'adsorption des polluants sur charbon actif

Les principaux mécanismes d'adsorption rapportés dans la littérature sont : les interactions électrostatiques, les échanges ioniques, la complexation de surface, la formation de liaison hydrogène et d'autres types d'interaction comme Van der Walls, etc. La chimie de surface des charbons actifs joue un rôle important dans la détermination de leurs performances d'adsorption. Le précurseur et la nature de l'agent activant ont un effet important sur les propriétés chimiques de la surface des charbons actifs [29]. La présence de plusieurs groupes fonctionnels sur la surface d'un charbon actif (par exemple, carboxylique, carbonyle, hydroxyle, éther, la lactone, anhydride) implique la présence de nombreux types d'interactions polluant-CA [30]. Dans ce chapitre nous intéressons seulement aux mécanismes d'adsorption des polluants sur charbons actifs en milieu aqueux.

# Influence des groupes fonctionnels de surface des charbons actifs pour l'adsorption d'un polluant

Plusieurs études ont montré que les groupes fonctionnels de surface des charbons actifs jouent un rôle important pour l'adsorption d'un polluant spécifique [31]. Par exemple, les groupes fonctionnels basique ou acide à la surface des charbons actifs ont été reconnus pour jouer un rôle fondamental dans l'adsorption des ions métalliques cations ou anions [32]. En fait, les études ont montré l'influence prédominante de l'oxygène des groupes fonctionnels de surface des charbons actifs sur l'absorption de métaux (cadmium, nickel) [32]. En outre, les charbons actifs avec des groupes fonctionnels soufrés sont appropriés pour l'élimination de certains métaux lourds tels que le cadmium [33]. Dans le cas du traitement du phénol et de ses dérivés, le procédé d'adsorption est également lié à la présence en la surface des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène [34]. Pour cette application, la tendance suivante a été identifiée: plus la teneur en groupes fonctionnels est élevée, plus le degré d'adsorption du charbon actif est grand. Ces groupes fonctionnels sont : les carbonyles, les phénols, les lactones et les acides carboxyliques [32]. D'autre part, les mécanismes d'échange de cations sont également impliqués dans l'adsorption de certains polluants en milieu aqueux. Certaines études suggèrent que les propriétés d'échange de cations à la surface des charbons actifs sont déterminées par la présence d'oxygène et de groupes phosphore. Par exemple Dastgheib et al [35] ont rapporté que l'échange d'ions et la complexation de surface avec l'oxygène et le phosphore contenus dans les groupements du charbon actif issu de coques de noix de pécan peut être impliqué dans l'adsorption des ions cuivre dans l'eau. La capacité d'absorption résultante de l'échange cationique sur les charbons actifs peut être améliorée par l'activation chimique [36].

Les interactions électrostatiques semblent jouer un rôle clé dans le mécanisme d'adsorption de certains polluants tels que les ions de métaux et les colorants [29]. L'origine de ces interactions électrostatiques est due par les charges (positives et négatives) entre le couple adsorbant (charbon actif) et adsorbat (polluant). Selon Timuet et al, pour le cas de certains colorants, le processus d'adsorption est lié à des forces d'attractions électrostatiques entre les colorants et le charbon actif mais également à la formation de complexe (qui peut être entre groupement fonctionnel et ion métallique) [34]. En général, la littérature indique que l'élimination de colorant par les charbons actifs peut impliquer plusieurs mécanismes, y compris les forces ion-dipôle, échange d'ions, liaison hydrogène et les interactions non spécifiques.

#### 1-2.3 Paramètres qui ont des effets sur la capacité d'adsorption des charbons actifs

La capacité d'adsorption d'un CA est la quantité de polluants que le charbon actif peut adsorber dans des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu pour estimer la performance d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole de polluants adsorbés par gramme (g) de CA sec. La capacité d'adsorption d'un charbon actif pour le traitement en phase liquide dépend de deux catégories de paramètres : ceux qui sont relatifs aux charbons actifs et ceux qui sont relatifs aux polluants et à sa concentration dans l'effluent à traiter. Parmi les paramètres relatifs à l'adsorbant (charbon actif) ayant un effet sur le mécanisme d'adsorption, la surface spécifique et le volume des pores sont très influents. Plus la surface spécifique est grande plus la capacité d'adsorption de l'adsorbant est élevée. Il en est de même du volume des pores. Ceci peut s'expliquer par le fait que plus la surface spécifique augmente, plus le nombre de site actif est grand. Comme explicité précédemment la nature chimique de la surface du charbon actif est également très importante puisque qu'en fonction des groupements fonctionnels présents sur la surface du charbon actif et du type de polluant à éliminer, l'adsorption peut diminuer ou augmenter. Plus le nombre d'électrons délocalisés augmente, plus l'adsorption est élevée. La masse de charbon actif à utiliser est importante puisque plus la masse de charbon actif augmente plus le taux d'adsorption augmente. L'augmentation de la masse de charbon entraine celle de la surface spécifique ou de la surface d'échange donc plus de site d'adsorption sont disponible [8].

# 1-3. Conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique en charbon actif

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

## 1-3.1 Description de la biomasse lignocellulosique

Dans cette partie d'étude, nous nous intéressons particulièrement à la composition et aux propriétés de la biomasse lignocellulosique en insistant sur les caractéristiques essentielle pour la production de charbons actifs. La biomasse qui fait l'objet de notre étude est la biomasse sèche d'origine végétale, généralement appelée biomasse lignocellulosique. La composition chimique de la biomasse peut s'étudier à deux niveaux qui apportent des informations complémentaires : l'analyse des principaux constituants chimiques d'une part, et l'analyse élémentaire et immédiate d'autre part.

## 1-3.1.1 Les principaux constituants chimiques

La paroi cellulaire végétale est constituée principalement, de trois types de polymères : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Elle contient également de faibles quantités de matières minérales et d'extractibles. Les extractibles recouvrent un grand nombre de constituants qui peuvent être solubles dans l'eau ou extraits avec des solvants organiques comme l'éthanol, l'acétone ou le dichlorométhane. Le tableau 2 présente la composition de certaines biomasses lignocellulosiques utilisées pour la production de charbons actifs.

Tableau 2: Compositi	ion de certaines bi	omasses lignocellulosique	s utilisées pour la production des
CAs			

Type de biomasses	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Références	
	(%)	(%)	(%)		
Coque de noix de palme	29.7	16.9	53.4	[37]	
Coque de noix de coco	48.9	19.8	30.1	[38]	
Bois d'eucalyptus	57.3	16.8	25.9	[39]	
Bois d'épinette	50.8	21.2	27.5	[40-41]	
Bois de chêne	45.8	31.8	21.9	[39]	
Bois de hêtre	45.8	31.8	21.9	[42]	
Noyau Abricot	39.75	34.5	25.75	[43]	
Noyau Pêche	26.6	24.3	47.7	[44]	

#### 1-3.1.1.1 La cellulose

La cellulose est un glucide, polymère linéaire de glucose (ou polysaccharide du glucose), de formule ( $C_6H_{10}O_5$ )n (n compris entre 200 et 14 000) et principal constituant des végétaux, en particulier de la paroi cellulaire. Elle garantit la rigidité de la paroi cellulaire des plantes. Ce polysaccharide est constitué par un enchaînement de cycles glucopyranoses, avec une liaison glycosidique du type  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4), comme le montre la figure 3. La cellulose constitue la molécule organique la plus abondante sur Terre (plus 50 % de la biomasse). La quantité synthétisée par les végétaux est estimée à 50-100 milliards de tonnes par an[45].



Figure 4: Structure chimique de la molécule de cellulose[46]

#### 1-3.1.1.2 Les hémicelluloses

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



Figure 5 : Structure moléculaire des hémicelluloses[47]

#### 1-3.1.1.3 La lignine

La lignine (ou plutôt les lignines comme l'indiquent plusieurs chercheurs) est un polymère polyphénolique tridimensionnel jouant le rôle de ciment intercellulaire permettant de rigidifier la structure des végétaux. La lignine est constitué par trois types de monomères : le coniféryle, les alcools sinapiques et le p-coumaryle. Ces monomères sont associés de façon complexe et encore mal définie. La structure d'une molécule de lignine représentée dans la figure 6 et celle ci est le troisième biopolymère après la cellulose et les hémicelluloses, synthétisée par les végétaux. La production mondiale de lignine est estimée à  $63 \times 10^3$  tonnes métriques/an [24]. La biomasse cumulée entre la cellulose et la lignine représente environ 70% de la biomasse totale. La lignine, étant très résistante à la compression, confère aux cellules végétales de la solidité. La fraction de chaque monomère varie de façon importante en fonction de: la lignée végétale, l'espèce, l'organe, le tissu. Grâce à ses groupements fonctionnels (alcool, aldéhydes, éthers, hydroxydes de phénols, acides, cétones), la lignine joue un rôle important au niveau des mécanismes d'adsorption. Elle est d'ailleurs isolée et extraite de certaines biomasses, pour être utilisée dans la rétention de polluants. C'est le cas, entre autres, de la lignine extraite de la bagasse, étudiée par Peternel et al., [48] dont la capacité d'adsorption vis-à-vis du plomb (0.388 mmol/g) est plus de trois fois supérieure à celle obtenue avec le CA en poudre (0.13 mmol/g) dans des conditions opératoires identiques  $(pH=5, T=30 \ ^{0}C)$  [28].



**Figure 6:** Structure d'une molécule de la lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques [47]

#### 1-3.2 Analyses élémentaire et immédiate de la biomasse

La biomasse lignocellulosique est un matériau organique essentiellement constitué de carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O), azote (N), de soufre (S) et de matières minérales (MM). Les analyses élémentaires et immédiates de différentes biomasses utilisées pour la production des CAs sont présentées dans le tableau 3 ci-dessous. L'analyse élémentaire et l'analyse immédiate sont des méthodes qui permettent de fournir des connaissances sur la nature chimique de la biomasse [49]. Ces techniques ne fournissent pas de détails sur les groupes fonctionnels, mais donnent des informations sur le contenu des hétéroatomes et il peut fournir des informations approximatives sur la structure chimique des charbons actifs (voir le tableau 3) [50-51].

	Analyse élémentaire (%)					Analyse immédiate (%)				
Type de biomasse	С	Н	0	Ν	S	cendr e	volatile s	Carbone fixe	Références	
Coque de palme	50.01	6.9	41	1.9	0.0	1.19	78.49	20.32	[52]	
noix de coco	45.1	6.1	39.72	0.26	0.02	0.7	74.9	24.4	[38]	
Coque de noyer	45.1	6.0	48.60	0.3	0.0	1.46	80.67	17.87	[53-54]	
coque de macadamia	53.0	6.0	40.65	0.32	0.03	0.44	79.66	19.9	[55]	
Bois d'eucalyptus	47.1	5.9	46.6	0.1	0.0	0.3	85.7	14.0	[56-57]	
Bois d'épicéa	50.19	6.1	43.54	0.16	0.01	0.25	86.97	12.78	[58-59]	
Bois de chêne	51.8	6.6	41.3	0.3	0.0	0.63	86.92	12.45	[60]	
Abricot	52.38	6.57	38.78	1.07	0.15	1.02	80.40	18.40	[61]	
Pêche	53.35	6.01	40.32	0.58	0.14	1.61	79.04	19.35	[61]	

Tableau 3: Analyse immédiate et élémentaire de certaines biomasses lignocellulosique

Les données de la littérature présentées dans le tableau 3 montrent que les proportions de carbone, hydrogène et oxygène varient peu d'un type de biomasse à l'autre: environ 50 % de C, 40 % de O et 6 % de H. Les biomasses contiennent très peu de N (de 0,4 à 1,2 % environ) et de S (moins de 0.2%). En revanche, le pourcentage de matières minérales dans les biomasses peut varier dans de grandes proportions. Généralement, les bois (regroupés en familles de résineux et feuillus) contiennent peu de matières minérales. La littérature indique également que la nature de ces matières minérales varie beaucoup d'une biomasse à une autre. Les matières minérales se trouvent généralement sous forme de sels ou d'espèces inorganiques liées à des espèces organiques. Les principaux éléments présents dans les matières minérales des biomasses sont généralement à base de calcium (Ca), de silicium (Si) et de potassium (K) [62-65]. Il est généralement admis dans la littérature que pour être utilisée comme précurseur de charbon actif, la biomasse doit avoir un pourcentage élevé en élément carbone et en carbone fixe ainsi qu'un pourcentage faible en matières minérales, pour des raisons que nous développerons dans la suite [66].

Teneurs	Faible teneur	Haute teneur			
Humidité	Haut PCS Faible degrés de graphitisation	Faible PCS			
Matières volatiles	Faible degrés de graphitisation Faible quantité de groupes fonctionnels	Haute degrés de graphitisation Haut PCS Haute quantité de groupes fonctionnels			
Carbone fixe	Faible degrés de graphitisation Haute quantité de groupes fonctionnels	Haute degrés de graphitisation Faible quantité de groupes fonctionnels			
Cendre		Faible PCS			
С	Faible PCS	Haute degrés de graphitisation Haut PCS Faible quantité de groupes fonctionnels Probablement surface non polaire (à faible teneur en O et N) Probablement surface de base (à faible teneur en O)			
Н	Haute degrés de graphitisation	Faible degrés de graphitisation			
0	Faible quantité de oxygéné des groupes fonctionnels	Haute quantité de groupes fonctionnels Surface polaire Surface acide			
N	-	Surface polaire Surface basique			

Tableau 4 :	Propriétés	physico-c	himiques	de la	biomasse	après	l'analyse	immédiate	et élér	nentaire
-------------	------------	-----------	----------	-------	----------	-------	-----------	-----------	---------	----------

Ainsi, la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine ainsi que les teneurs (C, H, N, carbone fixe, matières volatiles, cendre) peuvent déterminer dans une certaine mesure les propriétés d'un charbon actif obtenu à partir d'une biomasse lignocellulosique donnée. L'influence de ces paramètres sur les propriétés des charbons actifs sera examinée plus en détail dans la section I-3.1 dans le chapitre 1.

### 1-3.3 La pyrolyse de la biomasse lignocellulosique

La pyrolyse est la décomposition thermique de matières organiques en l'absence d'oxygène ou en atmosphère pauvre en oxygène[67]. Il s'agit du premier stade de la transformation thermique après le séchage. Elle permet de transformer la biomasse initiale (préalablement traitée ou non) en une fraction solide carbonée ou charbon (ou encore appelé char), une fraction liquide (huile ou gaz condensable) et une fraction gazeuse composée de gaz incondensable (Figure 7).



Figure 7: Schéma simplifié de la conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique pendant la pyrolyse

La pyrolyse débute à un niveau de température relativement bas (à partir de 200°C) et se poursuit jusqu'à 1000°C environ. Les proportions et compositions chimiques des trois produits de pyrolyse (gaz, liquide et solide) sont fonction de la température de pyrolyse et de la densité de flux de chaleur apportée aux particules de biomasse, celle-ci étant liée à la vitesse de chauffe. La pyrolyse de la biomasse lignocellulosique (par exemple le bois) peut être étudiée par analyse thermogravimétrique en appliquant un faible gradient de température. Plusieurs étapes différentes ont été identifiées au cours de la pyrolyse du bois [68] : (a) jusqu'à 200°C, les réactions sont peu importantes, le bois perd surtout son humidité. C'est la période endothermique correspondant au séchage au cours de laquelle peuvent être éliminés quelques composés volatiles entrainés par la vapeur d'eau. (b) À partir de 200°C et jusqu' à 270-280°C, les constituants les moins stables du bois se décomposent et donnent un dégagement de gaz oxygénés CO, CO<sub>2</sub>, de vapeur d'eau, d'acide acétique, de méthanol. Le résidu n'est pas encore du charbon mais du bois roux (appelé aussi bois torréfié). (c) À partir de 280°C, se produit alors une nette réaction exothermique, qui élève la température sans apport extérieur de calories jusque vers 350-380°C. Des dégagements de gaz se produisent contenant toujours des gaz oxygénés mais en quantités plus faibles et également des hydrocarbures de poids moléculaire peu élevé (méthane, éthane, éthylène). Parallèlement, la formation d'acide acétique, de méthanol, acétone etc. est accompagnée de celle des goudrons légers qui apparaissent aussi à ce stade. A ce stade, le résidu est un charbon mais sa teneur en carbone est inférieure à 80%. (d) Entre 350-500°C, les gaz formés sont principalement
constitués d'hydrocarbures et parallèlement le pyroligneux (gaz condensables) s'enrichit en goudrons lourds. Le charbon résultant contient alors 85% environ de carbone fixe. (e) Si l'on continue encore à chauffer au-dessus de 500°C et jusqu'à 700°C, il se produit alors une phase de dissociation[69], les gaz produits sont moins importants, ils contiennent alors de l'hydrogène dont les quantités croissent si l'on élève la température de 700 à 900°C. Ce départ d'hydrogène entraine un enrichissement relatif en carbone (jusqu'à 90-95%). Il est connu que les hémicelluloses, la cellulose et la lignine subissent successivement une décomposition thermique avec l'augmentation de la température dans des domaines bien définis. Avec l'utilisation de techniques telles que la spectroscopie d'absorption atomique, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique, l'étude de l'évolution des gaz pendant la décomposition thermique, certains auteurs [70-72] ont proposé un mécanisme de conversion de la cellulose en carbone. Ce mécanisme s'opère en quatre étapes successives : a) la désorption de l'eau adsorbée à partir de 150°C (eau libre), b) la perte de l'eau structurale de la cellulose entre 150 et 300°C (eau liée), c) la rupture des chaînes ou dépolymérisation, et rupture des liaisons C-O et C-C entre 240 et 400°C et finalement l'aromatisation à partir de 400°C, qui aboutit à la formation des couches de graphème.

Dans le processus de pyrolyse de la biomasse lignocellulosique, trois grandes étapes peuvent se distinguer :(i) décomposition thermique de l'hémicellulose entre 200 et 260°C, (ii) suivie par celle de la cellulose entre 240 et 350°C (iii) et finalement la dégradation de la lignine entre 280 et 500°C [72]. Généralement, on considère deux types de pyrolyse [73]: la pyrolyse lente et la pyrolyse rapide (voir tableau 5). Ils se distinguent par la température finale, densité de flux de chaleur apportée à la biomasse, et éventuellement la granulométrie de la biomasse. La pyrolyse lente ou carbonisation est employée pour favoriser la production de charbon, alors que la pyrolyse rapide est employée pour favoriser la production de bio-huiles ou huiles de pyrolyse. Le choix des condition de pyrolyse sont très déterminante pour le fabrication de charbons actifs afin d'optimiser le rendement et la porosité.

Type de pyrolyse	Vitesse de chauffe (K/s)	Température finale (K)
Rapide ou flash	10 et 200	850 et 1250
Lente ou conventionnelle	0,1 et 1	550 et 950

Tableau 5: Différences entre pyrolyse lente et pyrolyse rapide [74]

La vitesse de chauffe appliquée à la biomasse lors de la pyrolyse est un paramètre clé dans le processus d'élaboration des CAs et sera traité spécifiquement dans la suite.

### 1-3.4 L'activation pour la production des charbons actifs

L'activation permet de générer une microstructure très poreuse, et d'augmenter de ce fait l'accessibilité à la structure interne du CA. Elle permet aussi de créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les espèces adsorbées. Il existe deux voies classiques d'activation : l'activation physique (voie I) et l'activation chimique (voie II).

### 1-3.4.1 Activation physique

L'activation physique se déroule en deux étapes : la pyrolyse et l'activation. Pendant la pyrolyse, la biomasse est chauffée à une température qui en général ne dépasse pas 700°C, dans une atmosphère de gaz inerte comme l'argon ou l'azote. Au cours de l'activation, le charbon obtenu après pyrolyse de la biomasse est exposé à une atmosphère légèrement oxydante en présence d'air, de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), et/ou de vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O), à des températures comprises entre 650 et 900°C [75]. L'agent oxydant réagit ponctuellement avec le charbon pour former des oxydes de carbone (CO et CO<sub>2</sub>), il en résulte la formation de pores. Cependant, l'activation à l'air peut engendrer des réactions exothermiques ; ce qui demande une attention particulière sur le contrôle de la température afin de limiter les réactions de combustion. Pour éviter ces inconvénients, la matière initiale est imprégnée d'une solution d'acide phosphorique pour réduire de manière significative la combustibilité. Yang et al [76] ont comparé l'activation du charbon issus de noyau de pêche et du bois d'eucalyptus, à la vapeur d'eau et au CO<sub>2</sub>. Ils concluent que la vapeur d'eau favorise à la fois le développement des micros et des mésopores tandis que le CO<sub>2</sub> favorise sélectivement le développement des micropores. Dans le cas d'une activation physique, l'utilisation de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone est préférée pour favoriser l'oxydation partielle de la surface à la place de l'oxygène, qui est trop réactif. Lua et al ont montré que le débit de CO<sub>2</sub> a une influence considérable sur le développement de la surface spécifique des charbons actifs préparés à partir des noix de palme [77]. Un mélange de CO<sub>2</sub> et de vapeur d'eau est souvent utilisé pour l'activation à l'échelle industrielle. Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé.

## 1-3.4.2 Activation chimique

L'activation chimique se déroule en une seule étape c'est-à-dire que la pyrolyse et l'activation sont simultanées. Le procédé d'activation chimique commence par une imprégnation de la biomasse sous forme de faible granulométrie dans une solution aqueuse contenant un agent activant. Les agents activants les plus couramment utilisés sont KOH [78], ZnCl<sub>2</sub> [79] et le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>[80-81]. Le processus d'activation chimique est complexe et varie en fonction de la nature de l'agent activant. En règle générale, l'agent activant joue deux rôles importants pendant les étapes d'imprégnation et de pyrolyse. Pendant l'étape d'imprégnation, l'agent activant peut provoquer des réactions d'hydrolyse au sein des macromolécules qui constituent la biomasse lignocellulosique et conduire à la solubilisation des certaines macromolécules amorphes et à une déstructuration de la matrice lignocellulosique. Pendant l'étape de pyrolyse, l'intercalation de l'agent activant au sein de la matrice carbonée inhibe son rétrécissement avec l'augmentation de la température et contribue à créer de la porosité [82]. Molina et al[83] ont étudié le rôle de certains agents tels que l'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'hydroxyde de potassium dans le formation de la porosité de charbons actifs préparés. Les résultats ont montré que le KOH produit uniquement un élargissement de la largeur des micropores, le ZnCl<sub>2</sub> en outre favorise le développement des mésopores et le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> conduit à une répartition plus hétérogène de la taille des pores. La Figure 8 récapitule la méthode de préparation classique des CAs obtenus à partir de biomasses lignocellulosiques.



Figure 8: Représentation schématique de la préparation classique des charbons actifs à partir de biomasses lignocellulosiques

### 1-3.5 Avantages et inconvénients des méthodes d'activation physique et chimique

La méthode d'activation chimique est plus simple à mettre en œuvre et moins couteuse en énergie que l'activation physique car elle nécessite des températures plus basses et des temps de séjours plus courts [81, 84]. Les rendements obtenus par la méthode d'activation chimique sont généralement plus importants par rapport à ceux obtenus par le processus d'activation physique pour des charbons actifs de porosité similaire [81, 85-86]. Des charbons actifs de grandes surfaces spécifiques peuvent être produits en combinant les deux méthodes d'activation. En outre, l'activation chimique présente également l'avantage de pouvoir fournir des charbons à la fois microporeux et mésoporeux tandis que l'activation physique donne quasi exclusivement des charbons actifs microporeux [87]. Le lavage des charbons actifs pour éliminer les traces dues à l'agent activant est une difficulté rencontrée dans l'activation chimique. Cette opération est fastidieuse et nécessite des quantités d'eau énormes mais aussi génère des effluents contenant des impuretés inorganiques liées à l'agent activant. Par contre, la méthode d'activation physique évite l'incorporation d'impuretés provenant de l'agent activant. Avec la méthode d'activation chimique, il est possible de contrôler la porosité des

charbons actifs en jouant sur les paramètres de pyrolyses et d'activation. Les avantages et les inconvénients des différents types d'activation (physique ou chimique) pour la production des charbons actifs à partir de la biomasse lignocellulosique sont présentés tableau 6).

Méthodes d'activation Avantages		Inconvénients	
Chimique	<ul> <li>Les charbons actifs sont obtenus en une seule étape (pyrolyse- activation)</li> <li>Le temps d'activation est plus court</li> <li>Les températures de pyrolyse plus basses (400 à 700°C)</li> <li>Un meilleur contrôle des propriétés texturales</li> <li>Un haut rendement de pyrolyse</li> <li>Grande surface spécifique du charbon actif</li> </ul>	<ul> <li>Corrosivité du processus</li> <li>Nécessite une étape de lavage</li> <li>Génère des impuretés inorganiques</li> </ul>	
Physique	<ul> <li>Evite l'incorporation d'impuretés provenant de l'agent d'activation</li> <li>Le processus n'est pas corrosif</li> <li>Une étape de lavage n'est pas nécessaire</li> </ul>	<ul> <li>Les charbons actifs sont obtenus en deux étapes</li> <li>La hausse des températures d'activation (800- 1000 ° C)</li> <li>Contrôle de la porosité pas facile</li> </ul>	

Tableau 6 : Comparaison des méthodes d'activation utilisées dans la préparation des CAs [88]

A partir de ce qui a été détaillé précédemment, la méthode d'activation chimique parait être la plus simple à mettre en œuvre. En effet, la fabrication des charbons actifs à partir des biomasses lignocellulosiques nécessite un cout réduit pour être une activité rentable, or l'activation physique d'un charbon actif, qui est réalisée entre 800 et 1000°C, occasionne un coût énergétique important. De plus, il est nécessaire d'activer la biomasse lignocellulosique sous atmosphère contrôlée afin de ne pas réaliser une combustion totale. Par contre, lors d'une activation chimique, une économie d'énergie importante est réalisée, et de plus, une activation à moins 700°C évite souvent la combustion totale du charbon en gaz carbonique. La méthode d'activation chimique est simple, facile à mettre en œuvre et permet d'obtenir des charbons

actifs qui sont à la fois micro, mésoporeux ou/et macroporeux possédant des surfaces spécifiques très grandes.

# **1-4.** Influence des principaux facteurs agissant sur les caractéristiques des charbons actifs prépares par activation chimique

La recherche a montré que les caractéristiques des charbons actifs comme la surface spécifique, la porosité, la densité, la résistance mécanique dépendent fortement de la matière première utilisée et des conditions opératoires de synthèse (pyrolyse et activation chimique). En effet, il est bien connu dans la littérature que certains paramètres comme la vitesse de chauffe [89], la température de pyrolyse [90-96], la concentration de l'agent activant [5, 93, 97], la nature de l'agent activant [83, 95, 98] et la nature de la biomasse [99-100] sont les paramètres les plus importants à prendre en considération lors de la préparation des charbons actifs préparés par activation chimique. Dans les sections suivantes, nous discutons l'influence de la nature de la biomasse lignocellulosique, de la nature de l'agent activant et de sa concentration, de la température et de la vitesse de chauffe de pyrolyse, du temps de séjour et d'autres paramètres. A partir de maintenant, la plus part des exemples issus de la littérature qui vont être cités ne concerneront que des CAs produits par activation chimique.

### 1-4.1 Influence de la nature de la biomasse lignocellulosique

Les propriétés physico-chimiques de la biomasse lignocellulosique décrites dans la section I-1.2 du chapitre 1 ont des influences sur les propriétés (surface spécifique, porosité, fonctions de surface) et sur le rendement des charbons actifs. Toutes les biomasses lignocellulosiques peuvent être pyrolysés et activées, toutefois, elles conduisent à des CAs ayant des propriétés différentes. Un bois dense donnera un charbon actif dense et un bois léger donnera un charbon actif de faible densité. La composition chimique de la biomasse lignocellulosique de départ conditionne alors les rendements en charbon actif. Une biomasse riche en lignine donnera plus de CA qu'une biomasse riche en cellulose[101]. Les caractéristiques physico-chimiques de la biomasse sont connues pour influencer sa conversion en charbon actif par activation chimique. Comme Gonzalez et al [102] l'ont démontré, la lignine est la principale source de charbon tandis que la cellulose et l'hémicellulose contribue d'avantage a la production de matières volatiles. La cellulose amorphe pure (non transformée en charbon) semble ne pas avoir de propriétés d'adsorption très intéressantes sur les métaux lourds. Robert et al,[103] ont d'ailleurs noté la faible efficacité du coton, constitué à 90% de cellulose pour l'adsorption de polluants métalliques. D'après la littérature, il a été montré par Khezami [104] que des charbons actifs préparés à partir de cellulose par activation avec KOH ou  $H_3PO_4$  ont donné des surfaces spécifiques plus élevées par rapport aux charbons actifs obtenus à partir de lignine dans les mêmes conditions de synthèse. Aujourd'hui, aucune conclusion claire ne peut être tirée pour expliquer la contribution des différents constituants (cellulose, hémicellulose, lignine) sur la porosité des charbons actifs.

Retenons que tous ces constituants participent au développement de la porosité des charbons actifs. Il est cependant difficile de prévoir le degré de porosité d'une biomasse en fonction de sa composition chimique et physique pour un agent activant donné et d'affirmer que le choix de l'agent activant est dicté par la nature de la biomasse. La connaissance des propriétés physique et chimique des biomasses lignocellulosiques est nécessaire mais pas suffisante pour prévoir la porosité des charbons actifs ainsi que leur performance pour l'adsorption des polluants en phase liquide ou gazeuse. En revanche, des tests avec différents agents activants doivent être menés pour chaque biomasse afin d'identifier celui qui permet d'obtenir les caractéristiques du charbon actif adaptées à l'application recherchée.

### 1-4.2 Influence de la nature de l'agent et sa concentration ou ratio d'imprégnation

Dans cette étude, l'accent est mis particulièrement sur l'activation utilisant le KOH et le  $H_3PO_4$ . Le ZnCl<sub>2</sub> a été écarté car son principal inconvénient réside dans les risques environnementaux liés aux composés du zinc et du chlore.

### 1-4.2.1 Activation par acide orthophosphorique $(H_3PO_4)$

L'acide orthophosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) est un agent activant qui est couramment utilisé pour préparer des charbons actifs à partir de la biomasse lignocellulosique. Les travaux publiés sur l'activation à partir de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mettent en évidence un double effet de ce composé. (i) Il agit d'une part comme un catalyseur acide qui est connu pour favoriser les réactions de dépolymérisation des macromolécules qui constituent la biomasse (cellulose , hémicellulose et lignine) tout en favorisant la formation de réticulation à travers des réactions de déshydratation, cyclisation et condensation[42]. D'autre part, (ii) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> est connu pour favoriser la formation de ponts phosphates et polyphosphates qui connectent et réticulent les fragments issus des macromolécules qui constituent la biomasse lignocellulosique. Il en résulte que l'addition (ou l'insertion) de groupes phosphates conduit à un processus de dilatation de la chaine carbonée qui après l'élimination de l'acide, laisse la matrice dans un état développé avec une structure poreuse accessible[42]. Ce phénomène est fortement conditionné par la structure des polymères qui constituent la biomasse. En effet il est connu que l'activation de l'acide orthophosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) sur les polymères amorphes (lignine, hémicellulose et cellulose amorphe) produit un mélange de micropores et de mésopores [87]. La concentration de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a une influence très remarquable sur la surface spécifique et sur le volume poreux des charbons actifs préparés à partir de graine de sorgho. Les conditions d'activation optimales pour les zones de surface les plus élevées ont été identifiées comme 600 et 500°C avec une concentration en acide phosphorique de 35% comme l'indique la Figure 9.



**Figure 9:** Effet de la concentration de H<sub>3</sub>PO4 sur la surface spécifique et le volume poreux des charbons actifs obtenus à partir de grains de sorgho activés avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>[105]

## 1-4.2.2 Activation par l'hydroxyde de potassium (KOH)

Au cours de l'imprégnation avec des solutions de KOH, en particulier pour des solutions très concentrées, la présence d'ions hydroxyles fortement nucléophiles entraîne des réactions de fragmentation et de solubilisation de la lignine de la cellulose et de l'hémicellulose. Au cours de la pyrolyse, l'intercalation d'atomes de K, issus de la réduction d'hydroxyde de potassium, est l'étape initiale du processus de dégradation de la biomasse imprégnée avec le KOH. Le développement de ce processus introduit des contraintes au sein du carbone solide qui se forme pendant la pyrolyse. Il est donc nécessaire de chauffer davantage pour extraire le métal du système intercalé, la force de ce processus déterminant la porosité du résidu carboné final [106]. Le sel alcalin ne réagit pas directement avec les macromolécules constituant la biomasse, mais plutôt avec le carbone résultant du processus de carbonisation, à des

températures supérieures à 700°C [78, 83, 107]. Deux mécanismes semblent s'opérer: (i) les atomes d'oxygène d'hydroxyde de potassium gazéifient les atomes de carbones pour produire des oxydes de carbone volatils et ainsi créer de la porosité. Cette gazéification est probablement catalysée par le métal alcalin [83] et (ii) la réduction du sel de potassium, par le carbone, produit des atomes de potassium (K), métal qui s'intercalent dans la structure carbonée et développent ainsi le réseau poreux [83]. Selon Rodríguez-Reinoso le rapport KOH/carbone est également un facteur important[108-109]; plus ce ratio est élevé et plus la surface spécifique devient élevée. Plus tard, Carlos et al [110] ont confirmé ce fait et ont indiqué que la température élevée et le ratio d'imprégnation élevé KOH / carbone produisent de larges pores dans la structure de carbone, en raison de la présence de K<sub>2</sub>O dérivant de KOH. Lorsque la température dépasse 700°C, une quantité considérable de potassium est formée par la réduction de K<sub>2</sub>O par le carbone pour donner du potassium et du monoxyde de carbone[111].

### 1-4.3 Influence de la température de pyrolyse

La température de pyrolyse est l'un des paramètres les plus influents sur les propriétés (surface spécifique et porosité) et sur la quantité produite (rendement de pyrolyse) de CA. Elle doit être généralement d'au moins 400°C pour assurer le départ de la majeure partie des matières volatiles et permettre le phénomène d'activation. La mise en évidence d'une gamme de température d'activation optimum conduisant à des propriétés texturales (surface spécifique et volume des pores) par activation avec  $H_3PO_4$  et cette tendance n'est pas similaire avec le KOH [112]. La température d'activation optimum pour un même agent activant varie en fonction de la nature de la biomasse et de l'agent activant. Les mécanismes pour expliquer ce phénomène ne sont pas bien compris. Par exemple, Yulu Diao et al [105], ont démontré que la température d'activation optimum conduisant à de grandes surfaces spécifiques et volume des micropores des charbons actifs préparés à partir graines de sorgho activés avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se situent autour de 600°C (voir figure 10.a). Par contre Ting Yang[113] et al (voir figure 10.b) ont trouvé, pour les graines de sorgho activés par KOH, une température d'activation optimale de 700°C. D'autres travaux ont montré que l'activation avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> donne des CAs avec le maximum de porosité lorsqu'ils sont pyrolysés dans la gamme 400°C-500°C, en utilisant comme précurseurs, des bois feuillus [22, 114] ou résineux [115] activés avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. L'effet de température sur les propriété d'adsorption du bleu de méthylène a été observé sur des charbons préparés à partir de noyaux d'olive activés avec  $H_3PO_4$  à une température de pyrolyse de 450°C [116].



**Figure 10:** Effet de la température d'activation sur la surface spécifique et sur le volume poreux des charbons actifs préparés à partir des coques de pistache activés avec KOH (b)[113] et à partir des graines de sorgho activés avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (a) [112]

Par contre il a été démontré par Wei-Li[117] que la température optimale de pyrolyse est plutôt de 500°C pour le charbon actif préparé à partir de coco activé avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ce qui révèle que la température optimale de pyrolyse dépend en grande partie de la nature de la biomasse utilisée. Gratuito et al[118] ont préparé des charbons actifs à partir de noix de coco par activation avec l'acide orthophosphorique. Ils ont montré que la température peut orienter la nature de la porosité (micro ou mésoporeux). Il ressort des résultats que des températures basses (<500°C) favorisent le développement de structures microporeuses tandis que des températures plus élevées (> 600°C) favorisent les structures mésoporeuses. Par conséquent, tous ces résultats mettent en évidence que le choix de la température finale de pyrolyse dans le cadre de la préparation des CAs par activation chimique doit prendre en compte la nature de la biomasse, la nature chimique de l'agent activant et le type de porosité recherché.

## 1-4.4 Influence de la vitesse de chauffe

Généralement, des vitesses de chauffe faibles comprises entre 2 et 40°C/min sont utilisées pour la préparation des charbons actifs par activation chimique [89]. Cela permet une dégradation thermique complète de la biomasse et favorise un meilleur développement de la porosité des CAs. Les caractéristiques des CAs (surface spécifique et volume des pores) sont fortement liées à la vitesse de chauffe. En effet, Aik Lua et al [89] ont montré que l'augmentation de la vitesse de chauffe de 5 à 10°C/min a pour effet d'augmenter la surface microporeuse, dans la préparation de CA à partir des coquilles de noix de pistache à une température d'activation de 500°C. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait qu'une vitesse de chauffage élevée entraîne une expulsion brutale des matières volatiles et engendre une

transformation de la microtexture initiale de la biomasse en une microtexture tridimentionnelle de carbone amorphe dont la porosité augmente avec la vitesse de chauffe comme l'ont montré les travaux de Kurosaki et al[119] .Cependant, il est également connu que des vitesses de chauffes élevées favorisent la production de gaz de pyrolyse et cela donne davantage des charbons actifs méso-macroporeux [120].



Figure 11: Effet de la vitesse de chauffe sur la surface spécifique et sur le volume des micropores des charbons actifs préparés par activation chimique [89]

A la lecture des résultats présentés la figure 11 il apparait que la vitesse de chauffe en augmentant engendre une augmentation de la surface spécifique jusqu'à atteindre son maximum et puis diminue. L'augmentation des vitesses de chauffe a une influence très significative sur la porosité, avec des baisses des résultats de la surface spécifique et du volume des pores à partir 10°C/mn.

## 1-4.5 Influence du temps de séjour

Le temps de séjour est défini comme le temps pendant lequel l'échantillon est maintenu dans le four après avoir atteint la température finale de pyrolyse. Ce paramètre doit être optimisé pour obtenir le développement de la porosité tout en minimisant la diminution du rendement. Bouchelta et al. [121] ont observé que le rendement du charbon diminue quand le temps de séjour est long. Plus le temps de séjour est long, plus l'épaisseur du lit de charbon diminue et cela se manifeste sur la porosité. Des travaux de la littérature [117, 122] ont démontré qu'un temps de séjour assez long (supérieur à deux heures) peut favoriser l'augmentation du volume total des pores et le développement de la surface d'échange. Au contraire Lua, A.C.et T. Yang [122] ont montré que des temps de séjour supérieurs à 3h entrainent une diminution de la

surface spécifique et du volume des micropores (voir figure 12). Selon eux, il existe un temps de séjour optimal (3h) au-delà duquel, une légère diminution de la porosité est observée. Ceci peut s'expliquer par le fait que, plus le temps de séjour est long plus l'épaisseur du lit diminue c'est dire le rendement diminue. Et cette diminution traduit un départ de matière volatile ce qui peut être à l'origine de la diminution de la porosité. Dans le même sens, un temps de séjour optimum égal à 15minutes a été trouvé par Yulu Diao et al dans la préparation des charbons actifs issus de graines de sorgho activées avec  $H_3PO_4$ .



Figure 12: Effet du temps de séjour sur la surface spécifique et sur le volume des micropores des charbons actifs préparés par activation chimique par KOH[113]

### 1-4.6 Influence des autres paramètres

En dehors des paramètres cités ci-dessus, d'autres paramètres peuvent avoir une influence sur la porosité des charbons actifs préparés par activation chimique. Il s'agit de paramètres hydrodynamiques des réacteurs de pyrolyse et de paramètres intervenant dans l'étape de lavage des CAs. Il a été observé que lors de la pyrolyse, la circulation d'un gaz inerte, tel que  $N_2$  ou Ar, dans un réacteur de type four tubulaire favorise le développement de la porosité du charbon. Dans ce cas, le débit et le type de gaz peuvent affecter les propriétés finales du charbon actif. Le lavage du charbon actif: au cours de la pyrolyse du résidu lignocellulosique, la présence d'agents d'activation chimique génère des atomes de carbone avec une structure plus ordonnée. L'élimination ultérieure des agents d'activation chimique, au moyen de lavages successifs, permet un meilleur développement de la porosité.

# **1-4.7** Bilan sur l'influence des paramètres de pyrolyse et activation sur les propriétés texturales des charbons actifs préparés par activation chimique

Il ressort des travaux de la littérature que la nature de la biomasse et les conditions d'activation (nature de l'agent activant KOH ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, température de pyrolyse et vitesse de chauffe) ont un effet significatif sur la surface spécifique S<sub>BET</sub> (voir tableau 7). Différents travaux de recherche ont été menés sur la préparation des charbons actifs à partir de biomasse lignocellulosique par la méthode d'activations chimiques en suivant différentes conditions opératoires. Des charbons actifs issus de noyaux d'olive de surface spécifique de 1 700 m<sup>2</sup>/g sont obtenus par imprégnation de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 2%, pyrolysés à 400°C sous une vitesse de chauffe de 5°C/mn. En outre par activation avec KOH à 2% pour une température de pyrolyse de 550°C sous une vitesse de chauffe de 10°C/mn, des charbons actifs issus d'épis de maïs de surface spécifique égales à 1400 m<sup>2</sup>/g ont été préparés [123]. Dans le même sens, d'autres charbons actifs issus de diverses biomasses lignocellulosiques ont été préparés en fixant des conditions de pyrolyse/activation c'est-à-dire (agent activant, vitesse de chauffe, ratio d'imprégnation). Il ressort de la littérature que quel que soit l'agent activant (KOH et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) la surface spécifique BET des charbons actifs obtenus à partir de différentes biomasses est liée à certains paramètres cités. Le tableau 7 résume des conditions expérimentales pour l'obtention de charbons actifs activés avec KOH ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en utilisant différents précurseurs lignocellulosiques.

Biomasses	Agents activants (%)	Ratio d'imprégna tion (%)	Température de pyrolyse (°C)	Vitesse de chauffe (°C /mn)	SBET (m²/g)	Références
Noix de coco	$H_3PO_4$	4	900	20	1300	[124]
Noix d'olive	$H_3PO_4$	2	400	5	1700	[125]
Bois de pin	$H_3PO_4$	1.5	400	-	1400	[126]
Coques de palm	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.09	450	5	380	[127]
Déchet d'olive	KOH	2	800	10	1750	[128]
Tige de palm	KOH	3	600	50	950	[129]
Epis de maïs	KOH	2	550	10	1400	[123]
Coques de pistache	КОН	0.5	300	10	800	[130]

**Tableau 7 :** Les conditions expérimentales de charbons actifs obtenus par activation chimique avec $H_3PO_4$  ou KOH utilisant différentes biomasses lignocellulosiques

En définitive, la préparation des charbons actifs par activation chimique est une méthode simple et facile à mettre en œuvre. Cependant, les travaux de la littérature indiquent que les propriétés texturales, particulièrement la surface spécifique, des charbons actifs préparés par activation chimiques peuvent être contrôlées en agissant sur la nature des biomasses, de la nature des agents activant et leur concentration, des conditions de pyrolyse température, vitesse de chauffe etc.

# **1-5.** Applications des charbons actifs préparés à partir de biomasses lignocellulosiques

Après avoir détaillé les propriétés physico-chimiques des charbons actifs, nous allons à présent nous intéresser aux différents domaines d'utilisation possibles du CA. En effet, les différentes caractéristiques des charbons actifs peuvent justifier leur large spectre d'application incluant le stockage de gaz, la purification de gaz et d'air et le traitement de liquide comme l'eau qui est l'objet de notre étude. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples espèces moléculaires ou ioniques, ils sont également utilisés en tant que catalyseurs et supports de catalyseurs du fait de leur grande surface spécifique permettant une grande dispersion des sites actifs, pour de nombreuses réactions incluant l'hydrogénation, l'oxydation, l'halogénation, l'hydrolyse, l'isomérisation et la polymérisation. Aujourd'hui, les charbons actifs interviennent dans plusieurs applications industrielles, telles que le traitement de l'eau pour éliminer les métaux lourds ou certains polluants organiques comme le phénol et molécules dérivées [131-133]. L'efficacité de l'adsorption sur charbon actif pour diminuer de manière significative la charge globale polluante des effluents n'est plus à démontrer. Les charbons actifs sont utilisés pour la décoloration [134], pour piéger les métaux lourds[103, 135-136], et les pesticides[137-138] etc. Divers charbons actifs préparés à partir de précurseurs lignocellulosiques ont été utilisés pour le traitement des eaux usées visant à réduire leur toxicité. Ces charbons sont par exemple préparés à partir de résidus agricoles, sylvicoles, agroforestiers ou agro-industriels, et ont des surfaces spécifiques allant de 27 à 1658 m<sup>2</sup>/g, des volumes poreux variant de 0.02 à 0.87cm<sup>3</sup>/g et une gamme de diamètre des pores allant de 10 à 500 Å (voir tableau 8). Les charbons actifs utilisés pour le traitement des eaux usées ont généralement une texture micro ou mésoporeuse. Ces charbons actifs présentent une large gamme de propriétés texturales et chimiques de surface, contrôlées par les paramètres du procédé de production.

Biomasses	Surface spécifique (m²/g)	Volume total des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre moyen des pores (Å)	Références
Noyaux d'abricot	1249-1658	0.83-1.08	15-19	[36]
Bambou	758-2471	0.54-0.82	10-30	[139]
Bois de cèdre	846-1492	0.49-0.87	18-22	[140]
Noix de coco	167-910	0.12-0.36	16-2.8	[141]
Epis maïs	196-1523	0.13-0.76	16-27	[142]
Graine de goyave	52-598	0.12-0.50	33-86	[143]
Pépin d'orange	1-22	0.04-0.05	68-500	[143]
Coques de noix de pécan	27-1071	0.02-0.57	20	[35]

**Tableau 8**: Paramètres de texture de charbons actifs sélectionnés obtenus à partir de précurseurs lignocellulosiques pour le traitement des eaux polluées.

## 1-5.1 Adsorption des métaux lourds sur charbons actifs

La pollution due aux métaux lourds constitue un danger majeur pour l'homme et les écosystèmes. Les pollutions de métaux lourds sont principalement d'origine anthropique et proviennent majoritairement de rejets industriels (tannerie, industries textiles, mines, etc.) [144-145]. Les métaux lourds ne sont pas biodégradables et finissent par s'accumuler dans les organismes végétaux et animaux [146]. Ces métaux toxiques, peuvent se retrouver dans l'organisme humain, en fin de chaîne alimentaire, et par accumulation être à l'origine de problèmes de santé publique [147]. Le chrome, le cadmium et le plomb sont considérés comme les métaux dangereux les plus communément trouvés dans les eaux usées de plusieurs industries. Parmi les métaux lourds, le chrome est classé comme étant parmi les plus dangereux pour l'environnement. Il est à la fois cancérogène et mutagène pour les organismes vivants [148]. Le chrome est très utilisé dans les activités industrielles tels que les tanneries pour le tannage du cuir, dans la fabrication de produits colorants, dans les industries textiles, de peinture ou du papier [149-150]. Le chrome existe dans l'environnement principalement sous deux états: trivalent Cr (III) et hexavalent Cr (VI). La forme trivalente est relativement inoffensive, mais le Cr (VI) est très toxique pour les organismes vivants puisqu'il est cancérogène et mutagène, et possède une grande solubilité dans l'eau. Au-delà de la concentration maximale de 0,1 mg/l, le Chrome (VI) ingéré dans l'organisme humain peut engendrer des problèmes d'intoxication qui se traduisent par des vomissements et des hémorragies [151]. Il est en plus très mobile dans le sol et les milieux aquatiques. Le Cr (VI) est un oxydant fort [152]. En solution aqueuse, il peut exister sous forme de trois ions (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>7</sub><sup>2-</sup>) dont les stabilités sont principalement liées au pH et à la concentration de la solution [149]. Il existe diverses méthodes pour éliminer des métaux lourds contenus dans des effluents aqueux, telles que la filtration sur membrane, l'extraction liquide-liquide, l'électrodialyse par échange d'ions ou la précipitation chimique [153-154]. Cependant, ces méthodes nécessitent l'utilisation de produits chimiques ou le recours à des technologies très complexes ayant des coûts de mise en œuvre très élevés. L'adsorption sur charbon actif est en revanche une technique simple dont l'efficacité pour l'élimination de métaux lourds est déjà démontrée [146, 155-159]. Une grande variété de charbons actifs issus de précurseurs lignocellulosiques et préparés par activation chimique ont été utilisés avec succès pour l'élimination des métaux lourds tels que Cr, Cu, Ni ou Mn, comme le montre le tableau 9.

pour remnination des metaux iourus.						
Biomasses	Agents activants	Température de	Polluants	Références		
	0	pyrolyse				
Coque de chataigne	HCl, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ,	450 - 650	Cr	[160]		
sciure de bois	$ZnCl_2$	550	Cu	[161]		
Spartine alterniflora	$H_3PO_4$	400 - 700	Cr	[29]		
Noix de coco	$ZnCl_2$	700	Ni, Cr	[141]		
noyaux d'olive	$H_3PO_4$	350 - 650	Cu	[162]		

**Tableau 9**: Conditions de synthèse de charbons actifs obtenus à partir de biomasses lignocellulosiques pour l'élimination des métaux lourds.

En général, les charbons actifs utilisés dans le traitement des eaux usées présentent des surfaces spécifiques supérieures à 1000 m<sup>2</sup>/g avec des volumes poreux très importants [3-5]. Le tableau 10 regroupe les capacités d'adsorptions maximales de chrome (VI) de divers charbons actifs et autres adsorbants étudiés dans des conditions de température et pH bien définies. Des capacités d'adsorption maximales allant de 1, 4 à 371mg/g de Cr (VI) ont été rapportées et varient selon le type d'adsorbant, de pH de la solution et de la température du milieu réactionnel. Ces données montrent que les charbons actifs sont des candidats efficaces pour l'élimination du Cr (VI).

Adsorbants	рН	Température (°C)	Modèle d'adsorption utilisé	Capacité d'adsorption max en Cr (VI) (mg/g)	Références
Activated carbon, FS-100	3.0	-	Langmuir	69.3	
Activated carbon, GA-3	3.0	-	Langmuir	101.4	
Activated carbon, SHT	3.0	-	Langmuir	69.1	[162]
Activated carbon, CZ-105	3.0	-	Freundlich	40.4	[105]
Activated carbon, CZ-130	3.0	-	Freundlich	44.9	
Activated carbon, CK-22	3.0	-	Freundlich	47.4	
Activated carbon, FAC	2.0	10	Langmuir	16.0	
Activated carbon, SAC	2.0	10	Langmuir	1.4	[164]
Activated carbon, FAC	2.0	40	Langmuir	24.1	
Activated carbon, ATSAC	2.0	40	Langmuir	16.4	
Sugar beet pulp	2.0	25	Langmuir	17.2	[165]
Sugarcane bagasse Activated	2.0	25	Langmuir	13.4	
carbon developed from fertilizer waste slurry	2.0	27	Langmuir	371.0	[166-167]
DriedChlorella vulgaris	2.0	25	Langmuir	27.8	[168]
Chitosan coated on perlite	4.0	25	Langmuir	153.8	[169]

 Tableau 10 : Capacités d'adsorption de divers charbons actifs et autres adsorbants pour l'élimination chrome dans l'eau.

Les charbons actifs peuvent être utilisés pour l'élimination d'autres composés inorganiques tels que les nitrates, thyocyanate, sélénite, le vanadium, sulfates, molybdate, les fluorures et les produits pharmaceutiques, parmi tant d'autres polluants [141]. Les sources d'eau potable dans un certain nombre de pays en développement sont polluées naturellement par des anions toxiques tels que les fluorures. Plus précisément, la présence de fortes concentrations de fluorure dans l'eau potable est un problème commun à plusieurs pays, dont le Mexique, la Chine, l'Inde et le Sénégal (région de KAOALACK) [170-171]. Les concentrations de

fluorure dans l'eau potable supérieure à 1,5 mg/l est la principale cause de fluorose dentaire chez les enfants et peuvent causer la fluorose osseuse si une exposition chronique survient. Les précurseurs lignocellulosiques traditionnels et les procédures d'activation ne sont pas adaptés à la production de charbons actifs convenables pour l'élimination du fluorure de l'eau. Cependant, certaines études ont montré que les ions fluorure ont une forte affinité avec les ions métalliques polyvalents, par exemple,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  et  $Zr^{4+}$  [171] et peuvent également interagir avec certains ions bivalents tels que le calcium [170].

## **1-5.2** Adsorption de composés organiques sur des charbons actifs préparés à partir de biomasses lignocellulosiques

Les colorants sont des produits chimiques qui possèdent deux propriétés spécifiques, indépendante l'une de l'autre: la couleur et l'aptitude à être fixée sur les textiles par des techniques de teinture ou d'impression. Les colorants sont beaucoup utilisés dans les industries et dans l'artisanat. Par exemple le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est largement utilisé comme colorant dans l'industrie du textile et de la tannerie car il teint le collagène des tissus en bleu. Les colorants peuvent affecter les propriétés physiques et chimiques de l'eau, de la flore et la faune aquatique. C'est un problème environnemental important puisque que ces polluants sont toxiques et peuvent être cancérigènes car ils générèrent des éléments dangereux (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>etc.). . Des tonnes de colorants sont produites chaque année dans le monde entier et utilisés dans de nombreuses activités industrielles et artisanales. Ces colorants sont généralement résistants à la biodégradation classique et le processus d'adsorption sur des charbons actifs est reconnue comme une méthode de traitement efficace et simple pour leur élimination dans un effluent liquide [172]. Le tableau 11 rapporte quelques exemples de charbons actifs utilisés pour l'élimination de colorants dans l'eau. De nombreuses études sur l'utilisation de charbons actifs préparés par activation chimique pour l'élimination de colorants sont rapportées dans la littérature.

Biomasse	Agent Activant	Température (°C)	Polluants	Références
Fit wood	КОН	780, 900	Acid blue 74 Basic brown 1 Methylene blue	[30]
Oak cups pulp	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ZnCl <sub>2</sub>	600	Basic Red 18 Acid Red 111 Methylene Blue	[34]
Pecan nutshells	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	500	Methylene blue	[173]
P.oceanica (L) dead	$ZnCl_2$	600	Methylene blue	[174]

 Tableau 11 : Conditions de synthèse des charbons actifs obtenus à partir de précurseurs lignocellulosiques pour l'enlèvement de colorants.

Les charbons actifs dérivés du bois sont largement utilisés pour l'élimination de plusieurs colorants en milieu aqueux, y compris Acid Blue 74, Basic Brown 1, et le bleu de méthylène [30]. Les déchets de bambou ont été utilisés avec succès comme matière première pour la synthèse des charbons actifs pour l'élimination de colorants [139, 175]. D'autres précurseurs utilisés pour l'élimination de colorants comprennent les déchets (bagasse) dans l'industrie du sucre [176], la coque de noix de coco [141], et des coquilles de noix de coco [177], entre autres matières premières lignocellulosiques. La synthèse et la description de ces charbons seront détaillées dans la section 5 du document. D'autre part, les charbons actifs ont été utilisés pour l'élimination des produits pharmaceutiques dans l'eau[178]. De nombreux principes actifs de médicaments sont libérés dans l'environnement par les excréments humains et animaux et, en conséquence, des traces de ces polluants peuvent s'accumuler dans les ressources en eau. Cabrita et al. [178] ont signalé l'élimination de l'acétaminophène (molécule organique souvent retrouvée dans les médicaments pharmaceutiques) en solution aqueuse en utilisant un charbon actif préparé à partir de noyaux de pêche. Ce charbon actif est caractérisé par une grande quantité de fonctions oxygénées, qui semble être liée à la présence de pyrone. Ce charbon a montré une capacité d'adsorption supérieure à celle obtenue pour le charbon actif synthétisé à partir de déchets plastiques et des charbons actifs commerciaux.

Récemment, les performances de charbons actifs ont été évaluées pour l'élimination des nouveaux polluants émergents de l'environnement provenant de produits de consommation et produits dérivés utilisés dans l'industrie, l'agriculture et d'autres activités humaines. Les pesticides, les produits chimiques ménager de nettoyage, les parfums et les désinfectants, sont

entre autres des composés toxiques organiques et inorganiques [178]. Dans cette perspective, il est prévu que les charbons actifs, et en particuliers issus des précurseurs lignocellulosiques, seront de plus en plus utilisés pour le traitement des eaux usées vont augmenter dans les prochaines années. Des études publiées en 2012 ont montré une forte croissance du marché du CA. La demande en charbon actif est estimée à plus de 10% dans les cinq prochaines années et cela pouvant atteindre un marché de 3MM de dollars[179].

#### **1-5.3** Autres applications des charbons actifs

Le CA dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante (même si le CA ne peut être employé en présence de H<sub>2</sub> au-dessus de 700 K, ni en présence d'O<sub>2</sub> au-delà de 500 K), variété de formes (poudre, granulés, extrudés, tissus, fibres, ...), variété de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface ...), et faible coût de production. De plus, après réaction, le CA peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres[108]. Les CAs sont utilisés comme supports de métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Au), d'oxydes métalliques (oxydes de Cu, Fe, Mo, Ni, Ce) ou bimétalliques. Il existe de nombreux exemples d'application de ces catalyseurs supportés sur charbons actifs [180-183]. Les propriétés catalytiques du CA ont été mises en évidence il y a déjà plusieurs dizaines d'année [184]. La littérature indique que le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant. Les plus importantes applications industrielles du charbon actif comme catalyseur et support de catalyseur sont la production du phosgène et l'oxydation de gaz nocifs tels que SO<sub>2</sub>, NO et H<sub>2</sub>S dans la dépollution d'air [184]. Son application en phase liquide est plus récente. Fortuny et al[184] ont proposé d'utiliser le CA en tant que catalyseur direct d'oxydation du phénol en voie humide. Les résultats obtenus en réacteur batch et en lit fixe se sont révélés très prometteurs, en particulier en comparaison avec l'oxyde de cuivre couramment employé. Le charbon actif intervient aussi dans le procédé de l'extraction de l'or à l'échelle industrielle et des quantités importantes sont utilisées (une tonne de charbon actif pour l'extraction de 4 à 8 kg d'or). Dans ce procédé, le charbon actif capte sélectivement le complexe dicyanoorate (I) de sodium (Na [Au(CN)<sub>2</sub>]) et cette opération se fait à contre-courant. Le dicyanoorate (I) de sodium est désorbé à haute température dans une colonne d'élution. L'éluât (solution concentrée en cyanure aurique) est envoyé dans un électrolyseur qui permet le dépôt d'or à la surface de la cathode. Malgré la sélectivité du procédé, d'autres impuretés sont libérées par le charbon actif dans l'éluât. Il est donc nécessaire de purifier l'or en éliminant les autres métaux. C'est l'extraction par fusion. Le charbon actif est toujours régénéré dans un four pour être réutilisé.

### 1-5.4 Régénération des charbons actifs utilisés dans le traitement des eaux usées

Pour des raisons économiques, il est plus intéressant de régénérer le charbon actif plutôt que de le remplacer dans la mesure où le procédé de régénération coûte moins cher à la préparation et que la régénération n'altère pas les performances du CA. La régénération a pour but d'éliminer les composés adsorbés dans la porosité du charbon. La régénération peut s'effectuer de différentes façons : traitement thermique, extraction à la vapeur ou par solvant, régénération acide ou basique ou encore par oxydation chimique. Le principal inconvénient de ces méthodes est qu'elles conduisent à de faibles taux de régénération lors du traitement d'eaux résiduaires industrielles. La littérature rapporte de nombreuses études de régénérations de charbons actifs chargés en cations de métaux lourds en milieu acide [185]. Le milieu acide favorise un échange ionique entre les cations métalliques adsorbés et les protons en fortes concentrations dans la solution permettant ainsi la désorption. Par exemple, la désorption du cuivre sur un charbon actif préparé à partir de coque de noix de pécan a été effectuée à l'aide d'une solution de HCl à 10% [35]. Cette étude a montré que la désorption du cuivre, inefficace avec de l'eau, permet de récupérer jusqu'à 98% du cuivre en présence de HCl. De même ; Basso et al [32] ont rapportés des taux de récupération de 90 % lors de la désorption en présence de HCl d'ions Ni<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> adsorbés sur des charbons actifs obtenus à partir de bagasse de canne à sucre. Dans d'autres études, Tajar et al. [33] ont rapporté des résultats similaires pour la désorption du cadmium à partir d'un charbon actif obtenu à partir de coques de noix de palme en utilisant HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HCl, ce dernier s'étant révélé le plus efficace. Plus récemment, la désorption du chrome à partir de charbon actif issu de sciure de bois a été étudiée à l'aide de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [160]. Ce charbon actif conserve sa capacité d'adsorption du chrome au cours du premier cycle de régénération mais ses performances sont sensiblement réduites dans des cycles de régénération ultérieurs. Pour d'autres polluants tels que les ions fluorures, l'hydroxyde de sodium (NaOH) a été utilisé pour la désorption et a permis une récupération de 95% des ions fluorures. [171].

En résumé, un nombre limité de travaux de la littérature a été signalé pour la régénération des charbons actifs utilisés pour le traitement des eaux usées. Par conséquent, des recherches

supplémentaires doivent être effectuées pour développer des procédures de régénération à faible coût et efficace pour les charbons actifs utilisés dans la purification de l'eau.

### 1-5.5 Mise en œuvre des charbons actifs

Selon les usages, les charbons actifs sont disponibles en poudre, en grains, et en fibres[186]. Les charbons actifs en poudre (CAP) présentent en général une granulométrie inférieure à 100  $\mu$ m avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu$ m. 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 de solutions en batch (voir figure 13 (a)). Les charbons actifs en grains (CAG) ont une taille de particules 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 mis en œuvre sous forme de lits parcouru par un fluide à traiter (voir figure 13 (b)). Les charbons actifs en poudres (CAP) sont utilisés en pharmacie et servent aussi à décolorer et à désodoriser les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques. Cependant, l'utilisation des charbons actifs en poudre pose de sérieux problèmes de colmatages des filtres lors de l'étape d'évacuation / récupération des CAP du milieu liquide. Pour pallier ces problèmes, des travaux de recherche sont menés dans ce sens (cf section 5). Depuis quelques années, des charbons actifs en fibres (CAF) ou fibres de charbon suscitent un intérêt grandissant car ces CAs présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre [187]. Seulement l'inconvénient c'est qu'ils risquent des déchirements du tissu fibreux provoqués souvent par des débits de fluide élevés. Les charbons actifs ont aussi d'autres inconvénients qui sont : chers ; non sélectifs, coût de réactivation élevé, la performance dépend du type de biomasse utilisée, friable ect.



Figure 13 : Exemple de procédés d'utilisation de charbons actifs en poudre (a) et de charbons actifs en grain (montage en parallèle) (b) [188]

## 1-6. Généralités sur les charbons actifs ferromagnétiques

## 1-6.1 Introduction

Les charbons actifs ferromagnétiques sont des matériaux carbonés poreux ayant des propriétés ferromagnétiques. L'incorporation de nanoparticules magnétiques dans le squelette de la structure carbonée permet de conférer au charbon actif des propriétés magnétiques permanentes qui sont mises à profit pour faciliter considérablement sa récupération dans son milieu d'utilisation par simple application d'un champ magnétique. Les premiers matériaux poreux magnétiques ont été mis au point à partir de polymères ou de silice [189-190] mais ceux à base de carbone appelés charbons actifs ferromagnétiques [1, 182, 191-192] ont récemment été mis au point en raison des avantages du carbone (meilleur stabilité thermique, propriétés chimiques intéressantes) par rapport aux polymères et aux silices. Les matériaux poreux magnétiques sont importants et utilisés dans divers domaines: par exemple comme catalyseurs [192-193] dans certaines réactions chimiques ou bien comme adsorbants pour l'élimination de certains composés organiques et les métaux lourds et autres polluants [194-195]. Ils sont également d'un grand intérêt dans le procédé de récupération et d'ailleurs c'est la fonction principale que l'on recherche à travers le caractère ferromagnétique. La séparation magnétique est une technologie récente dans le procédé de traitement des eaux usées qui suscite un intérêt croissant en raison de son efficacité et de sa simplicité par rapport aux autres méthodes utilisées telles que la filtration ou la décantation. Elle permet une élimination rapide des contaminants adsorbés dans le milieu aqueux par une simple application d'un champ magnétique externe [194]. Les charbons actifs ferromagnétiques sont facilement récupérables en solution à l'aide d'un séparateur magnétique même en présence d'une forte concentration de matières solides. Par contre, dans le cas des charbons actifs traditionnels, la filtration soulève souvent des problèmes de colmatage des filtres, ce qui est difficile à mettre en œuvre. Aussi dans les procédés d'épuration des eaux usées, le charbon actif en poudre est perdu et n'est pas récupéré. Les charbons actifs ferromagnétiques peuvent par contre être récupérés et donc réutilisés. De nombreux travaux rapportés dans la littérature concernent l'élimination de contaminants en solution aqueuse par différents adsorbants magnétiques tels que des résines magnétiques, des zéolites magnétiques, des fibres de carbone activés magnétiques, des composites magnétiques, les perles de chitosane aimantés, des nanoparticules magnétiques, les déchets de thé contenant des nanoparticules magnétiques, et des polymères magnétiques [1, 191, 196-197].

### 1-6.2 Propriétés ferromagnétiques

Les matériaux magnétiques sont classés en générale en trois catégories suivantes : les matériaux paramagnétiques, les matériaux diamagnétiques et les matériaux ferromagnétiques. Les matériaux magnétiques sont classés sur la base de leur comportement en présence d'un champ magnétique d'excitation dont l'équation reliant l'induction (B) au champ magnétique (H) s'écrit:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{M} + \vec{H}) = \mu_0\mu_r\vec{H} = \chi\vec{H}$$

Avec  $\mu_r$  perméabilité relative du matériau magnétique ; ( $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{Hm}^{-1}$ ) et *C* la susceptibilité magnétique.

La susceptibilité magnétique qui est une propriété physique des solides, représente la capacité des matériaux à être aimantés par application d'un champ magnétique externe [29]. Le tableau 12 donne la susceptibilité magnétique de différents matériaux magnétiques.

Matériaux magnétiques	Susceptibilité magnétique	Exemples	
Diamagnétique	$-1 \times 10^{-5}$	Cu, Au	
Paramagnettique	10 <sup>-5</sup> à 10 <sup>-3</sup>	Al, Pt	
Ferromagnétique	$50 a 10^4$	Fe, Ni, Co	

Tableau 12: Susceptibilité magnétique des principaux matériaux magnétiques [198]

Le ferromagnétisme est un état particulier que peut prendre certains matériaux (Fe, Ni, Co) dont les atomes ont un moment magnétique permanent. Les matériaux ferromagnétiques présentent des propriétés suivantes : ils peuvent être fortement magnétisés, leur aimantation persiste plus ou moins lorsque le champ magnétique est supprimé.

### 1-6.3 Elaboration des charbons actifs ferromagnétiques

L'élaboration de charbons actifs ferromagnétiques (CAF) peut s'effectuer par deux méthodes. La première méthode consiste à incorporer des particules magnétiques au sein de la matrice carbonée du CA. Parmi ces particules, les oxydes métalliques sont souvent préférés aux métaux purs (Fe, Ni ou Co) car ils sont plus stables à l'oxydation [199]. La magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) est l'oxyde de fer le plus souvent utilisé dans la mise au point des matériaux poreux magnétiques [196, 200] car il a des propriétés ferromagnétiques très intéressantes (grandes susceptibilités magnétiques). Les travaux de Fernandez et al [201] ont montré que l'insertion des particules magnétiques dans la matrice carbonée entraine une diminution de la surface spécifique du charbon actif, ce qui représente une inconvénient pour cette méthode. La deuxième méthode est basée sur l'imprégnation du précurseur de carbone avec des sels de fer (avant l'étape de pyrolyse [202]). Dans cette méthode, les propriétés magnétiques sont influencées par les conditions de pyrolyse et d'activation. Lors de l'imprégnation de la biomasse lignocellulosique avec les solutions de sels métalliques (soit en nikel ou en fer) il se produit un phénomène d'échange ionique, notamment avec les cations inorganiques en interaction avec les fonctions carboxyles, portées par les unités d'acide 4-Ométhylglucuronique [203]. Du coup, il existe des complexes métalliques au sein de la biomasse imprégnée et pendant l'étape de la pyrolyse, sous l'effet de la température, les cations métalliques ferriques peuvent réagir avec certains composés comme le carbone, l'oxygène etc. pour donner des nanoparticules dans une phase cristalline par exemple (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub> $\alpha$ </sub>, Fe<sub> $\gamma$ </sub>, ). Des auteurs comme Da-Wei Wang et al [204] ont préparé des charbons ferromagnétiques à partir des matériaux carbonés en incorporant des particules de nikel (oxyde de nikel) pendant l'étape d'imprégnation. Après imprégnation de la biomasse, l'échantillon est pyrolysé ce qui donne naissance à des nanocristaux de nikel métallique qui ont des propriétés magnétiques. F.X. Collard [205] a étudié l'influence des métaux imprégnés (Ni et Fe) sur le rendement de pyrolyse. Il a conclu que les métaux imprégnés dans la biomasse catalysent des réactions secondaires, qui convertissent les matières volatiles, et peut être des réactions de vapogazéification du char, ce qui se traduit par une forte augmentation des rendements en H<sub>2</sub>, qui peuvent être multipliés par 3, dans le cas du fer, et par 4, dans le

cas du nickel. Cela montre que la nature du sel métallique fer ou nikel peut avoir des conséquences sur les propriétés quantitatives et qualitatives des charbons ferromagnétiques. La figure 14 illustre un exemple très particulier et intéressant de préparation de CAF.



Figure 14 : Illustration du processus de synthèse[204]

Yunpu Zhai et al[202] ont synthétisé des matériaux carbonés mésoporeux ayant des nanoparticules de nikel. Ces matériaux présentent une surface de spécifique de 1548 m²/g et un large volume des pores 1.42cm³/g. Les nanocristaux de Ni retrouvés dans le squelette carboné ont une taille de 16.0 nm. Leurs travaux ont démonté que l'augmentation de nanoparticule diminue la surface spécifique et le volume des pores. Malgré l'abondance des articles relatifs aux charbon actifs ferromagnétiques [206-207], aucun n'a abordé à notre connaissance, le cas de ceux issus des coques d'arachides ou du bois de jatropha. L'utilisation des ces résidus agricoles comme précurseurs pourraient entrainer des diminutions des coûts production.

### 1-6.4 Séparations magnétiques des charbons actifs ferromagnétiques en milieu aqueux

La séparation magnétique est un procédé physique complexe basé sur les phénomènes et propriétés magnétiques des substances. Elle permet de séparer les particules magnétiques grâce aux forces magnétiques et mécaniques développées par un séparateur magnétique qui produit dans la matrice d'extraction une distribution de champ agissant sélectivement sur les particules réagissant à l'aimantation. En d'autres termes, la séparation magnétique est un procédé qui utilise la force engendrée par un système magnétique pour séparer des particules de propriétés magnétiques différentes. Ainsi, toute particule magnétique plongée dans un gradient d'énergie est soumise à une force l'entraînant vers les régions de l'espace où le champ magnétique est le plus élevé si elle est paramagnétique, et le plus faible si elle est diamagnétique. La granulométrie, le milieu de traitement et la susceptibilité magnétique des particules peuvent imposer l'intensité de la force magnétique à appliquer, par conséquent, permettre le choix de la source de champ. Les séparateurs magnétiques sont classés en fonction de la qualité de champ magnétique fourni comme ce suit [208-210]:

### • Séparateur magnétique haut gradient de champ

La séparation magnétique à haut gradient (SMHG) est une technique permettant l'extraction des particules fines et ultrafines et faiblement magnétiques. Ces séparateurs utilisent une matrice d'extraction ferromagnétique placée dans le champ intense produit par un bobinage en cuivre ou supraconducteur. Les matériaux à traiter sont alors soumis, dans la matrice, à des gradients d'énergie magnétique suffisants pour séparer des particules de faible susceptibilité magnétique, et de très faible granulométrie. La séparation s'effectue généralement en voie humide et le liquide vecteur des particules solides est très généralement l'eau. Les SMHG à bobinage en cuivre exigent un système de réfrigération par eau dés-ionisée à la température ambiante, alors que ceux à bobinage supraconducteur requièrent l'emploi d'un système cryostatique pour le refroidissement de la bobine à la température de l'hélium liquide.

### Séparateur magnétique haute intensité

La séparation des particules paramagnétiques de susceptibilité magnétique variable et de granulométrie allant à 10 micromètres est effectuée à l'aide d'une technique de séparation magnétique haute intensité (SMHI). L'alimentation des SMHI en voie humide circule au travers de matériels ferromagnétiques aimantés par un champ magnétique extérieur, et placés dans un carrousel, tournant entre les pièces polaires d'un circuit magnétique à entrefer.

### Séparateur magnétique basse intensité

Les séparateurs magnétiques de basses intensités sont quant à eux utilisés chaque fois que les particules à traiter présentent des propriétés ferromagnétiques, la magnétite par exemple. L'application d'un faible gradient de champ magnétique permet de capturer les particules. Peu onéreux et de structure simple, ces séparateurs utilisent comme source de champ des aimants permanents ou électroaimants pouvant fonctionner en voie sèche ou humide.

Le choix d'une technique de séparation dépend essentiellement de la granulométrie des particules à traiter et de leur nature magnétique. La conception d'un séparateur magnétique de haute performance, pour la séparation des charbons en milieu liquide repose sur la connaissance de l'ensemble des phénomènes physiques en présence et de la maîtrise de leur évolution lors de la mise en application de la physique de séparation. Dans les procédés de séparation magnétique en voie humide, les phénomènes physiques qui peuvent intervenir sont le phénomène magnétique lié au champ appliqué et au comportement magnétique des particules à séparer, le phénomène hydraulique lié à l'état et au comportement dynamique du matériau traité et le phénomène dynamique lié au mouvement des particules concernées par la séparation. Un séparateur magnétique est constitué principalement d'une source de champ, des éléments capteurs et des accessoires de refroidissement. Du fait que ces champs ne peuvent pas être produits par des aimants permanents ou des bobinages conventionnels (cuivre), des technologies en supraconductivité sont couramment appliquées. Dans ce cas, le dispositif de séparation nécessite un système de refroidissement basé sur des matériaux cryogéniques (hélium,) pour abaisser rapidement la température du milieu. Le rendement d'une technique de séparation est fonction des coûts d'investissement et de sa mise en marche (puissance installée, nettoyage, refroidissement). Dans les applications limitées (domaine médical et traitement de dosage aux laboratoires), des techniques de séparation magnétique basées sur des champs magnétiques de faible intensité peuvent être réalisées avec un coût très réduit et cela, par le choix optimal des conditions sous lesquelles la technique sera mise en œuvre. La figure 14 présente une séparation magnétique de matériaux poreux magnétiques en milieux aqueux à l'aide d'un séparateur magnétique.



Figure 15 : Séparation magnétique des matériaux poreux magnétiques en milieux aqueux à l'aide d'un aimant permanent ou de séparateur magnétique [189, 192]

En définitive, la synthèse des charbons ferromagnétiques par voie thermochimique nécessite l'imprégnation des échantillons de matières premières dans une solution de sels métalliques. Peu d'auteurs ont travaillé sur la synthèse des charbons actifs à propriétés ferromagnétiques permanentes, mais certains ont dopé des charbons actifs simples commerciaux pour des applications particulières. La récupération des charbons actifs en poudres saturés étant fastidieuse, il est primordial de mettre en place un pilote de séparation magnétique des oxydes de métaux formés et intimement intégrés dans la structure carbonée des charbons actifs.

## 1-7. Conclusion de l'étude bibliographique et objectifs de la thèse

Les charbons actifs sont utilisés depuis longtemps comme adsorbants. Il est maintenant reconnu que les charbons actifs offrent une flexibilité incomparable dans l'adaptation de leurs propriétés physiques et chimiques à des besoins spécifiques, montrant ainsi la gamme très étendue d'applications potentielles. La littérature indique que les chercheurs du monde entier tentent de proposer de nouvelles ressources pour obtenir des matières premières pour la production de charbon actif. Ils ont à l'esprit non seulement de réduire son coût de production, mais aussi pour diminuer l'impact environnemental des déchets agricoles et industriels. En particulier, deux méthodes d'activations chimique ou physique sont utilisées dans la préparation des charbons actifs à partir de matières lignocellulosiques. En outre, les avantages et les inconvénients de chaque méthode ont été discutés dans ce document.

Ce chapitre décrit aussi l'application des précurseurs lignocellulosiques pour la synthèse des charbons actifs utilisés dans l'élimination de différents polluants des eaux usées. En particulier, les précurseurs lignocellulosiques peuvent être utilisés pour la synthèse des charbons actifs ayant des propriétés intéressantes pour l'adsorption des différents polluants organiques et inorganiques. La recherche sur la synthèse de charbon actif pour le traitement des eaux usées accorde une attention particulière à l'optimisation des conditions de synthèse pour améliorer les propriétés d'adsorption pour éliminer les polluants dangereux tels que les métaux lourds, les colorants et les pesticides. En outre, les propriétés physiques et chimiques des charbons actifs doivent être adaptées en fonction des applications pour lesquelles ils sont destinés.

Les matériaux précurseurs, les conditions d'activation et de pyrolyse sont des paramètres à tenir compte pour contrôler les propriétés texturales et chimiques d'un charbon actif. La porosité et la chimie de surface ne sont pas totalement prédictibles et maîtrisées. L'optimisation de tous les paramètres d'élaboration des charbons résulte d'une démarche

généralement très empirique, consistant à produire différents CAs en faisant varier certains paramètres de synthèse et à ensuite caractériser les charbons obtenus pour identifier celui (ceux) qui est (sont) le plus adapté(s) pour l'application visée.

Afin d'optimiser les capacités d'adsorption des charbons actifs traditionnels, il est préférable de les utiliser sous forme de poudre fine, ce qui permet d'optimiser la surface d'échange entre l'adsorbant et le milieu à traiter. Cependant, la séparation de ce charbon actif pulvérulent du milieu liquide implique généralement des procédés complexes et coûteux de filtration ou de centrifugation. L'élaboration de charbons actifs ferromagnétiques séparables magnétiquement est une voie attractive pour simplifier considérablement la récupération de l'adsorbant du milieu liquide et rendre de ce fait le procédé plus rentable. Dans cette optique, il semble opportun de voir comment synthétiser de nouveaux matériaux poreux magnétiques et comment les séparer dans leurs effluents après traitement.

Le travail de la thèse a pour objectif d'élaborer, de caractériser et d'évaluer les performances de nouveaux types de charbons actifs à partir de biomasses disponibles localement telles que le bois de Jatropha, les coques de Jatropha, les coques d'arachides et les coques de noix de coco. La méthode d'élaboration étudiée est l'activation chimique par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH ainsi que par des précurseurs de fer dans le but de former des particules magnétiques dans la structure poreuse du charbon actif et permettre sa séparation magnétique. Les performances des charbons actifs synthétisés sont évaluées pour l'élimination de métaux lourds (chrome) de colorants (bleu de méthylène) et de pesticides (diuron) qui représente un enjeu environnemental majeur dans la sous-région.

Quatre questions de recherches sont posées pour la conduite de cette étude et pour atteindre les objectifs fixés.

- (i) Quels sont les paramètres d'activation/ pyrolyse (vitesse de chauffe, température, nature agent activant et biomasse) qu'il convient de contrôler pour optimiser la porosité des charbons actifs ?
- (ii) Quels sont les paramètres d'activation/ pyrolyse (température, concentration en sel de fer) à maitriser pour optimiser à la fois la porosité et les propriétés magnétiques des charbons actifs ferromagnétiques ?
- (iii) Comment récupérer le charbon actif ferromagnétique de l'effluent après utilisation ?
- (iv) Quels sont les paramètres (pH de la solution, masse de charbon actif, concentration, température etc.) qu'il faut prendre en considération pour optimiser la performance des charbons actifs avec les polluants ?

## Références du chapitre 1 :

- 1. Bastami, T.R. and M.H. Entezari, *Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution*. Chemical Engineering Journal, 2012. **210**(0): p. 510-519.
- 2. Manocha, et al., *Porosity development on activation of char from dry and wet Babbool wood*. Carbon Science, 2002. **3**: p. 133-141.
- 3. Prahas, D., et al., Activated carbon from jackfruit peel waste by H3PO4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. Chemical Engineering Journal, 2008. **140**(1-3): p. 32-42.
- 4. González, J.F., et al., *Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009. **85**(1-2): p. 134-141.
- 5. Yulu Diao, W.P. Walawender, and L.T. Fan, *Activated carbons prepared from phosphoric acid of grain sorghum* Bioresource Technology 2000. **81** (2002): p. 45-52.
- Cases, J.-M., F. Villiéras, and L. Michot, Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse.1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Series IIA Earth and Planetary Science, 2000. 331(12): p. 763-773.
- 7. Martin, C., et al., *Dynamic adsorption on activated carbons of SO2 traces in air: I. Adsorption capacities.* carbon, 2002. **40**(12): p. 2235-2246.
- 8. Dias, J.M., et al., *Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review.* Journal of Environmental Management, 2007. **85**(4): p. 833-846.
- 9. Demiral, H., et al., *Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation.* Chemical Engineering Research and Design, 2011. **89**(2): p. 206-213.
- 10. Dimitrios Kalderis, et al., *Production of activated carbon from bagasse and rice husk* by a single-stage chemical activation method at low retention times. Bioresource Technology, 2008.
- 11. Babel, S. and T.A. Kurniawan, Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. Chemosphere, 2004. **54**(7): p. 951-967.
- 12. Jusoh, A., et al., *Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon*. Bioresource Technology, 2011. **102**(9): p. 5312-5318.
- 13. Stoeckli, F., Carbon, 1990. **28**(1).
- 14. Ru-Ling Tseng and S.-K. Tseng, *Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob.* Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **287**: p. 428–437.
- 15. Y. Chen, et al., *Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review.* Advances in Colloid and Interface Science, 2011. **163**: p. 39-52.
- 16. Flood, E.A., ed. The Solid-Gas Interface. ed. M.D. INC. 1967: New-Yok.
- 17. K. S. W. SING (UK, C., et al., *REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.* Pure & App!. Chem., 1985. **57**(4): p. 603-619,.
- 18. Rouquerol, F. and J. Rouquerol, *Chapter 4 Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas-Solid Interface*. Academic Press, London, 1999.
- 19. Rouquerol, F. and J. Rouquerol, *Chapter 6 Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, London, 1999.

- 20. Do, D.D., E.A. Ustinov, and H.D. Do, *Porous Texture Characterization from Gas-Solid Adsorption.* In: Adsorption by Carbons. Bottani, E.J. & Tascón, J.M.D. (Eds.). pp. (240-270), Elsevier Ltd., ISBN 978-0-08-044464-2, UK., 2008.
- 21. Do, D.D., Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. . Imperial College Press, ISBN 1-86094-130-3, London. , 1998.
- 22. Jagtoyen, M. and F. Derbyshire, *Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood.* carbon, 1993. **31**(7): p. 1185-1192.
- 23. Biloe S, Goetz V, and Mauran S, *Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage*. carbon, 2001. **39**(11): p. 1653-1662.
- 24. Mohan D and Pittman Jr. C.U, Steele P. H. Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin--a biosorbant. J. of Coll. and Interf. Sci, 2005.
- 25. Ibañez, E.F., *Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et moux*. these de l'Université de Granada, decembre,2002.
- 26. J Darnell H Lodish and D Baltimore, *Molecular Cell Biology*, ed. D.b.W.H.F.a.c. Second Edition.Scientific American Books. 1990.
- 27. Peternel W S, Winkler-Hechenleitner A A, and Gómez Pineda E A, Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. Biores. Technol, 1997. **68**(1999): p. 95-100.
- 28. Reddad Z, *Procédés d'élimination desions métalliques par adsorption sur un polysaccharide naturel Etude expérimentale et modélisation.* Thèse, Nantes, Université de Nantes, 2002: p. 287-288.
- 29. Wang, Z., et al., *Carbons prepared from Spartina alterniflora and its anaerobically digested residue by H3PO4 activation: Characterization and adsorption of cadmium from aqueous solutions.* Journal of Hazardous Materials, 2011. **188**(1–3): p. 29-36.
- 30. Wu, F.-C., R.-L. Tseng, and R.-S. Juang, *Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water*. Separation and Purification Technology, 2005. **47**(1–2): p. 10-19.
- 31. Ould-Idriss, A., et al., *Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. II. Physical activation with air.* Fuel Processing Technology, 2011. **92**(2): p. 266-270.
- 32. Basso, M.C. and E.G.C.A.K. Cerrella, Activated carbons developed from rapidly renewable bioresource for removal of cadmium (II) and nickel (II) ions from dilute aqueous solution. Industrial Engineering Chemical Research, 2002. **41**,(2): p. (December 2001), pp. (180-189), ISSN 0888-5885.
- 33. Fouladi Tajar, A., T. Kaghazchi, and M. Soleimani, *Adsorption of cadmium from aqueous solutions on sulfurized activated carbon prepared from nut shells*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **165**(1–3): p. 1159-1164.
- 34. Timur, S., et al., *Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010. **89**(1): p. 129-136.
- 35. Dastgheib, S.A. and D.A. Rockstraw, *Pecan shell activated carbon: synthesis, characterization, and application for the removal of copper from aqueous solution.* carbon, 2001. **39**(12): p. 1849-1855.
- 36. Puziy, A.M., et al., Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. carbon, 2007. **45**(10): p. 1941-1950.
- 37. Daud W and A. W., *Comparison on pore development of activated carbon pro-duced from palm shell and coconut shell*. Bioresour Technol, 2004. **93:**: p. 63-9.
- 38. Kambarova G and S. S., *Preparation of activated charcoal from walnut shells*. Solid Fuel Chem, 2008. **42**: p. 183-6.

- 39. Demirba., A., *Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples.* Energy Convers Manage, 2003. **44**:: p. 1481-6.
- 40. Kumar M and G.R. . *Properties of Acacia and Eucalyptus woods*. J Mater Sci Lett, 1992;. **11**:: p. 1439-40.
- 41. Ngernyen Y, Tangsathitkulchai C, and T.M. Korean, *Porous properties of activated carbon produced from Eucalyptus and Wattle wood by carbon dioxide activation.* J Chem Eng ;, 2006. 23:: p. 1046-54.
- 42. Jagtoyen, M. and F. Derbyshire, Activated carbons from yellow poplar and white oak by  $H_3PO_4$  activation. carbon, 1998. **36**(7-8): p. 1085-1097.
- 43. Soleimani M, K.T., *Agricultural waste conversion to activated carbon by chemical activation with phosphoric acid.* Chem Eng Technol 2007. **30**: p. 649-54.
- 44. Munoz-Gonzalez Y, et al., *Activated carbons from peach tones and pine sawdust by phosphoric acid activation used in clarification and decolorization processes.* J Chem Technol Biotechnol, 2009. **84:39-47**.
- 45. Rouquerol, F., et al., *Techniques de l'ingénieur*. 2003: p. 1050.
- 46. E. Sjostrom, S.D., *Wood Chemistry : Fundamentals and Applications*. Academic Press, Inc., 1993.
- 47. Second Edition.Scientific American Books, D.b.W.H.F.a. and Company., eds. *Molecular Cell Biology*. ed. H.L. J Darnell and D.Baltimore. 1990.
- 48. W.S, P., W.-H. A.A, and G.P. E.A, Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. Biores. Technol, 1997. **68**(1999): p. 95-100.
- 49. Seredych, M. and T.J. Bandosz, Adsorption of hydrogen sulfide on graphite derived materials modified by incorporation of nitrogen. Materials Chemistry and Physics, 2009. **113**(2–3): p. 946-952.
- 50. Chingombe, P., B. Saha, and R.J. Wakeman, *Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon*. carbon, 2005. **43**(15): p. 3132-3143.
- 51. Durán-Valle, C.J., et al., *Preparation of charcoal from cherry stones*. Applied Surface Science, 2006. **252**(17): p. 5957-5960.
- 52. Adinata D, WanDaudW, and A. M., *Production of carbon molecular sieves from palmshell based activated carbon by pore sizesmodification with benzene for methane selective separation*. Fuel Process Technol, 2007. **88**: p. 599-605.
- 53. Gonzalez J, et al., *Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons.* J Anal Appl Pyrol 2009. **85**: p. 134-41.
- 54. Kambarova G and S. S., *Preparation of activated charcoal from walnut shells*. Solid Fuel Chem, 2008. **42**: p. 183-6.
- 55. Strezov V, et al., *Fundamental aspects of biomass carbonisation*. J Anal Appl Pyrol, 2007. **79**: p. 91-100.
- 56. Amaya A, P.r.J., Tancredi N, Cordero T., *Activated carbon pellets from euca-lyptus char and tar TG studies.* J Therm Anal Calorim ;. 2007. **89:**: p. 987-91.
- 57. Tancredi N, et al., *CO2 gasification of eucalyptus wood chars*. Fuel 1996. **75:**: p. 1505-8.
- 58. Rath J, et al., *ar cracking fromfast pyrolysis of large beech wood particles*. J Anal Appl Pyrol 2002. **62**: p. 83-92.
- 59. Rath J and S. G., *Cracking reactions of tar from pyrolysis of spruce wood*. Fuel, 2001;. **80:**: p. 1379-89.
- 60. Hanaoka T, et al., *Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO2sorbent*. Biomass Bioenergy ;, 2005. **28:** p. 63-8.

- 61. Kaynak B, Topal H, and A. A., *Peach and apricot stone combustion in a bubbling fluidized bed.* Fuel Process Technol, 2005. **86:**: p. 1175-93.
- 62. B.B. Miller and D.R. Dugwell, *Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass suspension-fring réactor*. Fuel, 2002. **81**: p. 159-171.
- 63. Richaud, R. and A.A. Herod, *Comparaison of trace elementcontents in lowtemperature and high- temperature from coals and biomass.* Fuel, 2004. **83**: p. 2001-2012.
- 64. P. Thy and B.M. Jenkins, *High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes.* Fuel, 2006. **85**: p. 783-795.
- 65. M.J. Fernandez Llorente and J.E. Carrasco Garcia, *Concentration of elements in woody and herbaceous biomass as a function of the dry ashing temperature*. Fuel, 2006. **85**: p. 1273-1279.
- 66. A Dabrowski, et al., Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. Chemosphere, 2005. 58: p. 1049–1070.
- 67. Williams, P.T. and A.R. Reed, *Pre-formed activated carbon matting derived from the pyrolysis of biomass natural fibre textile waste.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003. **70**(2): p. 563-577.
- 68. Briane, D., *Guide technique de la fabrication de la carbonisation: La fabication du charbon de bois* livre 1985: p. 28-30.
- 69. BRIANE, D., GUIDE TECHNIQUE DE LA CARBONISATION. ÉDISUD, 1985.
- 70. Gergova, K., N. Petrov, and S. Eser, Adsorption Proprieties and Microstructure of Activated Carbons Produced from Agricultural By-products by Steam Pyrolysis. carbon. 4(1994): p. 693-702.
- 71. Rodriguez-Reinoso, F., J.d.D. Lopez-gonzalezet, and C. Berenguer, *Activated Carbons from Almond Shells-I preparation and characterisation by nitrogene adsorption.* carbon, 1982. **20**: p. 513-518.
- 72. Soltes, E. and T. Elder, *Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass.CRC press, Boca Raton,.* CRC press, Boca Raton,FL,, 1981.
- 73. Demirbas, A., *Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004. **71**(2): p. 803-815.
- 74. COUHERT, C., Pyrolyse flash à haute tempéraure de la biomasse ligno-cellulosique et ses composés-produition de gaz de synthèse. Thesis, 2007(Université MINES PARIS.).
- 75. Diao, Y., W.P. Walawender, and L.T. Fan, *Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum*. Bioresource Technology, 2002. **81**(1): p. 45-52.
- 76. Yang, T. and A.C. Lua, *Characteristics of activated carbons prepared from pistachionut shells by physical activation.* J Colloid Interface Sci, 2003. **267**(2): p. 408-417.
- 77. Lua, A.C. and J. Guo, *Activated carbon prepared from oil palm stone by one-step CO2 activation for gaseous pollutant removal.* carbon, 2000. **38**(7): p. 1089-1097.
- 78. Otowa, T., Y. Nojima, and T. Miyazaki, *Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification.* carbon, 1997. **35**(9): p. 1315-1319.
- 79. Önal, Y., et al., *Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl2*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **142**(1-2): p. 138-143.
- 80. Deng, H., et al., *Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation--Application in methylene blue adsorption from aqueous solution.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **166**(2-3): p. 1514-1521.

- 81. Budinova, T., et al., *Characterization and application of activated carbon produced by H3PO4 and water vapor activation.* Fuel Processing Technology, 2006. **87**(10): p. 899-905.
- 82. Marsh, H. and F. Rodríguez-Reinoso, *Chapter 6 Activation Processes (Chemical)*, in *Activated Carbon*. 2006, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 322-365.
- 83. Molina-Sabio, M. and F. Rodríguez-Reinoso, *Role of chemical activation in the development of carbon porosity*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **241**(1-3): p. 15-25.
- 84. Khezami L, Ould-Dris A, and C. R., *Activated carbon from thermo-compressed wood and other lignocellulosic precursors*. BioResources 2007. **2**: p. 193-209.
- 85. J.A. Macia-Agullo, et al., *Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation.* Carbon, (2004) **42**: p. 1367-1370.
- 86. Hayashi J, et al., *Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation*. Carbon, 2000. **8**: p. 38:1873.
- Prauchner, M.J. and F. Rodríguez-Reinoso, *Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. 152(0): p. 163-171.
- 88. Montoya, V.H.-. *Thermal treatements and activation procedures used in the preparation of activated carbons.* Instituto Technologico de Aguascalientes Mexico, 2012.
- 89. Lua, A.C. and T. Yang, *Effects of vacuum pyrolysis conditions on the characteristics of activated carbons derived from pistachio-nut shells.* Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **276**(2): p. 364-372.
- 90. Xin-hui, D., et al., *Comparison of activated carbon prepared from Jatropha hull by conventional heating and microwave heating*. Biomass and Bioenergy, 2011. **35**(9): p. 3920-3926.
- 91. VALIX., M. and W.H. Cheung., *Preparation of activated carbon using low temperature carbonizationand physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption.* 2004: p. 493-501.
- 92. Salman, J.M. and B.H. Hameed, *Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **175**(1-3): p. 133-137.
- 93. Patnukao, P. and P. Pavasant, Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation. Bioresource Technology, 2008. **99**(17): p. 8540-8543.
- 94. Oh, G.H. and C.R. Park, *Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity*. Fuel, 2002. **81**(3): p. 327-336.
- 95. Nieto-Delgado, C. and J.R. Rangel-Mendez, *Production of activated carbon from* organic by-products from the alcoholic beverage industry: Surface area and hardness optimization by using the response surface methodology. Industrial Crops and Products, 2011. **34**(3): p. 1528-1537.
- 96. R. Azargohar and A.K. Dalai, *Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies.* Microporous and Mesoporous Materials (2008) **110** p. 413-421.
- 97. Yang, J. and K. Qiu, *Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal.* Chemical Engineering Journal, 2010. **165**(1): p. 209-217.
- 98. Zhong, Z.-Y., et al., *Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwaveinduced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption.* Industrial Crops and Products, 2012. **37**(1): p. 178-185.

- 99. Zuo, S., et al., *Effects of the crystallinity of lignocellulosic material on the porosity of phosphoric acid-activated carbon*. carbon, 2009. **47**(15): p. 3578-3580.
- 100. Mohamed, A.R., M. Mohammadi, and G.N. Darzi, *Preparation of carbon molecular* sieve from lignocellulosic biomass: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(6): p. 1591-1599.
- 101. Dominique BRIANE and Jacqueline DOAT, *Guide techinique de la carbonisation: la fabrication du charbon de bois.* 1985.
- 102. Gonzalez J, et al., *Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study*. J Anal Appl Pyrol, 2003. **67:** p. 165-90.
- 103. Earl J. Roberts, S. P., and Rowland, *Removal of mercury from aqueous solutions by nitrogen-containing chemically modified cotton. Environ. Sci. Technol*, 1973. **7**(6): p. 552-555
- 104. Khezami, L., Production et caractérisation des charbons actifs à partir du bois et autres déchets végétaux: Application en traitement des eaux. Thésis, 2005: p. 101-102.
- 105. Yulu Diao and W.P. Walawender, *Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum*. Bioresource Technology 2002. **81**: p. 45-52.
- 106. Marsh H, et al., *Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide*. Carbon, 1984. **22(6):** p. 603-11.
- 107. Carvalho, A.P., et al., *Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH*. Carbon 2003. **41** p. 2873-2884.
- 108. Rodríguez-Reinoso, F. and M. Molina-Sabio, *Textural and chemical characterization of microporous carbons*. Advances in Colloid and Interface Science, 1998. **76-77**: p. 271-294.
- 109. A.P. Carvalho, et al., *Preparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH*. carbon, 2003. **41**: p. 2873–2884.
- 110. Carlos Moreno-Castilla, et al., *Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons*. Carbon, 2001. **39** p. 1415-1420.
- Yang, T. and A.C. Lua, *Characteristics of activated carbons prepared from pistachionut shells by potassium hydroxide activation*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. 63: p. 113-124.
- 112. Yanping Guo and D.A. Rockdtraw, *Physicochimical proprieties of carbons from pecan shell by phosphoric acid activation*. Bioressource Technology 2007. **98**: p. 1513-1521.
- 113. Ting Yang and A.C. Lua, *Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation*. Microporous and Mesoporous Materials 2003. **63**: p. 113-124.
- 114. Solum, M.S., et al., *Evolution of carbon structure in chemically activated wood*. carbon, 1995. **33**(9): p. 1247-1254.
- 115. Idriss Ahmed Hared, et al., *Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies.* J. Anal. Appl. Pyrolysis 2007. **79**: p. 101-105.
- R. Aravindhan, J.R. R, and B.U. Nair, *Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 162: p. 688–694.
- 117. Li, W., et al., *Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars.* Industrial Crops and Products, 2008. **28**(2): p. 190-198.
- 118. Gratuito, M.K.B., et al., *Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology.* Bioresource Technology, 2008. **99**(11): p. 4887-4895.
- 119. Kurosaki, F., et al., *Macroporous carbon prepared by flash heating of sawdust*. Letters to the Editor / Carbon, 2007. **45** p. 668-689.
- 120. Heschel, W. and E. Klose, On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon. Fuel, 1995. **74**(12): p. 1786-1791.
- 121. Bouchelta, C., et al., *Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008. **82**(1): p. 70-77.
- 122. Lua, A.C. and T. Yang, *Properties of pistachio-nut-shell activated carbons subjected* to vacuum pyrolysis conditions. carbon, 2004. **42**(1): p. 224-226.
- 123. Bagheri, N. and J. Abedi, *Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide*. Chemical Engineering Research and Design, 2009. **87**(8): p. 1059-1064.
- 124. Phan, N.H., et al., *Production of fibrous activated carbons from natural cellulose* (*jute, coconut*) *fibers for water treatment applications*. carbon, 2006. **44**(12): p. 2569-2577.
- 125. Yavuz, R., et al., Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by H3PO4. Fuel Processing Technology, 2010. **91**(1): p. 80-87.
- 126. Ahmed Hared, I., et al., *Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. **79**(1–2): p. 101-105.
- 127. Arami-Niya, A., W.M.A.W. Daud, and F.S. Mjalli, *Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption*. Chemical Engineering Research and Design, 2011. 89(6): p. 657-664.
- 128. Moreno-Castilla, C., et al., *Chemical and physical activation of olive-mill waste water* to produce activated carbons. carbon, 2001. **39**(9): p. 1415-1420.
- 129. Jibril, B., et al., *Effects of H3PO4 and KOH in carbonization of lignocellulosic material*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008. **83**(2): p. 151-156.
- 130. Lua, A.C. and T. Yang, *Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell.* Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **274**(2): p. 594-601.
- 131. Xu, T. and X. Liu, *Peanut Shell Activated Carbon: Characterization, Surface Modification and Adsorption of Pb2+ from Aqueous Solution.* Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008. **16**(3): p. 401-406.
- 132. E. Gonzalez-Serrano, T., J.R.-M. Cordero, L., and J.J.R. Cotoruelo, *Removal of water pollutants with activated carbons preparedfrom H3PO4 activation of ligninfromkraft black liquors*. Water Research, 2003. **38** (2004): p. 3043-3050.
- 133. N. Spahis, et al., *Purification of water by activated carbon prepared from olive stones*. Desalination 2007. **222**(2008): p. 519-527.
- 134. McKay, G., *The adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using the activated carbon adsorption model to determine breakthrough curves.* The Chemical Engineering Journal, 1984. **28**(2): p. 95-104.
- 135. Khezami, L. and R. Capart, *Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies.* Journal of Hazardous Materials, 2005. **123**(1-3): p. 223-231.

- 136. C.K. Singh, et al., *Studies on the removal of Pb(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with sulphuric acid.* Journal of Hazardous Materials 2008. **152**: p. 221-128.
- 137. Foo, K.Y. and B.H. Hameed, *Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **175**(1-3): p. 1-11.
- 138. Carvalho, D., et al., *Treatment of Waters Containing the Thiocarbamate Herbicide Molinate through an Adsorption/Bio-Regeneration System using a Low-Cost Adsorbent*. Water Air and Soil Pollution. **207**(1-4): p. 289-298.
- 139. Chan, L.S., et al., *Separation of acid-dyes mixture by bamboo derived active carbon*. Separation and Purification Technology, 2009. **67**(2): p. 166-172.
- 140. Cuerda-Correa, E.M., et al., *Preparation of activated carbons previously treated with sulfuric acid: A study of their adsorption capacity in solution*. Applied Surface Science, 2006. **252**(17): p. 6042-6045.
- 141. Namasivayam, C. and D. Sangeetha, *Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl2 activated coir pith carbon.* Journal of Hazardous Materials, 2006. **135**(1–3): p. 449-452.
- 142. El-Hendawy, A.-N.A., An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb2+ cations. Applied Surface Science, 2009. **255**(6): p. 3723-3730.
- 143. Elizalde-González, M.P. and V. Hernández-Montoya, *Removal of acid orange 7 by guava seed carbon: A four parameter optimization study.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **168**(1): p. 515-522.
- 144. Pen-Mouratov, S., N. Shukurov, and Y. Steinberger, *Influence of industrial heavy metal pollution on soil free-living nematode population*. Environmental Pollution, 2008. **152**(1): p. 172-183.
- 145. Zhang, C., et al., Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods. Environmental Pollution, 2011. **159**(10): p. 3057-3070.
- 146. Al-Othman, Z.A., R. Ali, and M. Naushad, *Hexavalent chromium removal from* aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. Chemical Engineering Journal, 2012. **184**(0): p. 238-247.
- 147. Yi, Y., Z. Yang, and S. Zhang, *Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin.* Environmental Pollution, 2011. **159**(10): p. 2575-2585.
- 148. Ji, W., et al., *Heavy Metal Pollution of Soils in the Site of a Retired Paint and Ink Factory*. Energy Procedia, 2012. **16, Part A**(0): p. 21-26.
- 149. Mohan, D. and C.U. Pittman Jr, Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. Journal of Hazardous Materials, 2006. **137**(2): p. 762-811.
- 150. Z. Kowalshi, Treatment of chromic tannery wastes. J. Hazard. Mater, 1994. **39**: p. 137-144.
- 151. Lalvani, S.B., et al., *Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selective and novel carbon adsorbent*. Carbon, 1998. **36**: p. 1219-1226.
- 152. Bansal, M., D. Singh, and V.K. Garg, *A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **171**(1–3): p. 83-92.

- 153. Hong Zhang, et al., *Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies.* Journal of Hazardous Materials, 2010. **181** p. 801-808
- 154. Fang, Z., et al., *Removal of chromium in electroplating wastewater by nanoscale zerovalent metal with synergistic effect of reduction and immobilization.* Desalination, 2011. **280**(1–3): p. 224-231.
- 155. Klasson, K.T., et al., *Copper(II) adsorption by activated carbons from pecan shells: Effect of oxygen level during activation.* Industrial Crops and Products, 2009. **30**(1): p. 72-77.
- 156. Brown, P., et al., *Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution.* Advances in Environmental Research, 2000. **4**(1): p. 19-29.
- 157. Chuang, C.L., et al., *Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls*. Chemosphere, 2005. **61**(4): p. 478-483.
- 158. Duman, O. and E. Ayranci, Attachment of benzo-crown ethers onto activated carbon cloth to enhance the removal of chromium, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by adsorption. Journal of Hazardous Materials, 2010. **176**(1-3): p. 231-238.
- 159. Hong Zhang, et al., *Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies.* Journal of Hazardous Materials 2011. **181** p. 801-808.
- 160. Álvarez, P., C. Blanco, and M. Granda, *The adsorption of chromium (VI) from industrial wastewater by acid and base-activated lignocellulosic residues.* Journal of Hazardous Materials, 2007. **144**(1–2): p. 400-405.
- 161. Özçimen, D. and A. Ersoy-Meriçboyu, *Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **168**(2–3): p. 1118-1125.
- 162. Baccar, R., et al., Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. Journal of Hazardous Materials, 2009. **162**(2–3): p. 1522-1529.
- 163. Hu, Z., et al., *Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution*. Separation and Purification Technology, 2003. **31**(1): p. 13-18.
- 164. D. Mohan, K.P. Singh, and V.K. Singh, *Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth.* Ind. Eng. Chem. Res., 2005. **44**: p. 1027-1042.
- 165. D.C. Sharma and C.F. Forster, A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents, . Bioresour. Technol., 1994. 47 (3): p. 257-264.
- 166. S.K. Srivastava, R. Tyagi, and N. Pant, Adsorption of heavy melt ions on carbonaceous material developed from the waste slurry gener-ated in local fertilizer plants, . Water Res., 1989. 23 (9): p. 1161-1165.
- 167. S. Qian, et al., Studies of adsorption behavior of cross-linked chitosan for Cr(VI), Se(VI), . . J. Appl. Polym. Sci, 2000. 77 p. 3216-3219.
- 168. Z. Aksu and U. Ac ikel, A single-staged bioseparation process for simulta-neous removal of copper(II) and chromium(VI) by using C. vulgaris,. Process Biochem., (1999) **34** (6/7) p. 589-599.
- 169. S. Hasan, et al., Adsorption of chromium(VI) on chitosan-coated perlite, . Sep. Sci.Technol., 2003. 38 (15): p. 3775-3793.
- 170. Hernández-Montoya, V., et al., Role of the pericarp of Carya illinoinensis as biosorbent and as precursor of activated carbon for the removal of lead and acid blue

25 in aqueous solutions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011. **92**(1): p. 143-151.

- 171. Alagumuthu, G. and M. Rajan, *Equilibrium and kinetics of adsorption of fluoride onto zirconium impregnated cashew nut shell carbon*. Chemical Engineering Journal, 2010.
   158(3): p. 451-457.
- 172. Demirbas, A., Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. Journal of Hazardous Materials, 2009. **167**(1–3): p. 1-9.
- 173. Bello-Huitle, V. and P.R.-M. Atenco-Fernández, R., *Adsorption studies of methylene blue and phenol onto pecan and castile nutshells prepared by chemical activation.* . Revista Mexicana de Ingeniería Química, 2010. **9**(3): p. ISSN 1665-2738.
- 174. Dural, M.U., et al., *Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies.* Chemical Engineering Journal, 2011. **168**(1): p. 77-85.
- 175. Ahmad, A.A. and B.H. Hameed, *Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **175**(1–3): p. 298-303.
- 176. Blanco-Castro, J., P. Bonelli, and C.E.C. A.L., *Phosphoric acid activation of agricultural residues and bagasse from sugar cane: influence of the experimental conditions on adsorption characteristics of activated carbons.* Industrial Engineering Chemical Research, 2000. **39**(11): p. (September 2000), pp. (4166-4172), ISSN 0888-5885.
- 177. Gimba, C.E. and M. Turoti, Egwaikhide, P.A. & Akporhonor, E.E., Adsorption of indigo blue dye and some toxic metals byactivated carbons from coconut shells. Electronic Jorunal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry, 2009. 8(11): p. (1194-1201), ISSN 1579-4377.
- 178. Cabrita, I., et al., *Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues.* Chemical Engineering Journal, 2010. **163**(3): p. 249-255.
- 179. Global Activated Carbon Market Forecast and Opportunities, . 2017.
- 180. Wu, F.-C., R.-L. Tseng, and R.-S. Juang, *Preparation of highly microporous carbons* from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water. Separation and Purification Technology, 2005. **47**(1-2): p. 10-19.
- Rodríguez-Reinoso, F. and M. Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. carbon, 1992. 30(7): p. 1111-1118.
- 182. Wang, C., et al., A facile method for the preparation of titania-coated magnetic porous silica and its photocatalytic activity under UV or visible light. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010. 360(1–3): p. 184-189.
- Zhang, L., et al., Bi2WO6@carbon/Fe3O4 microspheres: Preparation, growth mechanism and application in water treatment. Journal of Hazardous Materials, 2009. 172(2-3): p. 1193-1197.
- 184. Eftaxias, A., et al., *Catalytic wet air oxidation of phenol over active carbon catalyst: Global kinetic modelling using simulated annealing.* Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **67**(1–2): p. 12-23.
- 185. Aktaş, Ö. and F. Çeçen, *Bioregeneration of activated carbon: A review*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2007. **59**(4): p. 257-272.
- 186. Ko, Y.G., et al., *Novel synthesis and characterization of activated carbon fiber and dye adsorption modeling*. carbon, 2002. **40**(14): p. 2661-2672.

- 187. López-Ramón, M.V., et al., *Removal of diuron and amitrole from water under static and dynamic conditions using activated carbons in form of fibers, cloth, and grains.* Water Research, 2007. **41**(13): p. 2865-2870.
- 188. LAFOREST, V., J. BOURGOIS, and R. HAUSLER, *Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides* Technique de l'ingénieur. **J3 965**.
- 189. Philippova, O., et al., Magnetic polymer beads: Recent trends and developments in synthetic design and applications. European Polymer Journal, 2011. **47**(4): p. 542-559.
- 190. Zhang, J., et al., *Magnetic mesoporous silica nanospheres as DNA/drug carrier*. Materials Letters, 2012. **67**(1): p. 379-382.
- 191. Wang, D.-W., et al., Synthesis and dye separation performance of ferromagnetic hierarchical porous carbon. carbon, 2008. **46**(12): p. 1593-1599.
- 192. Lee, J., et al., Simple synthesis of mesoporous carbon with magnetic nanoparticles embedded in carbon rods. carbon, 2005. **43**(12): p. 2536-2543.
- 193. Little, R.B., et al., On the dynamical ferromagnetic, quantum Hall, and relativistic effects on the carbon nanotubes nucleation and growth mechanism. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2008. **320**(3-4): p. 540-547.
- 194. Mohan, D., et al., *Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water*. Chemical Engineering Journal, 2011. **172**(2–3): p. 1111-1125.
- 195. Han, S., et al., Removal of p-nitrophenol from aqueous solution by magnetically modified activated carbon. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013. 341(0): p. 133-137.
- 196. Oliveira, L.C.A., et al., Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. carbon, 2002. **40**(12): p. 2177-2183.
- 197. Singh, K.P., et al., *Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(2–3): p. 1462-1473.
- 198. CYR, C., MODÉLISATION ET CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX MAGNÉTIQUES COMPOSITES DOUX UTILISÉS DANS LES MACHINES ÉLECTRIQUES 2007. Thèse de doctorat de l'université de lavale québec
- 199. Ozgur Ozay, et al., *Utilization of magnetic hydrogels in the separation of toxic metal ions from aqueous environments.* Desalination, 2010. **260**: p. 57-64.
- 200. YANG Mingshun, et al., *Effects of coal rank, Fe3O4 amounts and activation temperature on the preparation and characteristics of magnetic activated carbon.* Mining Science and Technology 2010. **20**: p. 0872-0876.
- 201. Fernández, M.P., et al., *Control of crystalline phases in magnetic Fe nanoparticles inserted inside a matrix of porous carbon.* Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2010. **322**(9–12): p. 1300-1303.
- 202. Zhai, Y., et al., Soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/nanoparticle nickel composites with a high surface area. carbon, 2011. **49**(2): p. 545-555.
- 203. Richardson, Y., *Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse : Génération in-situ de nanoparticules à base de nickel ou de fer au cours de l'étape de pyrolyse*. Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard, Lyon 1,Université Montpellier 2., 2010.
- 204. Da-Wei Wang, et al., Synthesis and dye separation performance of ferromagnetic hierarchical porous carbon. C arbon, 2008. 46: p. 1593-1599.
- 205. COLLARD, F.-X., Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse :Influence de métaux imprégnés sur les mécanismes de pyrolyse. Institut

International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE) Université de Technologie de Compiègne (UTC), 4 Octobre 2012.

- 206. Y. Mingshun, et al., *Effects of coal rank, Fe3O4 amounts and activation temperature on the preparation and characteristics of magnetic activated carbon.* Mining Science and Technology, 2010. **20**: p. 872-876.
- 207. L. Ai, et al., Activated carbon/CoFe2O4 composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water. Chemical Engineering Journal, 2010. **156**: p. 243-249.
- 208. V. Burau, Adaptation de la séparation cryogénique aux technologies de l'environnement: Application à l'épuration d'effluents liquides. Thèse de doctorat de l'I.N.P, Lorraine, Nancy, 1993.
- 209. G. Gillet, *Séparation magnétique haut gradient (SMHG) et haut champ'*. Techniques de l'ingénieur, Génie des procédés, 2004. **Vol papier n° JB3, J3222,** .
- 210. E. Nava, Modèle de piégeage de fines particules sous champ magnétique intense. Application a l'épuration de fluides. Thèse de doctorat de l'INPL de Loraine, Nancy,, 1996.

## CHAPITRE 2: MATERIEL ET METHODES

#### **CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES**

Ce chapitre a pour objectif de présenter les différentes méthodologies et techniques analytiques utilisées pour la réalisation de ce travail de recherche; à savoir:

- (i) la préparation et la caractérisation des matières premières,
- (ii) la préparation des charbons actifs et des charbons actifs ferromagnétiques,
- (iii) la caractérisation des propriétés d'adsorption des charbons actifs préparés,
- (iv) la caractérisation des propriétés magnétiques des charbons ferromagnétiques,
- (v) la séparation magnétique des charbons actifs ferromagnétiques,
- (vi) les tests de performances des charbons par adsorption liquide de polluants types chrome VI, diuron, et bleu de méthylène.

#### 2. 1 Préparation et caractérisation des matières premières

Pour préparer les charbons actifs, quatre matières premières (biomasse lignocellilosique) ont été sélectionnées. Comme justifié, dans l'introduction générale, il s'agit de coques d'arachide, de coques de jatropha, de bois de jatropha et de coques de noix de coco. Toutes ces biomasses sélectionnées sont originaires d'Afrique de l'Ouest et ont été collectées au Burkina Faso. Les échantillons de bois de jatropha et de coques de jatropha ont été recueillis au sein de l'entreprise Belwet Biocarburant tandis que les coques d'arachide et les coques de noix de coco. La Figure 16 présente des clichés des matières premières sélectionnées pour la fabrication des charbons actifs. Avant de caractériser les matières premières, celles-ci ont été broyées à l'aide d'un broyeur à couteau (RESTCH) en mettant une plaque perforée avec des trous de 4 mm de diamètre de 4 mm. Ces biomasses ont été tamisées et seules les fractions de diamètre compris entre 250 µm et 500 µm ont été retenues pour préparer des charbons actifs.



Figure 16: Les biomasses lignocellulosiques sélectionnées pour la fabrication des charbons actifs

Dans le but d'apporter des éléments pour mieux appréhender les phénomènes mis en jeux lors de la conversion thermochimique des biomasses, celles-ci ont été caractérisées. La caractérisation a été menée en terme (a) d'analyses immédiates et élémentaires, (b) de détermination de la composition des biomasses lignocellulosiques et (c) d'études ATG de la biomasse lignocellulosique. Ces différentes méthodes utilisées pour caractériser les biomasses sont présentées ci-dessous.

#### 2.1.1 Analyse immédiate et élémentaire

L'analyse immédiate d'une biomasse consiste à en déterminer les teneurs en humidité, cendres, matières volatiles et carbone fixe. L'analyse élémentaire consiste à déterminer les pourcentages des éléments suivants : carbone, oxygène, azote et hydrogène. Dans le cadre de notre travail, l'analyse immédiate a été effectuée en suivant les normes AFNOR XP CEN/TS 14775 (cendres), AFNOR XP CEN/TS 14774-3 (humidité) et XP CEN/TS 15148 (matières volatiles). L'analyse élémentaire (C, H et N) a été réalisée selon la norme XP CEN/TS 15104. Pour déterminer le pourcentage en oxygène (O), nous avons procédé par un simple calcul tel que celui équation (2.1).

#### 2.1.2 Analyse des constituants (cellulose, hémicellulose, lignine) de la biomasse

La détermination de la composition macromoléculaire en constituants des biomasses a été effectuée à partir du protocole décrit par Li et al. [36], avec quelques adaptations réalisées en prenant en compte des éléments spécifiés dans les normes Tappi T204 om-88 et T222 om-88. Les différentes étapes du protocole adopté sont décrites dans la thèse de François Xavier Collard[1].

#### 2.1.3 Etude par ATG de la pyrolyse de biomasse lignocellulosique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre, simultanément, la perte de masse d'un échantillon et la composition des gaz dégagés lorsqu'un échantillon est chauffé. L'analyse thermogravimétrique est réalisée avec un appareil Setsys Evolution 16 de marque Setaram équipé d'une microbalance électronique (balance à fléau), dont la portée permet de mesurer des pertes de masses pouvant atteindre au maximum 400 mg avec une incertitude de 0,4 µg. L'échantillon est suspendu à la microbalance de manière à être situé au niveau de la zone la plus chaude du four, dont la température est mesurée en permanence à l'aide d'un thermocouple. Le four est équipé d'un élément chauffant permettant une montée en température avec une vitesse de chauffe comprise entre 0 et 99,99 °C/min, jusqu'à une température maximale de 1600 °C. Pour assurer une atmosphère inerte, il est possible de faire le vide dans l'enceinte contenant l'échantillon, puis de faire circuler un gaz vecteur inerte avec un débit pouvant varier entre 4 et 200 ml/min. Les consignes de température qui ont été appliquées pour caractériser le comportement thermochimique des biomasses étudiées sont les suivantes:

- température de départ 100°C
- vitesse de chauffe 5°C/min
- température finale 700°C
- maintien en température 30 minutes

#### 2.1.4 Détermination de la teneur en fer dans la biomasse imprégnée

La détermination de la teneur en fer de la biomasse imprégnée sert à déterminer la teneur en fer insérée dans les deux biomasses imprégnées (coques d'arachide et bois de jatropha). L'échantillon est minéralisé par combustion et les cendres sont dissoutes dans une solution acide afin de doser l'élément en solution liquide par spectrométrie en milieu aqueux [2-3]. Pour cela, une prise d'échantillon d'environ 10 g de la biomasse imprégnée préalablement séchée à 105 °C dans une étuve ventilée, est minéralisée par combustion, en la plaçant une nuit dans un four à moufle préchauffé à 500 °C. Les cendres sont dissoutes dans un volume de 100 ml d'acide chlorhydrique (20 %), mélangés dans un bécher et placés sur une plaque chauffante, dont la température est fixée à 90 °C, jusqu'à dissolution complète du résidu. La solution obtenue est filtrée et son volume est complété à 0,05 L (V) dans une fiole jaugée, à l'aide d'eau distillée puis une dilution de 3/200 est effectuée, avant analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec un appareil A. Analyst 200 de marque Perkin Elmer. La longueur

d'onde de la lampe utilisée pour les dosages est 248 nm pour Fe. Une courbe d'étalonnage du fer est préalablement tracée à partir de solutions étalons de concentrations comprises entre 1 et 10 mg/L. La masse de fer ( $m_{Fe}$ ) présent dans la biomasse est donnée suivant l'équation 2.2.

$$m_{F_e} = \frac{C_M \cdot V^{\frac{200}{3}}}{1000} = \frac{2.C_M \cdot V}{30}$$
 (2.2)

A partir de cette formule (3) nous avons déduit la teneur en fer ( $T_M$ ) en utilisant la formule (2.3)

$$T_{\rm M}(\%) = \frac{m_{F_e}}{m_{\rm \acute{e}chantillon-m_{F_e}}} \times 100 \quad (2.3)$$

#### 2.2 Préparation des charbons actifs

Deux types de charbons ont été préparés dans cette étude. Pour les premiers, il s'agit des charbons actifs obtenus par activation chimique en utilisant les agents activants suivants (KOH et  $H_3PO_4$ ) et pour les seconds, c'est des charbons actifs ferromagnétiques obtenus par imprégnation avec des précurseurs de fer (nitrate de fer et chlorure de fer).

#### 2.2.1 Protocole de préparation des charbons actifs par activation avec KOH et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

La préparation des charbons actifs par activation avec KOH et  $H_3PO_4$  a été effectuée en deux étapes : a) une imprégnation de la biomasse, suivie b) d'une pyrolyse de la biomasse imprégnée.

#### a) Imprégnation de la biomasse

La biomasse tamisée entre 250  $\mu$ m et 500  $\mu$ m est imprégnée avec une solution d'agent activant de KOH ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à différentes concentrations, à raison de 10 g de biomasse pour 100 ml de solution. L'imprégnation est effectuée sous agitation magnétique pendant 24 h. Après filtration sur papier filtre wattman (N°1441 110 ; Ø 110mm) sur Büchner, la biomasse qui se présente sous forme de pate est séchée dans une étuve ventilée pendant une durée de 24h. Les concentrations des différentes solutions utilisées sont de 2% - 10% pour H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et 10% - 40% pour le KOH.

#### b) Pyrolyse de la biomasse imprégnée

Une fois séchée, une quantité de 15 à 18 grammes de biomasse imprégnée est placée dans un creuset en inox d'un diamètre interne de 4 mm et d'une hauteur de 15 mm muni de couvercle,

l'ensemble est placé dans un four à moufle programmable à haute température de modèle VECSTAR FURNACE à la température ambiante. Selon les essais et les charbons actifs préparés la température du four évolue de façon croissante depuis la température ambiante jusqu'à 400°C ou 700°C, avec des vitesses de chauffe de 2°C/min ou de 10°C/min, et un palier isotherme de 120 min en fin de pyrolyse. Après le palier de 120 min à la température finale de pyrolyse le creuset est sorti du four pour être déposé dans un dessiccateur pour refroidir pendant 30 min. Après refroidissement le charbon est lavé avec 500 ml d'eau distillée pour le débarrasser des impuretés puis séché à l'étuve. Dans le tableau 4 sont indiquées les conditions d'activation et de pyrolyse retenues pour préparer les différents charbons actifs [4-6].

#### 2.2.2 Protocole de préparation des charbons actifs ferromagnétiques

Les matières premières ayant servi à la préparation des charbons actifs ferromagnétiques sont des coques d'arachide et du bois de jatropha finement broyés pour obtenir une granulométrie inférieure à 0.5 mm. Les différentes étapes permettant la synthèse des CAF sont illustrées dans la figure 17 ci-dessous.



Figure 17 : Les différentes étapes de la réalisation des charbons ferromagnétiques

Les biomasses ont été imprégnées avec des solutions de sel de fer (FeCl<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O) et (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,9H<sub>2</sub>O) dans des concentrations et avec les ratios d'imprégnation sont indiquées dans le Tableau 13.

Précurseurs métalliques	FeCl <sub>3</sub> .	6H <sub>2</sub> O et Fe(	NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> (	C
Ratio d'imprégnation*	1:1	1:2	1:3	1:4
Concentration en sel de fer (%)	15	7	5	3

Tableau 13: Ratio d'imprégnation ou concentration en poids massique en sel de fer utilisé

\*Ratio d'imprégnation : quantité de précurseur métallique utilisé par rapport à la masse de matière première sèche.

Après imprégnation, les solutions sont filtrées et séchées à l'étuve à 105°C pendant 24 h. Les échantillons pyrolysés sont refroidis dans un dessiccateur, puis lavés et séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 h. La pyrolyse de la biomasse imprégnée est une décomposition thermique de celle-ci en absence de l'air. Il s'agit d'un processus complexe, exothermique à un certain stade mais aussi d'un phénomène général s'appliquant à de nombreuses matières premières. Pendant la pyrolyse de la biomasse imprégnée avec les précurseurs métalliques, il se forme des nanoparticules de fer intimement insérées dans la structure carbonée du charbon actif qui confère aux charbons des propriétés ferromagnétiques.

Dans le but d'optimiser la porosité des ferromagnétiques, nous avons procédé à une double imprégnation. Dans un premier temps, les biomasses sont imprégnées avec des solutions de  $H_3PO_4$  ou KOH dans les mêmes conditions mentionnées ci-dessus 2.1.1. Après, elles sont imprégnées avec une solution de chlorure de fer.

#### 2.2.3 Définition des paramètres de synthèse des charbons actifs par un plan d'expérience

Pour optimiser la synthèse des charbons actifs en terme de rendement de pyrolyse, de surface spécifique, d'indice d'iode et d'indice de bleu de méthylène, nous avons utilisé la méthodologie de la recherche expérimentale au travers un plan d'expérience. cette démarche permet une étude complète de l'influence de tous les facteurs sur les caractéristiques des charbons actifs, ceci par la recherche de modèle mathématique simple donnant une bonne représentation du phénomène étudié [7]. Elle permet aussi à partir d'un nombre d'essais limités, d'obtenir un maximum d'information sur les effets de ces facteurs.

Nous avons élaboré un plan d'expérience factoriel avec (sur la base d'une analyse bibliographique) un nombre de facteurs retenus égal à quatre à savoir la température de pyrolyse, la vitesse de chauffe, la concentration en agent activant et la nature de la biomasse (bois de jatropha, coques de jatropha, coques d'arachide et noix de coco) et chaque facteur prend deux niveaux sauf le facteur biomasse qui prend 4 niveaux. Le tableau 14 résume les caractéristiques du problème à traiter.

Tustouu III Domanie Experimental							
	Facteurs	Nbre Niveaux	Niveaux				
T 14	Vitage de charffe (°C/min)	2	2				
UI	vitesse de chauffe (*C/min)	2	10				
		_	400				
U2	Température (°C)	2	700				
			2 /10				
03	Concentration H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /KOH	2	10/40				
			Coques d'arachide				
U4	Biomasses		Noix de coco				
		4	Coques de jatropha				
			Bois de jatropha				

Tableau 14 : Domaine Expérimental

Les réponses choisies, le modèle postulé pour étudier les effets directs et effets d'interactions sur la qualité et la quantité de charbons actifs préparés sont définies respectivement dans les tableaux 15 et 16. Une matrice à 32 expériences a été réalisée pour chaque agent activant (KOH et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Le plan d'expérimentation correspondant est représenté dans le tableau 17. Le logiciel Nemrod a été utilisé pour effectuer les calculs et tracer les graphiques des effets et interactions entre les facteurs.

Т	ableau	15	:]	Réponses	expérimenta	les
---	--------	----	----	----------	-------------	-----

	Réponses	Unité
Y1	Rendement	%
Y2	I2	mg/g
Y3	BM	mg/g
Y4	S-BET	m <sup>2</sup> /g

Tableau 16 : Caracteristiques du probleme	
Objectif de l'étude	Quantification des effets (directs et d'interactions)
Nombre de variables	4
Nombre d'expériences	32 (pour chaque agent activant)
Nombre de coefficients	19
Nombre de réponses	4

1 1 **m** 11

Le modèle mathématique utilisé est présenté ci-dessous.

Y = Cste + A 1 \* (X1A) + B 1 \* (X2A) + C 1 \* (X3A) + D 1 \* (X4A) + D 2 \* (X4B) + D 3\* (X4C) + b1A2A \* (X1A\*X2A) + b1A3A \* (X1A\*X3A) + b2A3A \* (X2A\*X3A) + b2A3A \* (X2A\*Xb1A4A \* (X1A\*X4A) + b1A4B \* (X1A\*X4B) + b1A4C \* (X1A\*X4C) + b2A4A \*(X2A\*X4A) + b2A4B\*(X2A\*X4B) + b2A4C\*(X2A\*X4C) + b3A4A\*(X3A\*X4A))+ b3A4B \* (X3A\*X4B) + b3A4C \* (X3A\*X4C)

Avec X1 (la vitesse de chauffe), X2 (la température de pyrolyse), X3 (la concentration), X4 (les biomasses suivantes coques d'arachide, noix de coco, coques de jatropha et bois de jatropha), b1A2A (interaction entre vitesse de chauffe-température), b1A3A (interaction entre vitesse de chauffe-concentration), b2A3A (interaction entre température-concentration) etc.

N° Expérience	Vitesse de Chauffe (°C/mn)	Température (°C/mn)	Concentration (%)		Biomasses
			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	KOH	
1	2	400	2	10	Coques d'arachide
2	10	400	2	10	Coques d'arachide
3	2	700	2	10	Coques d'arachide
4	10	700	2	10	Coques d'arachide
5	2	400	10	40	Coques d'arachide
6	10	400	10	40	Coques d'arachide
7	2	700	10	40	Coques d'arachide
8	10	700	10	40	Coques d'arachide
9	2	400	2	10	Noix de coco
10	10	400	2	10	Noix de coco
11	2	700	2	10	Noix de coco
12	10	700	2	10	Noix de coco
13	2	400	10	40	Noix de coco
14	10	400	10	40	Noix de coco
15	2	700	10	40	Noix de coco
16	10	700	10	40	Noix de coco
17	2	400	2	10	Coques de jatropha
18	10	400	2	10	Coques de jatropha
19	2	700	2	10	Coques de jatropha
20	10	700	2	10	Coques de jatropha
21	2	400	10	40	Coques de jatropha
22	10	400	10	40	Coques de jatropha
23	2	700	10	40	Coques de jatropha
24	10	700	10	40	Coques de jatropha
25	2	400	2	10	Bois de jatropha
26	10	400	2	10	Bois de jatropha
27	2	700	2	10	Bois de jatropha
28	10	700	2	10	Bois de jatropha
29	2	400	10	40	Bois de jatropha
30	10	400	10	40	Bois de jatropha
31	2	700	10	40	Bois de jatropha
32	10	700	10	40	Bois de jatropha

Tableau 17: Plan d'expérience pour la préparation des charbons actifs

Dans le cas de l'élaboration des charbons actifs ferromagnétique, un plan d'expérience factoriel à deux facteurs (température de pyrolyse et ratio d'imprégnation ou concentration) a été choisi. Ce plan factoriel est simple à mettre en œuvre et permet de représenter les effets des facteurs et leurs interactions sur les résultats (surface spécifique et pourcentage massique de CAF retenu par l'aimant). L'équation (2.4) mathématique du modèle est la suivante :

$$\mathbf{y} = \mathbf{a_0} + \mathbf{a_1}\mathbf{x_1} + \mathbf{a_2}\mathbf{x_2} + \mathbf{a_{12}}\mathbf{x_1}\mathbf{x_2} \quad (2.4)$$

(forme polynômiale); ( $x_1$ : Température,  $x_2$ = concentration).

 $\mathbf{Y} = \mathbf{X}\mathbf{A}$  (Forme matricielle : Y matrice des réponses, X matrice du calcul des effets, A matrice des effets)

La transformation de la matrice d'expériences en plan d'expérimentation (Tableau 18) permet de décrire les expériences à réaliser.

	Matrice d'	Plan d'expérimentation		
Essai	T (°C)	Composition	T (°C)	Composition
N°1	-1	-1	400	1:4
N°2	-1	1	400	1:1
N°3	1	-1	700	1:4
N°4	1	1	700	1:1

Tableau 18: Correspondance entre tableau d'expérimentation et plan d'expériences.

Nous en déduisons la matrice du modèle et sa transposée dans le Tableau 19:

**Tableau 19 :** Plans d'expériences, matrice A et la matrice A<sup>t</sup> (transposée de la matrice A).

					Matrice A				Matri	ice A <sup>t</sup>		
1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	1
2	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1
3	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1
4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	1

Les coefficients sont déterminés par la relation :  $\mathbf{A} = \mathbf{X}^t \mathbf{Y}$ 

Pour avoir une vue d'ensemble de l'impact des facteurs (température de pyrolyse et ratio d'imprégnation) sur les résultats (surface spécifique, taux de capture), des courbes de réponses sont tracées dans les domaines étudiés (voir Figure 3). Cette représentation, qui est réalisée grâce au polynôme du modèle mathématique en fonction des puissances des facteurs, est le lieu de l'ensemble des réponses aux points du domaine d'étude. L'avantage de cette méthode est de localiser rapidement les zones optimales de la réponse tout en déterminant la condition optimale de préparation.



Figure 18: Plan d'expérience et domaine expérimental

Nous avons à faire à un plan d'expérience factoriel à deux niveaux (haut et bas). Chacun des deux facteurs (température et ratio d'imprégnation ou concentration) prend deux niveaux comme indiqués dans la figure 18.

#### 2.3 Caractérisation des charbons actifs

Les charbons ont été caractérisés en termes de rendement de pyrolyse, d'indice d'iode, d'indice de bleu de méthylène, de texture poreuse (surface spécifique, volume des pores, diamètre des pores, isotherme d'adsorption). Pour avoir une idée sur la nature chimique de la surface du charbon, nous avons effectué une analyse de pH au point de charge nulle et une analyse de spectroscopie infrarouge. Une analyse par diffraction aux rayons x a été effectuée sur les charbons actifs ferromagnétiques.

#### 2.3.1 Détermination du rendement de pyrolyse

Le rendement est une caractéristique quantitative importante pour les charbons actifs. Elle traduit la perte de masse de la biomasse pendant sa pyrolyse. L'expression du rendement massique est donnée par la formule suivante :

rendement(%) = 
$$\frac{\text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100$$
 (2.5)

#### 2.3.2 Détermination de l'indice d'iode

Dans le but de déterminer les propriétés d'adsorption des charbons actifs pour adsorber en phase liquide les petites molécules, nous avons effectué le test de l'indice d'iode. L'indice d'iode (en mg/g) est la quantité en milligramme d'iode adsorbée par gramme de charbon dans une solution aqueuse dont la normalité en iode est 0,02 N [8]. Il caractérise les zones accessibles à toute particule de taille supérieure ou égale à celle de la molécule d'iode, en particulier les micropores accessibles aux petites particules. Les échantillons de charbons actifs ont été caractérisés par la mesure de leur indice d'iode (mg /g) suivant la norme AWWA B 600 – 78. Dans un bêcher de 100 ml, une masse environ m = 0,2 g de charbon préalablement sechée à 110°C pendant 24 h. Nous avons ajouté à la pipette 20 ml de la solution d'iode à 0,02 N et le mélange est agité pendant 20 à 30 min avant de filtrer le mélange sur papier filtre sans cendre. Un volume de 10 ml du filtrat est prélevé et mis dans un erlenmeyer. A partir de la burette, une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N est ajoutée petit à petit dans l'erlenmeyer contenant le filtrat jusqu'à la décoloration totale de la solution. L'indice d'iode est donné par la formule suivante.

Indice d'iode(mg/g) = 
$$\frac{25.4 \times (20 - V_n)}{m_{CA}}$$
 (2.6)

Avec  $m_{CA}(g)$  la masse de charbon actif et  $V_n(ml)$  le volume de thiosulfate de sodium à l'équivalence.

#### 2.3.3 Détermination de l'indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (mg/g) est un indicateur de la capacité du charbon actif à adsorber les moyennes et grandes molécules organiques. Ce colorant est considéré comme un indicateur de mésoporosité et l'étude de son adsorption sur un support poreux traduit la capacité de ce matériau à adsorber les molécules de poids moléculaire moyen [9-10].

Les tests d'adsorption de bleu de méthylène ont été réalisés en utilisant le protocole de Benadjemia et al [8][11]. La poudre de charbon a été séchée à l'étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse. Une masse de 300 mg de charbon actif a été mélangée avec 100 ml prêt de 1000 mg/l solution de bleu de méthylène. Après agitation pendant 4 h, la suspension a été filtrée et la concentration résiduelle de bleu de méthylène a été mesurée à 650 nm, en utilisant un spectrophotomètre UV (Fisher Bioblock Scientific 1100RS). La quantité de bleu de méthylène adsorbée est déterminée par la formule suivante :

Indice de BM(mg/g) = 
$$\frac{(C_i - C_f) \times V}{m_{CA}}$$
 (2.7)

Avec  $C_i$  et  $C_f$  sont respectivement les concentrations de BM initiale et finale, V est le volume de la solution et m<sub>CA</sub> est la masse de l'échantillon de CA introduite pour le mélange.

#### 2.3.4 Détermination de la texture poreuse des charbons

La surface spécifique ou surface BET (en m<sup>2</sup>/g) est la surface totale (accessible à la molécule d'azote) par unité de masse de charbon. Elle est généralement obtenue par la méthode BET qui est basée sur la capacité d'adsorption (en phase vapeur) d'azote liquide à 77 K (-196°C). L'appareil utilisé pour notre étude est l'ASAP 2020, Micromeritics (voir figure 19). La surface spécifique BET des charbons actifs a été évaluée dans le domaine de pression relative comprise entre 0,01 et 0,1. Le volume poreux total a été estimé comme le volume liquide d'azote adsorbé à une pression relative de 0,99. La distribution de la taille des pores des charbons actifs a été déterminée en utilisant le modèle de Dubinin-Astakhov [12].



**Figure 19:** Photographie de l'analyseur de la porosité et de la surface spécifique modèle ASAP 2020 Micromeritics (1 : Porte-échantillon (poste de dégazage et poches thermiques ; 2 : piège à gaz (lors du dégazage) ; 3 : porte-échantillon (poste analyse) ; 4 : vase Dewar (contenant de l'azote liquide

Le test est effectué sur un lit d'environ 0,1 g de particules de charbon à pression atmosphérique. Le corps adsorbé (adsorbat) est de l'azote mis en mélange avec de l'hélium (gaz vecteur). Le lit de charbon contenu dans une ampoule en verre a subi auparavant un dégazage à température moyenne de (300 - 350°C) pendant 4 à 5h sous pression réduite de 2mbar. Le dégazage permet de débarrasser le solide des impuretés qui occuperaient les pores (1, 2).



Figure 20 : Etape de d'gazage (a) et étape de remplissage des pores (b)

Le principe de la mesure consiste à remplir le vide interne du lit avec de l'azote liquide provenant du mélange gazeux azote-hélium et à mesurer la composition finale de ce mélange. On procède en pratique par immersion du lit fluidisé (sous flux du mélange azote/hélium) dans de l'azote liquide, afin de provoquer la condensation, à 77° K, de l'azote contenu dans le mélange. Pendant l'étape d'analyse, le charbon actif est placé dans une ampoule porte-échantillon (3) immergée dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide (4) (à 77 K). Un courant d'azote sous différentes pressions circule alors à l'intérieur de l'ampoule et s'adsorbe sur le charbon actif, permettant ainsi de tracer l'isotherme d'adsorption. A partir de cet isotherme, le logiciel couplé à l'analyseur de surface ASAP 2020 permet d'accéder à la surface spécifique (calculée par la méthode BET), aux volumes poreux et aux distributions de la taille des pores.

#### 2.3.5 Classification des isothermes d'adsorption physique

Dans le but de déterminer la nature de la texture poreuse (microporeux, mésoporeux ou non poreux) des charbons actifs, nous avons effectué l'analyse des isothermes d'adsorptiondésorption d'azote. Cette analyse a été effectuée à l'aide de l'ASAP 2020. L'appareil est couplé avec un ordinateur muni de logiciel de traitement de donné qui donne les courbes d'isothermes. L'allure des isothermes d'adsorption physique est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. Brunauer, Deming, et Teller ont proposé une classification des isothermes selon cinq types très distincts, la classification BDDT. Plus récemment, une sixième isotherme est venue s'ajouter à la classification de BDDT. Les six isothermes sont représentées sur la figure 21 ci-dessous.



Figure 21 : Classification des isothermes d'adsorption- désorption des adsorbants en phase gazeuse[13]

L'isotherme d'adsorption du type I est obtenu avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est faible. L'isotherme d'adsorption de type II est obtenu avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Cet isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. L'isotherme d'adsorption du type IV est obtenu avec des adsorbants mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible, on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. Les isothermes d'adsorption de type III et V sont beaucoup plus rares. Le changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe. Un isotherme d'adsorption de type VI est observé dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

#### 2.3.6 Détermination du pH de point de charge nulle et des groupements fonctionnels

Le pH de point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ) est défini comme le pH pour lequel la charge électrique globale de l'adsorbant est nulle, bien que des charges positives et négatives soient toujours présentes. La méthode utilisée est inspirée des travaux de Lopez-Ramon et al [14]. Cinq solutions à 0,1 mol.1<sup>-1</sup> de NaCl et de pH compris entre 2 et 10 (ajustées par ajout de NaOH ou HCl et contrôle par un pH-mètre (Metler Toledo MP220)) sont d'abord préparées. Une masse de 0,1 g de CA est mis en contact avec 20 ml de chacune de ces solutions. Les

solutions sont maintenues en agitation pendant 48 h jusqu'à la stabilisation du pH de la solution finale. Chaque échantillon est ensuite filtré à l'aide d'une seringue munie d'un filtre nylon a 0,2 µm et une nouvelle mesure du pH est effectuée à l'aide d'un pH mètre. Le point de charge nulle est déterminé à partir de l'intersection de la courbe du pH de la solution finale (titration de la suspension de charbon) d'une part et celle de la courbe du pH de la solution initiale du correspondant (liquide issu de l'agitation du charbon).

La spectroscopie infrarouge a été utilisée aussi pour déterminée les groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs. Ces analyses ont été effectuées à l'institut Européen des Membranes à Montpellier par Martin DROBEK.

#### 2.4 Caractérisation des propriétés magnétiques des CAF

#### 2.4.1 Séparation magnétique des CAF en milieu sec à l'aide d'un aimant permanent

La séparation magnétique est un procédé physique complexe basé sur les phénomènes et propriétés magnétiques des substances. Elle permet de séparer des particules magnétiques grâce aux forces magnétiques et mécaniques développées par un séparateur magnétique qui produit dans la matrice d'extraction une distribution de champ agissant sélectivement sur les particules réagissant à l'aimantation. En d'autres termes, la séparation magnétique est un procédé qui utilise la force engendrée par un système magnétique pour séparer des particules de propriétés magnétiques différentes. Puisque le LBEB ne dispose pas d'équipements adéquats nécessaires pour mesurer quantitativement de l'aimantation des différents charbons actifs magnétiques, il a fallu dans un premier temps mettre en place une méthode simple et efficace permettant de mettre en évidence la séparation magnétique des CAF en utilisant un aimant permanent. Pour calculer le taux de capture, soit la quantité de CAF captée par l'aimant par rapport à la masse de CAF injectée (voir équation 8), nous avons employé un aimant de forme torique dont une seule face a été exploitée et une balance de précision qui a permis de déterminer les masses après expérimentation. Pour ce faire il faut introduire dans un bécher 1g de CAF, puis appliquer un aimant directement au contact du charbon, le déplacer sur toute la surface intérieure du bécher. Retirer l'aimant avec le charbon qui y a été retenu, peser le bécher contenant le reste de charbon. Le taux de capture correspond à la masse de CA captée par l'aimant par rapport à la masse de CA initialement injectée (cette grandeur constitue un indicateur qualitatif de l'aimantation des CAF).

$$T_a = \frac{m_0 - m_1}{m_0} * 100 \ (2.8)$$

Ou mo est la masse du prélèvement de CAF et m1 est la masse après le retrait de l'aimant.

#### 2.4.2 Séparation magnétique des CAF en solution aqueuse à l'aide d'un électro-aimant

Dans un second temps des tests de séparation magnétique en solution aqueuse ont été réalisés à l'Institut Européen des Membranes en France (Montpellier) à l'aide d'un électro-aimant. Le dispositif utilisé, présenté Figure 7, est équipé d'un électro-aimant muni de deux pôles dont la distance peut être réglée à l'aide d'une vis sans fin, d'un générateur de tension continue, d'un support en bois sur lequel est placé une cuve en plastique contenant le mélange à étudier (eau plus charbon actif ferromagnétique) (voir Figure 22).



Figure 22 : Dispositif expérimental pour réaliser la séparation magnétique des charbons actifs ferromagnétiques en phase liquide

Dans un premier temps un screening a été fait pour identifier les échantillons ayant une bonne capacité à se séparer en phase aqueuse à l'aide du séparateur magnétique. Dans un deuxième temps, nous avons sélectionné les meilleurs candidats et appliquer une méthode permettant d'évaluer le pourcentage de particules retenues par les pôles de l'électro-aimant.

#### • Tests en screening :

Une quantité de 100 mg de charbon actif est placée dans un pilulier en verre (voir figure 23.b). Puis 25 ml d'eau distillée est transféré dans chacun des piluliers contenant les échantillons de charbon voir Figure 23.a. Les échantillons sont mélangés et puis laissés au

repos pendent 2h de temps au centre du dispositif expérimental (sur le support en bois figure 23). L'intensité du champ magnétique généré par l'électro-aimant et appliqué sur l'échantillon varie de 44mT à 310mT en fonction de la distance qui sépare les pôles de l'électro-aimant et de l'échantillon.



**Figure 23:** Dispositif expérimental de séparation magnétique des charbons en milieu aqueux a : pilulier rempli de CAF en solution , b : pilulier placé sur le support en bois entre le deux pole de l'électro-aimant

## • Méthode permettant d'évaluer le pourcentage de particules retenues par les pôles de l'électro-aimant :

Le principe de cette méthode consiste à séparer les particules ayant des propriétés magnétiques contenues dans un milieu aqueux par application de divers champs magnétiques. Le mode opératoire est le suivant: 50 mg de charbon sont placés dans des boites de forme rectangulaire ou circulaire. Puis 10 ml d'eau distillée plus 10 gouttes d'eau savonneuse sont ajoutés dans chacune des boites contenant les échantillons de charbon. Les échantillons sont mélangés puis laissés au repos une nuit. Ensuite ils sont placés sur un support où règne un champ magnétique variable. Pour quantifier le taux de capture c'est-à-dire le nombre de particules retenues par les pôles de l'électro-aimant, nous avons essayé à l'aide d'une pipette d'aspirer les particules non retenues mais cette méthode n'a pas fonctionné. Nous avons aussi utilisé le logiciel image J afin de dénombrer le nombre de particules ou la surface noire par rapport à la blanche. Cependant cette méthode n'est pas très fiable puisque certaines particules peuvent se superposer (sous formes de couches). Nous, nous sommes limités à ces mesures pour évaluer le pourcentage de particules retenues par les pôles de l'électro-aimant. Nous avons pris des photos et de vidéos pour observer l'attraction des charbons par les pôles de l'aimant.



Figure 24: boites circulaires ou rectangulaires contenant les charbons dans une phase aqueuse

#### 2.4.3 Analyse des propriétés magnétiques des CAF par diffraction aux rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour détecter la présence de phase cristalline du métal dans les charbons actifs ferromagnétiques obtenus par pyrolyse des biomasses imprégnées de métaux. L'analyse par DRX de la biomasse imprégnée fournit un diffractogramme composé de plusieurs pics, caractéristiques de la présence de phases cristallines au sein de l'échantillon. Le taux de cristallinité de l'échantillon peut être déterminé à partir de méthodes simples, basées sur des rapports d'intensité en des points spécifiques, ou par des méthodes plus complexes, prenant en compte toute la zone du diffractogramme où la phase cristalline diffuse. Les échantillons sont préalablement broyés pour obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 200 µm, puis séchés pendant 1 h à l'étuve à 105 °C. Les diffractogrammes sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Philips X'Pert en mode réflexion symétrique (géométrie Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$ ), à partir de la radiation K $\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 0,154$  nm) sous une tension de 40 kV et avec une intensité de 20 mA. Les données sont collectées dans la gamme d'angle de 2θ comprise entre 5 et 60°C, avec un pas de mesure de 0,033 et un temps de mesure de 30s par angle. A partir du diffractogramme obtenu les phases magnétiques qui sont présentes dans la matrice carbonée des charbons actifs préparés à partir du bois de jatropha et des coques d'arachide sont déterminées en s'appuyant sur les travaux de Xiaohong Sun et al[15].

## 2.4.3 Analyse des propriétés magnétiques des charbons actifs ferromagnétiques à l'aide du SQUID

Le SQUID (Super Conducting Quantum Interference Device) a été utilisé pour déterminer la susceptibilité de certains charbons ferromagnétiques. Le principe du magnétomètre à SQUID est le suivant : un anneau supraconducteur de faible inductance est monté en série avec une jonction Josephson. Il est d'une part fortement couplé à la bobine d'entrée du détecteur, ellemême liée en série à deux bobines captrices, d'autre part faiblement couplé à une bobine appartenant à un circuit oscillant. Le principe de la mesure est le suivant : le circuit oscillant induit un courant alternatif dans l'anneau supraconducteur, de sorte que le signal de sortie soit optimum. Le déplacement d'un échantillon d'aimantation M dans les bobines de mesure y induit une variation de flux :  $H\Phi = kM$ . Il en résulte une variation de flux dans l'anneau. Celui-ci est contré par l'apparition d'un courant écran visant à maintenir constant le flux emprisonne (loi de Lenz). Ce courant augmente jusqu'à atteindre la valeur du courant critique pour laquelle une transition a lieu : l'anneau cesse alors d'être supraconducteur et son flux varie d'un quantum de flux. Juste après la transition, la jonction redevient supraconductrice. Un nouveau courant écran se rétablit donc dans l'anneau et ce processus se reproduit tant que ce courant est supérieur à la valeur critique. Chaque transition se traduit par une variation du niveau d'oscillation du circuit extérieur, puisqu'à l'état résistif seul, un courant de fréquence h traverse la jonction Josephson (effet Josephson alternatif). Par conséquent, le nombre d'impulsions enregistrées est égal au nombre de quanta de flux détectés. Il est directement proportionnel au flux envoyé par l'échantillon, donc à son aimantation. L'extrême sensibilité du magnétomètre est due à l'utilisation du détecteur SQUID pour mesurer le courant induit. Il permet ainsi de mesurer des variations de moment de l'ordre de 10<sup>-8</sup> u.e.m. Une bobine supraconductrice extérieure permet d'appliquer à l'échantillon un champ magnétique variant de -5 à 5 Tesla. Elle est refroidie par un bain d'hélium liquide contenu dans un cryostat à deux enveloppes. Un vide inférieur à 10<sup>-4</sup> Pa entre les deux enveloppes permet d'isoler thermiquement le bain d'hélium. Les caractéristiques du cryostat et la régulation en température permettent d'explorer un domaine de température allant de 1.5 K à 400 K. Les échantillons sont placés au centre d'une paille fine en plastique magnétiquement neutre. L'échantillon se déplace selon l'axe des bobines. Il est important, avant toute mesure, d'ajuster sa position verticale de façon à le centrer sur l'altitude moyenne des bobines de mesure. Un sas permet de changer d'échantillon sans avoir à ramener le cryostat à la température ambiante.

#### 2.5 Tests d'adsorption sur charbons actifs en solution aqueuse

Les capacités d'adsorption des charbons actifs sont testées sur les trois polluants avec différents pH de la solution.

#### 2.5.1 Tests d'adsorption du chrome VI par les charbons actifs

Des solutions de chrome VI de concentration allant de 30 à 100 mg/l ont été préparées par dissolution de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) dans 1000 ml d'eau distillée. Des masses de charbon actif comprises entre 30 et 100 mg sont ajoutées dans des erlenmeyers contenant 50 ml des solutions de chrome VI de concentrations comprises entre 30 à 100 mg/l. Avant chaque test le pH initial des solutions est ajusté avec de l'acide chlorhydrique HCl (1 M) ou de l'hydroxyde de sodium NaOH (1 M). Pour chaque charbon actif les tests ont été menés aux pH 2, 3, 5, 7, 8, 9 et 10. Les erlenmeyers sont placés dans une étuve dont la température est contrôlée et l'ensemble est agité à l'aide d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté. Après un temps de contact de 6 h, le mélange est filtré avec du papier filtre wattman (N° 1441 110 Ø 110mm). La concentration résiduelle de chrome dans le filtrat est mesurée par un spectrophotomètre d'absorption à flamme (Perkin Elmer, A. Analyst 200). Toutes les expériences ont été reproduites 3 fois enfin de s'assurer de la reproductibilité des résultats. Seules les valeurs moyennes sont rapportées dans le présent document. Le maximum d'écart type observé est inférieur à 5%. La capacité d'adsorption (mg/g) et le taux d'adsorption (%) sont calculés à partir des équations 2.9 et 2.10 ci-dessous:

$$Q_{e} = \frac{(C_{i} - C_{e}) \times V}{m_{CA}}$$
(2.9)  

$$T(\%) = \frac{(C_{i} - C_{e}) \times 100}{C_{i}}$$
(2.10)

Où Ci et Ce sont respectivement les concentrations initiales et à l'équilibre exprimées en mg/l, V (ml) étant le volume de la solution et  $m_{CA}$  (mg) est la masse de l'échantillon de CA introduite pour le mélange.

#### 2.5.2 Tests d'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs

Une solution de bleu de méthylène de concentration égale à 25 mg/l a été préparée par dissolution du 25 mg de bleu de méthylène (solide divisé de formule brute CisHigNsS) dans 1000 ml d'eau distillée. Des masses de charbon actif comprises entre 20 et 100 mg sont ajoutées dans des erlenmeyers contenant 100 ml des solutions de bleu de méthylène de concentration égale à 25 mg/l. Avant chaque test le pH initial des solutions est ajusté avec de l'acide chlorhydrique HCl (1 M) ou de l'hydroxyde de sodium NaOH (1 M). Pour chaque charbon actif les tests ont été menés aux pH 2, 5, 7, 9 et 10. Les erlenmeyers sont placés dans une

étuve dont la température est contrôlée et l'ensemble est agité à l'aide d'un agitateur magnétique et d'un barreau aimanté (voir figure 25). Après un temps de contact de 4 h, le mélange est filtré avec du papier filtre wattman (N° 1441 110 Ø 110mm). La concentration résiduelle de chrome dans le filtrat est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Fisher.Bioblock Scientific 1100RS Spectrophotometer) à la longueur d'onde maximale de 650 nm correspondante au bleu de méthylène. La capacité d'adsorption (mg/g) et le taux d'adsorption (%) de bleu de méthylène sont calculés à partir des équations 2.9 et 2.10.



Figure 25 : photos du spectrophotomètre UV-visible et l'agitateur magnétique utilisés

#### 2.5.3 Tests d'adsorption du diuron par les charbons actifs

Une solution mère de diuron de 40 mgl<sup>-1</sup> a été préparée en dissolvant une masse de 40 mg de diuron dans 1000 ml d'eau distillée en présence quelques gouttes de méthanol ; car le diuron n'est soluble dans l'eau que pour des concentrations comprises entre 22 et 42 mgl<sup>-1</sup> à 20°C. Après des dilutions ont été effectuées afin d'obtenir des solutions filles de concentrations 10, 20, 30 et 40 mg/l. Des masses de charbon 30, 50, 100, 150 et 200 mg sont ajoutées dans des erlenmeyers contenant 100 ml des solutions de diuron de concentrations comprises entre 10 à 40 mg/l. Avant chaque test le pH initial des solutions est ajusté avec de l'acide chlorhydrique HCl (1M) ou de l'hydroxyde de sodium NaOH (1 M). Pour chaque charbon actif les tests ont été menés aux pH 2, 3, 5, 7, 8, et 11. Toutes les manipulations ont été effectuées dans un incubateur de marque Stuart S1500 à température ambiante car la plupart des études [16] se sont faites pour des températures variant de 20 à 25°C . Le taux d'adsorption (%) de diuron est calculé à partir de l'équation 10.

#### 2.5.4 Modèles d'adsorption à l'équilibre

Les modèles de Freundlich [17] et de Langmuir [18], classiquement utilisés pour modéliser les isothermes d'adsorption d'un polluant sur un support et pour déterminer les capacités maximales d'adsorption [19-20], ont été utilisés dans cette étude pour déterminer les capacités d'adsorption maximales des charbons. Le modèle de Freundlich est une équation empirique basée sur la distribution des solutés entre la surface de l'adsorbant et la phase liquide à l'équilibre en considérant que l'adsorption a lieu sur des surfaces hétérogènes. Ce modèle prévoit la formation de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface dont les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. L'expression de ce modèle est donnée par l'équation (2,11) :

$$\mathbf{Q}_{\mathbf{e}} = \mathbf{K} \times \mathbf{C}_{\mathbf{e}}^{\frac{1}{n}} \qquad (2.11)$$

Avec  $Q_e$  est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),  $C_e$  est la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l), *K* et n sont des constantes empiriques à déterminer (sans dimension).

Le modèle de Langmuir repose sur des interactions chimiques ou physiques entre les molécules de solutés et les sites vacants de l'adsorbant en considérant une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques. Ce modèle peut être exprimé selon l'équation (2.12) suivante :

$$Q_e = \frac{C_e \times Q_m \times b}{1 + b \times C_e}$$
(2.12)

Avec Qe la quantité d'ions métalliques adsorbés par unité de masse d'adsorbant (mg.g<sup>-1</sup>), C<sub>e</sub> la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l), Q<sub>m</sub> la capacité maximale d'adsorption (mg.g<sup>-1</sup>) et b est la constante d'équilibre d'adsorption pour le couple soluté-charbon (l/mg).

Selon Sandhya Babel et al [21] les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un facteur de séparation constant sans dimension  $R_L$  défini par l'équation 2.13.

$$R_L = \frac{1}{1+b \times C_i} \tag{2.13}$$

Avec b qui correspond à la constante de Langmuir et C<sub>i</sub> la concentration initiale de la solution d'ions métalliques. La valeur de  $R_L$  indique le type d'isotherme de Langmuir.

L'isotherme est irréversible ( $R_L=0$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ), défavorable ( $R_L>1$ ).

Tous les résultats expérimentaux des tests d'absorption représentés sont obtenus à partir d'au moins trois essais et la valeur moyenne a été prise.

#### 2.6 Références bibliographiques du chapitre 2

- 1. Collard, F.-X., *Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse :Influence de métaux imprégnés sur les mécanismes de pyrolyse.* Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE) Université de Technologie de Compiègne (UTC), 4 Octobre 2012.
- 2. Pinta, M., Méthodes de référence pour la détermination des éléments minéraux dans les végétaux. Oléagineux. 1973(2: p.): p. 87-92.
- 3. Corporation., P.E., Analytical methods for atomic absorption spectroscopy. 1996: U.S.A. 42. Kim, U.-J., S.H. Eom, and M. Wada, Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. Polymer Degradation and Stability, . 2010. 95(5): : p. 778-781.
- 4. Rockstraw, Y.G.D.A., *Physiochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation.* biosource technology, 2007. 98: p. 1513-1521.
- 5. Diao, Y., et al, *Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum.* Bioresource Technology, 2002. 81(1): p. 45-52.
- 6. Patnukao, P et al, Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation. Bioresource Technology, 2008. 99(17): p. 8540-8543.
- 7. Goupy, J., La méthode des plans d'expériences:optimisation du choix des essais et de l'interprétation des résultats. Ed, Dumod, Paris, 1996.
- 8. AWWA, AWWA standard of powder activated carbon 1991. AWWA B600-90.
- 9. B. Bestani, et al., *Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant.* Bioresource Technology, 2008. 99: p. 8441–8444.
- 10. Rafatullah, M., et al., *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review.* Journal of Hazardous Materials, 2010. 177(1-3): p. 70-80.
- 11. Benadjemia, M., et al., *Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves.* Fuel Processing Technology, 2011. 92(6): p. 1203-1212.
- 12. Gil, A. and P. Grange, *Application of the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov* equations in the characterization of microporous solids. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996. 113(1–2): p. 39-50.
- 13. Rouquerol, F., et al., *Techniques de l'ingénieur*. 2003: p. 1050.
- 14. Lopez-Ramon, M.V., et al., On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon, 1999. 37(8): p. 1215-1221.
- 15. Xiaohong Sun, et al., Size-Controlled Synthesis of Magnetite (Fe3O4) Nanoparticles Coated with Glucose and Gluconic Acid from a Single Fe(III) Precursor by a Sucrose Bifunctional Hydrothermal Method. J. Phys. Chem. C, 2009. 113: p. 16002-16008.
- 16. López-ramón, M.V., et al., *Removal of diuron and amitrole from water under static and dynamic conditions using activated carbons in form of fibers, cloth, and grains.* Water Research., 2007. Vol. 41, n° 13, pp.: p. 2865-2870.
- 17. Freundlich, H., Colloid and capillary chemistry, Dutton and Co. (Ed.), New York., 1928.
- 18. Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinium,*. J. Am. Chem. Soc. 40,, 1919.
- 19. Lafrance, P., et al., *Representation graphique d'une nouvelle forme linearisee de l'equation de l'isotherme de Langmuir.* Water Research, 1986. 20(1): p. 123-129.
- 20. Zhu, H.-s., et al., *Adsorption of EDTA on activated carbon from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, 2011. 185(2-3): p. 951-957.
- 21. Babel, S. and T.A. Kurniawan, *Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan.* Chemosphere, 2004. 54(7): p. 951-967.

# CHAPITRE 3 : OPTIMISATION DE LA POROSITE DES CHARBONS ACTIF

### CHAPITRE 3: OPTIMISATION DE LA POROSITE DES CHARBONS ACTIFS

#### Introduction

La synthèse de charbons actifs à partir de biomasses, en particulier des résidus agricoles ou agro-alimentaires par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études [1-12]. L'avantage de l'activation chimique par rapport à l'activation physique est effectué à de faibles températures de pyrolyse et elle est moins onéreuse à mettre en œuvre. De nombreux travaux de recherche ont permis de démontrer que des charbons actifs avec une structure poreuse très importante et de grandes surfaces spécifiques peuvent être obtenus avec des biomasses végétales en utilisant comme agent activant chimique l'acide orthophosphorique ou l'hydroxyde de potassium [1-2, 11, 13-15]. L'optimisation de la porosité des charbons actifs en termes de surface spécifique, volume des pores, indice d'iode et/ou indice de bleu de méthylène et de rendement de fabrication nécessite la maîtrise des étapes du procédé de synthèse. Pour cela, une étude est nécessaire à l'aide d'un plan d'expérience pour déterminer les effets directs et les interactions entre les paramètres de synthèses qui ont une influence sur la préparation du charbon actif par activation chimique. Ce chapitre a pour objectifs d'étudier l'influence (i) des paramètres de pyrolyse et (ii) de la composition de la biomasse sur les caractéristiques des charbons actifs.

- Influence des paramètres de pyrolyse (température, vitesse de chauffe, temps de séjour) sur les rendements et les propriétés d'adsorptions (indice d'iode, indice de bleu de méthylène et surface spécifique) du charbon actif,
- Influence de la nature de la biomasse (coques d'arachide, coques de jatropha, bois de jatropha et noix de coco) et des agents activants (KOH et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) sur les réactions de pyrolyse/activation et sur les caractéristiques du charbon actif.

#### 3. Résultats et discussion

Dans le but de tester la possibilité de synthétiser des charbons actifs à partir de coques d'arachide, des coques de noix de coco, des coques de jatropha et de bois de jatropha, les quatre biomasses ont été caractérisées en termes d'analyse immédiate, d'analyse élémentaire et analyse de la cellulose, lignine et hémicellulose. Dans un deuxième temps, les charbons actifs obtenus ont été caractérisés en termes de rendement, d'indice d'iode, d'indice de bleu de méthylène. Dans un troisième temps, les charbons actifs ayant les porosités les plus développées ont été sélectionnés pour évaluer leur isotherme d'adsorption- désorption d'azote et leur distribution de taille des pores. Enfin, l'influence de la nature et la concentration des deux agents activants KOH et  $H_3PO_4$  et la nature des quatre biomasses sur la texture poreuse des charbons actifs ont été étudiées.

#### 3.1 Caractérisation de la matière première

Le tableau 20 résume les résultats de l'analyse immédiate, de l'analyse élémentaire et des constituants des 4 biomasses.

Biomasses étudiées	Noix de coco	Coques d'arachide	Coques de jatropha	Bois de jatropha						
ANALYSE IMMEDIATE (%)										
Humidité	4,01	5,55	12,87	5,22						
Cendre	0,37	3,71	15,75	3,83						
Matières volatiles	77,17	73,55	68,45	77,30						
Carbone fixe	22,45	22,62	15,69	18,31						
ANALYSE ELEMEN	TAIRE(%)									
Carbone	46,10	41,10	32,60	42,20						
Oxygène	47,39	51,95	60,37	51,18						
Hydrogène	6,30	5,90	5,60	6,30						
Azote	0,21	1,05	1,43	0,32						
CONSTITUANTS DI	E LA BIOMASSE (%)									
Extractibles	2,87	2,41	4,00	2,99						
Hémicelluloses	18,00	39,36	20,84	24,70						
Lignines	37,43	33,48	20,11	24,28						
Cellulose	41,70	24,75	55,05	48,03						

Tableau 20: Analyse immédiate, élémentaire et constituants des biomasses étudiées

Comme plusieurs auteurs l'ont confirmé, la composition et les propriétés physiques de la biomasse sont des paramètres qui influencent la conversion de la biomasse lignocellulosique en charbon actif. Les travaux de Cagnon et al[16] ont montré que la composition de la biomasse lignocellulosique a une influence significative sur la structure microporeuse du charbon actif. Il est également connu, suite aux travaux de Demirbas et al [17], que le taux de cendre a un effet significatif sur la qualité du charbon. Leurs travaux ont montré que des taux de cendre élevés diminuent la surface spécifique des charbons actifs obtenus par activation

chimique avec  $H_3PO_4$ . Demirbas et al ont expliqué ce phénomène par le simple fait que les cendres, par leur nature inorganiques, ne se décomposent pas pendant la pyrolyse et qu'en outre elles rendent difficiles le processus de l'activation du charbon actif. En effet, la présence de des matières inorganiques rendent difficile le processus d'activation puisque ces dernières s'intercalent dans la structure carboné, bouchent les pores et entrainent une diminution de la porosité du charbon actif.

Les taux de cendre assez faibles qui varient de 3,71%, 3.83% et 0,37% respectivement pour les coques d'arachide, le bois de jatropha et les coques de noix de coco pourraient être un avantage pour synthétiser de charbons actifs de grandes surfaces spécifiques. Au vu des teneurs en cendres assez faibles pour les trois biomasses on peut dire qu'elles sont constituées quasi-entièrement de matière organique et particulièrement d'élément carbone avec des teneurs allant jusqu'à 46%. D'après ce qui a été détaillé précédemment, cela est un bon indicateur pour l'obtention de charbon actif de bonne qualité [17]. En comparant les valeurs obtenues par rapport à celles de la littérature, il apparait que le bois de jatropha et les coques d'arachide et les coques de noix de coco sont comparables à celle de coques de noix de palme [18-19]. Comme le montre les résultats du tableau 5, les quatre biomasses n'ont pas les mêmes teneurs en éléments (C, H, N, O) et des constituants (hémicelluloses, celluloses et lignines).

Les taux de carbone fixe, 22,45% pour les noix de coco, 22,62% pour les coques d'arachide, 15,69% pour les coques de jatropha et 18,31% pour le bois de jatropha sont élevés. C'est bien pour la production de charbon et ces résultats restent comparables à ceux de la littérature [20]. Les taux d'extractibles contenus dans les deux biomasses sont très faibles ce qui est bien pour l'obtention de CA. Parmi les biomasses étudiées certaines ont des teneurs en celluloses très élevées par exemple le bois de jatropha 48.03% et les coques de jatropha 55.03%. La présence de ces fortes teneurs en celluloses pour ces deux biomasses est un atout puisque l'acide phosphorique qui est choisie comme un des agents activants se combine avec le glucose pour former des ponts phosphates et polyphosphates qui connectent et réticulent les fragments biopolymériques (voir Figure 26). L'insertion de groupes phosphate conduit à un processus de dilatation qui après l'élimination de l'acide, laisse la matrice dans un état développé avec une structure poreuse accessible. L'activation de polymères amorphes produisant essentiellement des micropores, alors que l'activation de la cellulose cristalline produit un mélange de tailles de pores. Par contre les coques d'arachide et les noix de coco sont pauvres en cellulose et riches lignines (33.48% et 37, 43% respectivement) et cela est un

bon indicateur pour l'obtention de grand rendement de pyrolyse puisque la lignine est le composé le plus stable thermiquement. La composition chimique est différente pour les quatre biomasses et c'est un phénomène qui peut s'expliquer par le fait qu'elles ont une structure morphologique différente.



Esters can be derivatives of ortho-, pyro- and meta-phosphoric acids



**Figure 26**: Mécanisme de formation de l'ester de phosphate par la phosphorylation de la cellulose [21] Finalement, ce qu'il faut retenir c'est que le bois de jatropha et les coques de jatropha ont des teneurs en cellulose qui sont élevées tandis que les noix de coco et les coques de jatropha sont riches en lignine. Dans l'objectif d'appréhender comment se décomposent les principaux constituants de ces biomasses sous l'effet de l'augmentation de la température, des analyses thermogravimétriques ont été réalisées (études ATG).
# **3.2 Décomposition de la biomasse imprégnée pendant l'étape de la pyrolyse par étude sur ATG**

Afin d'étudier les comportements thermochimiques des quatre biomasses utilisées brutes, et imprégnées, nous les avons étudiées par analyse thermogravimétrique (ATG). A titre d'exemple est présentée dans la figure 27, une étude par ATG de la pyrolyse des coques de jatropha. Les résultats obtenus sur le bois de jatropha, les coques d'arachide et les noix de coco sont présentés en annexe n°3. Pour observer les phénomènes mis en jeux pendant la pyrolyse, des analyses thermogravimétriques des biomasses non imprégnées et celles imprégnées avec KOH et  $H_3PO_4$  ont été réalisées. La figure 27 présente l'étude en ATG de la pyrolyse des coques de jatropha (a) une évolution de la perte de la masse (%) et (b) une évolution de la perte de masse par rapport au temps appelée dTG.





**Figure 27 :** Etude thermogravimétrique de la pyrolyse des coques de jatropha (CJ) ; des coques de jatropha imprégnées avec KOH (CJ-KOH) et des coques de jatropha imprégnées avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), (a) signal du TG et (b) signal du dTG

Lorsque la biomasse est imprégnée avec KOH ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> les pertes de masse sont moins importantes (voir figure 27 (a)). Dans le cas des coques de jatropha non imprégnées (CJ) trois pics de fortes intensités apparaissent en dTG pendant la décomposition thermique : le premier (entre 250 et 300°C) correspond à la décomposition des hémicelluloses, le second (entre 310 et 350°C) qui montre le début de la pyrolyse de la cellulose, constituant majoritaire (55%) des coques de jatropha et le troisième pic qui apparait vers 450°C indique la dégradation de la lignine. Ces résultats sont en accord avec les travaux de K. Raveendran et al [22] qui montrent que la cellulose se décompose dans une gamme de température étroite de ( 300°C- 400°C et 325°C- 375C°) tandis que la lignine se dissocie dans une zone de température plus beaucoup plus large (250°C- 550°C et 200°C- 500 C°). Les auteurs indiquent également que les hémicelluloses, composés les moins stables thermiquement se décomposent à des températures plutôt faibles de l'ordre de 200-250°C. Dans les coques de jatropha l'hémicellulose n'est présente qu'en faible quantité (20,84%) et le premier pic lui correspond, bien que le domaine de température soit plus élevé que ceux rencontrés dans la littérature. Par contre pour les coques de jatropha imprégnées avec KOH et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, il apparait que les positions et les intensités des pics sont différentes. Dans le cas des coques de jatropha imprégnées avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, l'échantillon (CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) commence à se dégrader à de plus basses températures vers 175°C. Ce phénomène pourrait être expliqué par le fait que l'acide phosphorique agit en tant que catalyseur acide entrainant les ruptures de liaisons des macromolécules (cellulose, hémicellulose et lignine) et permettant ainsi le départ de matières volatiles à de plus faibles température. L'hydrolyse des constituants des coques de jatropha facilite leur décomposition thermique à plus basse température. L'imprégnation des biomasses avec de l'hydroxyde de potassium ou de l'acide phosphorique change radicalement son comportement thermique. En effet comme observé sur la courbe TG de l'échantillon (CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), la réaction de dégradation démarre prématurément laissant un résidu solide en fin de réaction en plus grande proportion. Pour une température de 400°C, une perte de masse de 30%, 47% et 55% respectivement pour le CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, le CJ-KOH et le CJ est enregistrée. L'activation des coques de jatropha par les agents activants est mise en évidence par la diminution de la perte masse associée à la dissociation de la cellulose, hémicellulose et lignine (diminution de l'intensité des pics voir figure 27 (b)). Ainsi, l'activation avec KOH et surtout avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> modifie sensiblement la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique précisément les coques de jatropha. Elles entrainent des décompositions thermiques de la biomasse vers de plus basses températures et consolide la structure du charbon c'est à dire une augmentation des rendements. Le mécanisme suggéré implique la dissociation partielle des constituants des coques de jatropha, suivie de recombinaisons formant une nouvelle structure polymérique thermique plus stable que ne l'auraient été les coques de jatropha non imprégnées. Les mêmes phénomènes sont observés avec les autres biomasses coques d'arachides, bois de jatropha et noix de coco comme présenté dans la figure 27 ci-dessous.



**Figure 28:** Etude thermogravimétrique de la pyrolyse des biomasses imprégnées avec KOH et des biomasses imprégnées avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. (a et c) signal du TG, (b et d) signal du dTG

Le comportement thermique des quatre biomasses diffère avec les deux agents activants choisie KOH ou  $H_3PO_4$ . La nature de l'agent activant est très déterminante sur le comportement thermique de chacune des biomasses. La matrice lignocellulosique des quatre biomasses est probablement plus réactive à l'hydrolyse dans des conditions acide que dans des conditions basique. Puisque la courbe dTG présentée dans la figure 28 (b) révèle l'absence de pics de hémicellulose et de lignine lorsqu'on active en particulier avec l'acide orthophosphorique. Par contre quand la biomasse activée avec KOH se dégrade, on observe la présence de pics de cellulose seulement (voir fig 28.b). Les résultats de l'ATG présentés Figure 28 (c et d) permettent de confirmer la différence de comportement thermique des deux agents activants KOH et  $H_3PO_4$  utilisé quel que soit le type de biomasse.

La décomposition thermique de la biomasse imprégnée pendant la pyrolyse par étude sur ATG a permis de montrer que :

- L'activation de la biomasse avec les agents activants (KOH ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) modifie complètement la structure carbonée de la biomasse de départ,
- Les deux agents activants KOH et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ont des comportements thermochimiques c'ést à dire des mécanismes d'activations différentes,
- Les rendements de pyrolyse sont plus importants par activation avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- Les quatre biomasses ont des comportements thermochimiques différents c'est à dire elles se dégradent différemment pendant la pyrolyse,

Ainsi, pour préparer des charbons actifs à partir de biomasses lignocellulosiques par activation chimique avec l'acide phosphorique ou à l'hydroxyde de potassium, il faudrait contrôler surtout la nature de l'agent, le type de biomasse et la température de pyrolyse. En plus, au vu de ces résultats, nous pouvons prédire ou contrôler les rendements de pyrolyse des charbons actifs en fonction de la température choisie. Cette analyse ne nous permet pas de tirer des conclusions sur les propriétés d'adsorption (surface spécifique, indice d'iode, indice de bleu de méthylène ect) puisqu'elle montre seulement la dégradation thermochimique de la biomasse pendant la pyrolyse.

#### 3.2 Caractéristiques des charbons activés chimiquement avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> / KOH

Comme explicité dans la partie biblio les travaux publiés dans la littérature mettent en évidence qu'au delà de la nature de la biomasse [23-24], certains paramètres d'activation et de synthèse comme la vitesse de chauffe [25], la température de pyrolyse [8, 26-31], la concentration de l'agent activant [15, 28, 32] et la nature de l'agent activant [30, 33-34] influencent les qualités et donc propriétés des charbons actifs. Dans le but d'optimiser les conditions de synthèse des charbons actifs préparés à partir des 4 biomasses que nous avons sélectionnées, nous avons fait appel à la méthodologie de la recherche expérimental qui nous a permit d'élaborer des plans d'expériences pour étudier avec un minimum d'expérience l'influence de ces paramètres et leurs interactions sur la qualité et la quantité des charbons activés avec  $H_3PO_4$  et KOH.

# 3.2.1 Activation avec l'acide orthophosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Il a été étudié: la nature de la biomasse D1, 2, 3, 4 (les biomasses suivantes coques d'arachide, noix de coco, coques de jatropha et bois de jatropha), la nature et la concentration de l'agent activant (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et KOH), la vitesse de chauffe (2°C/mn et 10°C/mn) et la température finale de pyrolyse (400°C et 700°C). Les résultats du plan d'expérience des charbons activés avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sont représentés dans le tableau 21 ci dessous. Les résultats

attendus sont le rendement, l'indice d'iode  $(I_2)$ , l'indice de bleu de méthylène (BM) et la surface spécifique (S-BET).

N° Exp	Vitesse de Chauffe (°C/mn)	Tempéra- ture (°C)	Concentra- tion (%)	Biomasses	Rende ment (%)	I <sub>2</sub> (mg/g)	BM (mg/g)	S-BET (m²/g)
1	2	400	2	Coques d'arachide	53	271	39	70
2	10	400	2	Coques d'arachide	51	258	37	102
3	2	700	2	Coques d'arachide	46	379	40	118
4	10	700	2	Coques d'arachide	31	340	11	217
5	2	400	10	Coques d'arachide	69	822	156	409
6	10	400	10	Coques d'arachide	71	880	214	751
7	2	700	10	Coques d'arachide	54	588	123	64
8	10	700	10	Coques d'arachide	60	616	169	76
9	2	400	2	Noix de coco	50	343	34	8
10	10	400	2	Noix de coco	46	282	165	74
11	2	700	2	Noix de coco	29	732	36	746
12	10	700	2	Noix de coco	38	688	32	459
13	2	400	10	Noix de coco	60	563	22	84
14	10	400	10	Noix de coco	70	503	176	32
15	2	700	10	Noix de coco	39	375	196	9
16	10	700	10	Noix de coco	49	690	5	38
17	2	400	2	Coques de jatropha	56	390	101	8
18	10	400	2	Coques de jatropha	59	273	123	65
19	2	700	2	Coques de jatropha	47	421	150	228
20	10	700	2	Coques de jatropha	47	296	124	170
21	2	400	10	Coques de jatropha	72	620	92	115
22	10	400	10	Coques de jatropha	76	663	98	364
23	2	700	10	Coques de jatropha	63	469	31	5
24	10	700	10	Coques de jatropha	67	411	87	7
25	2	400	2	Bois de jatropha	51	650	161	8
26	10	400	2	Bois de jatropha	48	545	113	11
27	2	700	2	Bois de jatropha	38	560	64	36
28	10	700	2	Bois de jatropha	57	510	91	37
29	2	400	10	Bois de jatropha	65	859	36	9
30	10	400	10	Bois de jatropha	68	770	15	76
31	2	700	10	Bois de jatropha	42	800	207	207
32	10	700	10	Bois de jatropha	66	647	170	187

Tableau 21: Plan d'expérimentation des charbons activés avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

#### 3.2.1.1 Analyse de la réponse Y1 : Rendement

Le rendement renseigne sur la quantité de charbon actif qui peut être produite mais aussi sur les pertes occasionnées pendant la fabrication, c'est pourquoi il est important de pouvoir le contrôler afin de l'optimiser. La figure 29 donne une représentation graphique des effets des facteurs sur le rendement de pyrolyse. Les résultats indiqués dans le tableau 21 mettent en évidence que des variations importantes du rendement de pyrolyse qui vont de 31% à 76 % en fonction de la nature de la biomasse et des conditions d'activation. Certains des charbons

actifs obtenus ont des rendements après activation supérieurs à 50%, donc comparables à des charbons actifs commerciaux, bien que le procédé de production utilisé soit très simple.



Figure 29: Etude graphique des effets de la réponse Y1 : le rendement

Il ressort du plan d'expérience que la température de pyrolyse (facteur B), la concentration de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (C) et la nature de la biomasse (D) ont des effets très significatifs sur le rendement de en charbon (voir figure 29). De faibles interactions entre la vitesse de chauffe et la nature de la biomasse sont constatées. Les résultats du plan d'expérience montrent que, quelque soit la biomasse utilisée (coque d'arachide, bois de jatropha, coque de jatropha ou noix de coco), l'augmentation de la température de pyrolyse a pour effet de diminuer les rendements des charbons actifs. C'est-à-dire qu'une augmentation de la température de 400°C à 700°C entraine une diminution du rendement d'environ 10% pour le cas des CAs issus de noix de coco. Dans les autres cas cette diminution est inférieure à 10%. Ce phénomène est classique en thermochimie, plus les températures sont élevées, plus les macromolécules qui constituent la biomasse sont dégradées pour former des molécules volatiles et un résidu solide carboné (le charbon). Cela a été démontré par Diao et al [15] qui ont synthétisé des charbons actifs à partir de grains de sorgho par activation chimique avec  $H_3PO_4$  sur une plage de température 450 à 700°C. Leurs travaux mettent en évidence que l'augmentation de la température engendre une diminution du rendement de 4%. Cependant, l'augmentation de la concentration de l'agent activant (C) a pour effet de croitre les rendements de pyrolyse des charbons actifs (voir figure 29). Ceci est valable quel que soit la biomasse utilisée. En effet ,une augmentation de la concentration de 2% à 10% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> favorise une élévation du rendement de 10%. Ceci peut s'expliquer par le fait que le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en tant que agent activant, est un agent déshydratant retardant la décomposition thermique, limitant les pertes de matières volatiles et menant à la formation d'une matrice carbonée rigide[35]. Cependant le mécanisme protecteur de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pour le squelette carboné reste à élucider. Ce phénomène est observé dans l'étude par ATG de la pyrolyse de la biomasse (voir figure 27). La vitesse de chauffe (A) est le facteur le moins influent du système et son effet n'est pas significatif sur le rendement de pyrolyse (cas pour les CAs issus de coques d'arachide, de noix de coco) et assez important pour les CAs obtenus à partir de bois de jatropha et de coques de jatropha.

Les interactions entre les différents facteurs étudiés n'ont pas un effet significatif sur le rendement de pyrolyse sauf dans le cas des CAs préparés à partir de bois de jatropha est constaté une forte interaction entre vitesse de chauffe et température de pyrolyse (voir Figure 30). Les charbons actifs ayant les meilleurs rendements de pyrolyse sont ceux qui ont été activés à 10% de  $H_3PO_4$ , pyrolysés à une température de 400°C, pour une montée de température (vitesse de chauffe) de 10°C/mn : coques d'arachide 71% ; coques de jatropha 70% ; noix de coco 76% et bois de jatropha 68%.



Figure 30: Interactions entre vitesse de chauffe/biomasse sur la réponse Y1 : rendement

#### 3.2.1.2 Analyse de la réponse Y2 : Indice d'iode

Les résultats présentés dans la figure6 mettent en évidence que la concentration en  $H_3PO_4$  (C) est le facteur le plus influent du système. En effet, l'augmentation de la concentration en  $H_3PO_4$  de 2% à 10% favorise une élévation de l'indice des CAs et ceci est vérifié quel que soit la nature de la biomasse sélectionnée. Cette affirmation est soutenue par plusieurs auteurs [36] qui ont étudié l'effet de la concentration de  $H_3PO_4$  sur l'indice d'iode des charbons préparés à partir de noyaux d'olive. Ils ont montré que, l'indice d'iode augmente en fonction du ratio d'imprégnation et le maximum obtenu est 550 mg/g. Par contre la température de pyrolyse et la vitesse chauffe n'ont pas d'effet sur l'indice d'iode. Cependant, les résultats du plan d'expérience présentés dans la figure 31 montrent qu'il existe des interactions entre la

concentration-température, température-biomasse et concentration-biomasse, très significatives sur l'indice d'iode. Une augmentation de la température de pyrolyse a pour effet de diminuer l'indice d'iode des charbons actifs obtenus à partir de coques d'arachide, de bois de jatropha et de coque de jatropha. L'effet opposé est observé pour les charbons actifs issus de noix de coco. Cette différence peut s'expliquer du fait que les noix de coco sont des matériaux très durs donc pour les activer c'est à dire développer la porosité en créant de nouveaux pores il faut les pyrolyser à des températures élevées (700 – 850°C). L'effet de la température de pyrolyse sur de l'indice d'iode du charbon actif est un phénomène qui est lié à la nature de la biomasse considérée. Cependant, il existe toujours une température de pyrolyse optimale à laquelle une valeur élevée de l'indice d'iode des charbons actifs est atteinte.



Figure 31: Etude graphique des effets de la réponse Y2 : indice d'iode

Les charbons que nous avons préparés avec les 4 biomasses et imprégnés avec des solutions à 10% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et pyrolysés à  $400^{\circ}$ C, sont ceux qui ont les indices d'iode les plus élevés et donc ceux qui sont susceptibles de plus efficacement adsorber des molécules de petites tailles (iode). Donc ces charbons devraient pouvoir être utilisés dans le traitement des eaux de consommation pour l'élimination des micropolluants de faible poids moléculaire.

#### 3.2.1.3 Analyse de la réponse Y3 : Indice de bleu de méthylène

La molécule de bleu de méthylène renseigne sur la capacité d'adsorption des charbons vis á vis des grosses molécules et peut donner d'utiles informations sur l'ouverture des pores (AWWA, 1991). Ce colorant est considéré comme un indicateur de mésoporosité et l'étude de son adsorption sur un support poreux traduit la capacité de ce matériau à adsorber les

molécules de poids moléculaire moyen [37-38]. Afin de l'optimiser, certains facteurs ont été étudiés. L'influence de ces facteurs est présentée dans la figure 32 ci-dessous.



Figure 32: Etude graphique des effets de la réponse Y3: indice de bleu de méthylène

Les résultats présentés dans la figure 32 révèlent que parmi les facteurs étudiés, la vitesse de chauffe et la nature de la biomasse sont les seules à avoir des effets sur la réponse Y3 : indice de bleu de méthylène. Par contre, il existe des interactions très significatives entre : vitesse de chauffe- température, vitesse de chauffe-concentration, la vitesse de chauffe-biomasse, température-biomasse sur l'indice de bleu de méthylène (voir figure 32). Il est clairement montré dans la figure 33 que les charbons actifs préparés à partir de bois de jatropha, de coque de jatropha et de coques d'arachide, pyrolysés à 400°C sous une vitesse de chauffe de 10°C/mn sont de bons candidats pour adsorber les molécules de bleu de méthylène. Par conséquent, ces charbons actifs peuvent être utilisés pour le traitement des eaux en éliminant des molécules de grandes tailles. Selon les auteurs Molina et Rodiguez [39] l'activation avec l'acide orthophosphorique à des basses températures permet l'obtention de charbon actif de bonne qualité. Les résultats obtenus dans cette étude sont en accord avec travaux de ces auteurs.



Figure 33 : Effet des interactions entre : température-vitesse de chauffe, concentration-vitesse de chauffe, vitesse de chauffe-biomasse, température-biomasse sur la réponse Y3 : indice de bleu de méthylène

# 3.2.1.4 Effet directes et effets d'interactions sur la réponse Y4 : surface spécifique

La surface spécifique appelée surface d'échange est la propriété la plus importante qui caractérise le charbon actif. Dans cette partie, les effets des facteurs sur le développement de la surface spécifique ont été étudiés. Les résultats du plan d'expérience sont présentés dans la figure 34 ci- dessous.



Figure 34: Etude graphique des effets de la réponse Y4 : surface spécifique

Les résultats représentés dans la figure 34 mettent en avant que parmi les facteurs étudiés, la température de pyrolyse a un effet sur la surface spécifique. De plus, des interactions

significatives entre température-concentration en  $H_3PO_4$ , température-biomasse et concentration en  $H_3PO_4$ -biomasses ont été constatées comme illustré dans la figure 35.



**Figure 35:** Effet des interactions entre : température-concentration, température-biomasse, concentration-biomasse sur la réponse Y4 : surface spécifique

La concentration de l'agent activant H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et la température de pyrolyse ont des interactions négatives sur la surface spécifique, c'est à dire pour avoir une bonne surface spécifique il faut que la température soit élevée et que la concentration en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> soit petite (ou vice versa) selon la biomasse sélectionnée. Les charbons actifs préparés à partir de coques d'arachide et de coques de jatropha présentent des surfaces spécifiques optimales dans les conditions d'activation de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de 10% et de température de pyrolyse de 400°C. Par contre, les charbons actifs préparés à partir de noix de coco et de bois de jatropha présentent des surfaces spécifiques optimales dans les conditions d'imprégnation de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de 2% et de pyrolyse de 700°C. Cela met en évidence que la concentration et la température de pyrolyse ainsi que la nature de la biomasse jouent un rôle important dans la recherche des meilleures surfaces spécifiques. Une pyrolyse à 700°C favorise le développement de la surface spécifique S<sub>BET</sub> pour les CAs préparés à partir de bois de jatropha bien que les valeurs de S<sub>BET</sub> restent toujours relativement faibles (187m<sup>2</sup>/g; 207m<sup>2</sup>/g) (voir tableau 36). A une température de pyrolyse de 400°C, les valeurs de S<sub>BET</sub> sont très faibles (76m<sup>2</sup>/g;  $8m^2/g$ ). Curieusement, cette tendance est inverse avec les CAs issus de coques d'arachide pour lesquels une température de 400°C permet l'obtention de valeurs de S<sub>BET</sub> les plus élevées ( $751m^2/g$ ;  $409m^2/g$ ) et à 700°C, cellesci diminuent (76m<sup>2</sup>/g; 64m<sup>2</sup>/g). Les températures de pyrolyse optimales pour développer la surface spécifique du CA lors de l'activation par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> diffèrent donc en fonction de la nature de la biomasse (interaction entre température- biomasses). Ces résultats justifient bien l'effet des interactions entre température-concentration en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, température-biomasse et concentration en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-biomasses présentées dans la figure 36.



**Figure 36 :** Surface de réponse : interaction entre la concentration en  $H_3PO_4$  et la température de pyrolyse pour les charbons actifs préparés à partir de coques d'arachide (AR), bois de jatropha (BJ), noix de coco (NC), coques de jatropha (CJ) sur la réponse Y4.

La diminution de la surface spécifique du CA avec l'augmentation de la température de pyrolyse est un phénomène connu lors de l'activation par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Molina-Sabio et al ont montré, au-delà d'une certaine température, une contraction secondaire de la structure s'opère quand les liaisons phosphates deviennent thermiquement instables. Il en résulte une réduction de la densité de réticulation qui permet la croissance et l'alignement de clusters polyaromatiques, produisant une structure plus compacte et dense avec une porosité plus faible [33, 40]. Le fait que cette température optimale de pyrolyse, associée à la stabilité thermique des liaisons phosphates, varie en fonction de la nature de la biomasse est aussi un phénomène connu dans la littérature. En effet, Dimitrios Kalderis et al [13], ont démontré que les températures optimales de pyrolyse pour des charbons actifs préparés à partir de bagasse et de la balle de riz par activation avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se situent autour de 600°C et 700°C. Cependant, d'autres travaux ont montré que l'activation avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> donne des CAs avec le maximum de porosité lorsqu'ils sont pyrolysés dans la gamme 400°C-500°C, en utilisant comme précurseurs, des bois feuillus [40-41] ou résineux [42]. Comme suggéré par Guo et al. [43], ce

phénomène peut être attribué à la fois à i) la différence de réactivité des biomasses à l'hydrolyse acide durant l'activation par  $H_3PO_4$ , ainsi qu'à ii) la différence de stabilité thermique des macromolécules impliquées dans des liaisons phosphates.

Les charbons actifs préparés par activation à l'acide phosphorique à partir des quatre biomasses ont de bonnes porosités en termes de surface spécifique, d'indice d'iode et d'inde de bleu de méthylène. Les résultats du plan d'expérience ont révélé que la température de pyrolyse et la concentration en  $H_3PO_4$  et la nature de la biomasse ont une influence très significative sur la porosité des charbons actifs produits.

#### 3.2.1.5 Isothermes d'adsorption-désorption de N2 à 77K des charbons activés par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Afin de caractériser la texture poreuse des charbons actifs préparés à partir des quatre biomasses étudiées, les charbons actifs ont été caractérisés en termes, de porosité et de surface spécifique. Les courbes d'isothermes d'adsorption et de répartition de la taille des charbons actifs ont été déterminées à partir de l'ASAP 2020. Dans ce chapitre l'accent a été porté aux charbons actifs préparés à partir des coques d'arachide. Les résultats obtenus pour les CA obtenus à partir des autres biomasses sont présentés annexes 2, seuls les conclusions issues de l'analyse de ces résultats sont reportées ici.

• Cas des charbons actifs préparés à partir de coques d'arachide

Les résultats présentés dans la figure 37 montrent des variations importantes des surfaces spécifiques ( $S_{BET}$ ) qui varient de 64 m<sup>2</sup>/g à 751 m<sup>2</sup>/g et des volumes poreux qui varient de 0,033 cm<sup>3</sup>/g à 0,246 m<sup>3</sup>/g en fonction des conditions d'activation. Certains charbons actifs (CAV10T400, CAV10T700) ont des surfaces  $S_{BET}$  supérieures à 300 m<sup>2</sup>/g donc comparables à certains charbons actifs de la littérature et du commerce. En termes de taille des pores, les isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub>, représentés sur la figure 37.a, mettent en évidence que les charbons actifs présentent une texture essentiellement microporeuses qui présentent l'isothermes de type I (voir 2.3.5 du chapitre 2), la majeure partie des volumes poreux des CAs étant compris entre 11 à 14 Å de diamètre, comme le suggère la distribution de la taille des pores obtenue en appliquant le modèle Dubinin-Astakhov figure 37.b.

Pour les autres biomasses, nous avons trouvé que les charbons actifs préparés à partir de bois et de coques de jatropha présentent des textures poreuses qui sont différentes de celles des charbons actifs préparés à partir de coques d'arachide et noix de coco.

- les charbons issus des noix de coco ont des propriétés texturales microporeuses comparables aux charbons actifs préparés à partir de coques d'arachide.
- les charbons préparés à partir de coques de jatropha ont des propriétés texturales mésoporeuses comparables aux charbons actifs obtenus à partir de bois de jatropha

Du point de vu applications les charbons actifs microporeux sont d'excellents supports pour adsorber les molécules de petites tailles comme les métaux lourds et autres molécules organiques comme les pesticides tandis que les charbons actifs mésopreux sont bons pour adsorber les grosses molécules par exemple les colorants.



**Figure 37:** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K sur charbons actifs obtenus à partir de coque d'arachide (fig a) et répartition de la taille des pores du charbon selon le modèle de Dibunin-Astakhov (figb)

# 3.2.2 Activation avec l'hydroxyde de potassium (KOH)

Le même raisonnement a été appliqué pour caractériser les charbons actifs préparés en utilisant le KOH que celui présenté précédemment pour ceux préparés avec  $H_3PO_{4.}$  L'objectif est de comprendre les mécanismes pour optimiser la quantité (rendement) et la qualité limité dans ce cas aux indices d'iode et de bleu de méthylène recommandé par AWWA. Le Tableau 22 présente les résultats du plan d'expériences élaboré pour cette étude.

N° Exp	Vitesse de chauffe (°C/mn)	Température (°C)	KOH (%)	Biomasses	Rend(%)	I <sub>2</sub> (mg/g)	BM (mg/g)	
1	2	400	10	Coques d'arachide	40	274	171	
2	10	400	10	Coques d'arachide	40	476	178	
3	2	700	10	Coques d'arachide	32	770	207	
4	10	700	10	Coques d'arachide	35	461	130	
5	2	400	40	Coques d'arachide	43	664	187	
6	10	400	40	Coques d'arachide	43	801	232	
7	2	700	40	Coques d'arachide	40	560	274	
8	10	700	40	Coques d'arachide	37	847	188	
9	2	400	10	Noix de coco	50	343	34	
10	10	400	10	Noix de coco	46	282	165	
11	2	700	10	Noix de coco	29	732	36	
12	10	700	10	Noix de coco	38	688	32	
13	2	400	40	Noix de coco	60	563	22	
14	10	400	40	Noix de coco	70	503	176	
15	2	700	40	Noix de coco	39	375	196	
16	10	700	40	Noix de coco	49	690	5	
17	2	400	10	Coques de jatropha	56	390	101	
18	10	400	10	Coques de jatropha	59	273	123	
19	2	700	10	Coques de jatropha	47	421	150	
20	10	700	10	Coques de jatropha	47	296	124	
21	2	400	40	Coques de jatropha	72	620	92	
22	10	400	40	Coques de jatropha	76	663	98	
23	2	700	40	Coques de jatropha	63	469	31	
24	10	700	40	Coques de jatropha	67	411	87	
25	2	400	10	Bois de jatropha	51	650	161	
26	10	400	10	Bois de jatropha	48	545	113	
27	2	700	10	Bois de jatropha	38	560	64	
28	10	700	10	Bois de jatropha	57	510	91	
29	2	400	40	Bois de jatropha	65	859	36	
30	10	400	40	Bois de jatropha	68	770	15	
31	2	700	40	Bois de jatropha	42	800	207	
32	10	700	40	Bois de jatropha	66	647	170	

Tableau 22: Plan d'expérimentation des charbons activés avec KOH

Les mesures des indices d'iode (I<sub>2</sub>) et d'indices de bleu de méthylène (MB) suggèrent la présence de micro et de mésopores, ce qui laisse présager que les charbons actifs préparés ont

la capacité d'adsorber des molécules de différentes tailles. L'analyse des résultats présentés dans le tableau 22 indique que, comme pour l'activation par  $H_3PO_4$ , les facteurs tels que la température de pyrolyse, la concentration en agent activant, la vitesse de chauffe et la nature de la biomasse ont des effets significatifs sur les caractéristiques des charbons actifs. Les influences de ces facteurs sont discutées ci-dessous.

#### 3.2.2.1 Analyse de la réponse Y1 : Rendement

La figure 13 présente graphiquement les effets de la réponse sur le rendement de pyrolyse des charbons activés avec le KOH. L'analyse de la figure 38 montre clairement que la température et la vitesse de chauffe n'ont pas un effet sur le rendement de pyrolyse. Par contre la concentration l'agent activant KOH a un effet positif sur le rendement de pyrolyse et le même phénomène a été constaté avec le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. La nature de la biomasse a aussi un effet sur le rendement, les charbons préparés avec les coques d'arachide ont des rendements les plus élevés. L'étude sur ATG (voir figure 3) a monté le même résultat. Les résultats révèlent des interactions entre la température et la vitesse de chauffe. Pour la recherche de rendement de pyrolyse élevé, les résultats montrent qu'il faut travailler avec des vitesses de chauffe élevées et des températures élevées et vice versa.



Figure 38 : Etude l'effet des facteurs sur le rendement des charbons activés avec KOH

#### 3.2.2.2 Analyse des réponses Y2: indice d'iode et Y3 : indice de bleu de méthylène

L'analyse des figures 39 et 40 montre que la vitesse de chauffe et la température de pyrolyse n'ont pas un effet important sur l'indice d'iode et sur l'indice de bleu de méthylène des charbons activés avec le KOH. Par contre la concentration en agent activant KOH a un effet positif très remarquable. Cela veut dire que l'augmentation de la concentration en KOH améliore la porosité en termes d'indice d'iode et d'indice de bleu de méthylène des charbons

actifs préparés à partir de bois de jatropha, coques de jatropha, coques d'arachide, noix de coco. Le même résultat a été observé avec les charbons activés avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. L'augmentation de la concentration en agent activant améliore en générale les caractéristiques de la porosité et ceci a été démontré dans beaucoup de travaux publiés dans la littérature. D'après leur conclusion le rapport KOH/carbone est un facteur important dans l'optimisation de la texture poreuse, une augmentation de ce rapport entrainant une augmentation de tous les paramètres texturaux (surface spécifique, volume et taille des micropores) [33, 44-45] [46]. De plus, les mesures des indices d'iode (I<sub>2</sub>) et d'indices de bleu de méthylène (MB) suggèrent la présence de micro et de mésopores, ce qui laisse présager que les charbons actifs préparés ont la capacité d'adsorber des molécules de différentes tailles.



Figure 39 : Etude graphique des effets sur la réponse Y2 : indice d'iode



Figure 40 : Etude graphique des effets sur la réponse Y3 : indice de bleu de méthylène

#### 3.2.2.3 Isothermes d'adsorption-désorption de N2 à 77K des charbons activés par KOH

Les surfaces spécifiques des charbons activés avec le KOH sont présentées dans le tableau 23 ci- dessous.

N° Exp	Vitesse de chauffe (°C/mn)	Température (°C)	KOH (%)	Biomasses	S-BET (m <sup>2</sup> /g)
1	2	400	10	Coques d'arachide	4
2	10	400	10	Coques d'arachide	3
3	2	700	10	Coques d'arachide	423
4	10	700	10	Coques d'arachide	315
5	2	400	40	Coques d'arachide	-
6	10	400	40	Coques d'arachide	287
7	2	700	40	Coques d'arachide	-
8	10	700	40	Coques d'arachide	268
9	2	400	10	Noix de coco	-
10	10	400	10	Noix de coco	-
11	2	700	10	Noix de coco	385
12	10	700	10	Noix de coco	39
13	2	400	40	Noix de coco	-
14	10	400	40	Noix de coco	277
15	2	700	40	Noix de coco	386
16	10	700	40	Noix de coco	-
17	2	400	10	Coques de jatropha	5
18	10	400	10	Coques de jatropha	26
19	2	700	10	Coques de jatropha	1305
20	10	700	10	Coques de jatropha	33
21	2	400	40	Coques de jatropha	-
22	10	400	40	Coques de jatropha	-
23	2	700	40	Coques de jatropha	4
24	10	700	40	Coques de jatropha	7
25	2	400	10	Bois de jatropha	-
26	10	400	10	Bois de jatropha	-
27	2	700	10	Bois de jatropha	-
28	10	700	10	Bois de jatropha	-
29	2	400	40	Bois de jatropha	29
30	10	400	40	Bois de jatropha	180
31	2	700	40	Bois de jatropha	-
32	10	700	40	Bois de jatropha	-

Tableau 23 : Surface spécifique des charbons activés avec le KOH

Les résultats présentés dans le tableau 23 montrent que les surfaces spécifiques  $S_{BET}$  varient fortement en fonction des conditions de préparations allant de 3 m<sup>2</sup>/g à 1305 m<sup>2</sup>/g. La surface spécifique  $S_{BET}$  la plus élevée obtenue pour le bois de Jatropha est supérieure à 1000 m<sup>2</sup>/g (seuil des charbons commerciaux) et démontre l'efficacité de la méthode d'activation pour l'obtention de CA ayant des surfaces spécifiques comparables à celles de CA commerciaux. Les charbons actifs issus des coques d'arachide et de bois de jatropha ont les plus grandes  $S_{BET}$ , 315 m<sup>2</sup>/g et 1305 m<sup>2</sup>/g respectivement, pour une température de pyrolyse de 700°C. Ces résultats sont en accord avec les travaux de la littérature et les mécanismes d'activation par KOH, discutés dans le chapitre bibliographie, qui opèrent à partir de 700°C [2, 33, 44-45, 47], avec la réduction de potassium qui s'intercalent dans le réseau carboné et entraîne le départ de CO et la gazéification du carbone catalysée par les espèces de K.

Au vu des résultats obtenus et présentés dans le tableau 23, les meilleurs candidats en terme de surface spécifique ont été sélectionnés pour être caractérisés au travers une analyse plus fine pour déterminer la nature de la texture poreuse en terme d'isothermes d'adsorption et de répartition de la taille des pores des charbons actifs. Les isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> des charbons préparés à partir de coques de noix de coco, de bois de jatropha et de coques d'arachide sont présentées sur la figure 41. Les profils obtenus pour les charbons mettent en évidence des isothermes d'adsorption de type I selon la classification de Brunauer, Deming et Teller (BDT) [48] (voir 2.3.5 du chapitre 2). Ce type d'isotherme est obtenu avec des charbons actifs ayant principalement des micropores qui se remplissent à des basses pressions et est caractérisé par l'existence d'un palier horizontale traduisant une saturation du charbon actif, malgré l'augmentation de la pression. Dans le cas de l'isotherme de type I, les courbes d'adsorption et désorption sont confondues. La figure 41(b) confirme la microporosité des trois charbons actifs avec une distribution de la taille des pores presque équivalente, qui est comprise entre 10 et 20 Å, centrée dans le domaine des supermicropores. La distribution de la taille des pores des charbons actifs préparés met également en évidence une petite contribution mésoporeuse.



Figure 41: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K sur charbons actifs obtenus à partir de noix de coco (fig a) et répartition de la taille des pores du charbon selon le modèle de Dibunin-Astakhov (fig b)

# **3.3** Comparaison de la nature de la biomasse et des agents activants sur la texture poreuse des charbons actifs

Il ressort des résultats obtenus du plan d'expérience que la nature de la biomasse et les conditions d'activation (nature de l'agent activant KOH ou  $H_3PO_4$ , température de pyrolyse et vitesse de chauffe) ont un effet significatif sur les rendements en charbons et les propriétés d'adsorption caractérisées par l'indice d'iode (I<sub>2</sub>), l'indice de bleu de méthylène (I<sub>BM</sub>) et la surface spécifique S<sub>BET</sub>.

#### 3.3.1 Rendement

En raison de son mécanisme d'activation favorisant les réactions de déshydratation et de formation du charbon, le  $H_3PO_4$  est l'activant qui permet d'obtenir les meilleurs rendements en charbon, pour le bois de jatropha, les coques de jatropha, les noix de coco et les coques d'arachide. L'étude de pyrolyse par ATG des biomasses imprégnées permet de confirmer ce résultat (voir Figure 3). La nature de la biomasse est également un facteur qui influence le rendement des charbons actifs préparés. En effet, quelque soit l'agent activant utilisé les coques d'arachide et les coques de noix de coco permettent d'obtenir des CAs avec des rendements meilleurs que le bois de jatropha. Ceci peut s'expliquer par le fait que les coques d'arachide et les noix de coco sont plus ligneuses que le bois de jatropha (Tableau 1). La lignine est le principal élément contributeur à l'augmentation des rendements de pyrolyse du charbon. L'agent activant H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> agit en tant que catalyseur acide entrainant les ruptures de liaisons des biopolymères (cellulose, hémicellulose et lignine) et permettant le départ de matières volatiles à de plus faibles températures ; l'hydrolyse acide partielle des constituants des biomasses (bois de jatropha, coques de jatropha, noix de coco et coques de jatropha) facilite ainsi la décomposition thermique à basse température. Les résultats sur l'estimation de l'indice d'iode et de l'indice de bleu de méthylène varient suivant la nature de la biomasse utilisée et selon l'agent activant employé.

#### 3.3.2 Surfaces spécifiques SBET

Les conditions d'activation par  $H_3PO_4$  donnant les CAs ayant les  $S_{BET}$  les plus élevées diffèrent en fonction de la nature de la biomasse voir sur la figure 11. Pour certaines biomasses telles que les coques d'arachides et les coques de jatropha, les charbons actifs présentant les plus grandes surfaces spécifiques  $S_{BET}$  (751 et 364 m<sup>2</sup>/g respectivement) sont ceux préparés à une température de pyrolyse basse de 400°C et à des fortes concentrations en  $H_3PO_4$  de 10%. Par d'autres biomasses, telles que le bois de jatropha et les coques de noix de coco les CAs présentant les plus grandes  $S_{BET}$  (207 et 746 m<sup>2</sup>/g respectivement) sont obtenues à une température de pyrolyse élevée de 700°C et à des concentrations des  $H_3PO_4$  faible 2%. Contrairement à l'activation par  $H_3PO_4$ , les conditions d'activation par KOH donnant les CAs ayant les plus grandes surfaces spécifiques, sont les même pour les deux biomasses étudiées (lesquelles) : une température de pyrolyse de 700°C et une vitesse de chauffe de 2°C/min.

Il est intéressant de noter dans le cas du bois de Jatropha dont l'activation par  $H_3PO_4$  se révéle limitée pour développer la surface spécifique du CA qui atteint au maximum 202 m<sup>2</sup>/g, a pu donner un CA très microporeux par activation par KOH, avec une S<sub>BET</sub> de 1305 m<sup>2</sup>/g. La matrice lignocellulosique du bois de jatropha est probablement plus réactive à l'hydrolyse dans des conditions basiques que dans des conditions acides. Les résultats de l'ATG présentés Figure 27 ont permis de mieux conformer la différence des mécanismes d'activation des deux agents activants KOH et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. La perte de masse pendant la pyrolyse est plus importante par activation par KOH par rapport à l'activation par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. La différence de perte de masse peut traduire dans certains cas un développement de la surface spécifique. Puisque le départ de matières volatiles crée une certaine porosité (micro,méso ou macropres) ce qui engendre l'augmentation de la surface spécifique.

Ces phénomènes ont certainement des liens avec la composition macromoléculaire et la composition chimique du bois jatropha. Le bois riche en cellulose (48,03%) ce qui est favorable avec l'acide orthophosphorique pour former des liaisons appelées ponts phosphates (voir section 3.1). Et d'autre part le bois de jatropha riche en élément carbone (46,10%) favorable par activation avec KOH pour former du métal potassium (voir section 3.2.2.1).

Ces différences de l'influence des paramètres d'activation sur le développement de la porosité, en fonction de la structure macromoléculaire de la biomasse, confirment que les deux agents activant ont des mécanismes d'activation fondamentalement diffèrent, comme discuté précédemment. Il est cependant difficile de prévoir le degré d'activation d'une biomasse en fonction de sa composition pour un agent activant donné et d'affirmer que le choix de l'agent activant est dicté par la nature de la biomasse. Des tests avec différents agents activants doivent être menés pour chaque biomasse afin d'identifier celui qui permet d'obtenir les caractéristiques du charbon actif adaptées à l'application recherchée. La plus grande surface spécifique est obtenue à partir du bois de jatropha activé avec KOH  $(1305m^2/g)$ . Ceci peut s'expliquer par la structure lignocellulosique et la porosité naturelle du bois de jatropha qui présente d'ailleurs, un caractère plus hydrophile que les trois autres biomasses. Comme mis en évidence dans le tableau 24, bien que la méthode employée soit simple, les charbons actifs préparés à partir de bois de jatropha, coques de jatropha, noix de coco et de coques d'arachide par activation chimique (KOH et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ont donné de bons CAs dont les surfaces spécifiques s'approchent des CAs commercialisés et ceux de la littérature.

Références	Biomasses	Activation	SBET (m <sup>2</sup> /g)	I <sub>2</sub> (mg/g)	MB (mg/g)	Tuxture
						poreuse
Ce travail	Bois de Jatropha	$H_3PO_4$	1305	1056	228	méso
Ce travail	Coques d'arachide	KOH	751	880	214	Micro
Ce travail	Coques de jatropha	$H_3PO_4$	364	663	98	Més
Ce travail	Noix de coco	$H_3PO_4$	746	36	732	Meso
[36]	Noyaux d'olive	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	700-1050	489 -1049	200-250	
[28]	Bois d'eucalyptus	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	500-1239	1043	89-424	
[29]	Paille de riz	(KOH)	370-2410	220-1720	70-820	
[49]	Noyaux de pèche	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	1112-1393	-	100-200	
[37]	Plante du désert	ZnCl2	-	272-1178	23-200	
[50]	Feuilles d'artichaut	(KOH)	753-2038	852 - 1134	-	
[13]	bagasses	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	750	-	-	
[13]	paille de riz	(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	674	-	-	
[31]	Biochar	(KOH)	643	-	-	

Tableau 24: Comparaisons avec les charbons actifs synthétisés dans la littérature

#### 3.3.3 Texture poreuse

Coque de jatropha

Avec  $H_3PO_4$  comme agent activant la texture poreuse obtenue dans les conditions d'activations optimisées diffère également en fonction de la nature de la biomasse. Une texture essentiellement microporeuse est obtenue respectivement à partir des coques d'arachide et des noix de coco alors qu'à partir à partir du bois de Jatropha et coques de jatropha une texture micro-mésoporeuse est obtenue. Tout comme  $H_3PO_4$  avec KOH comme agent activant le texture poreuse obtenue diffèrent en fonction de la biomasse. Le tableau 25 résume la comparaison des deux agents activants sur la texture poreuse des charbons actifs préparés à partir des quatre biomasses.

	uetils prepares a partir des eronas.	
Biomasses	Activation par (KOH)	Activation par (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )
Diomasses	Isothermes	Isothermes
Bois de jatropha	microporeuse	micro-mésoporeuse
Coque d'arachide	microporeuse	Microporeuse
Noix de coco	microporeuse	Microporeuse

microporeuse

**Tableau 25:** Comparaison de l'influence des deux agents activant sur la texture poreuse des charbons actifs préparés à partir des biomasses

Par activation avec KOH, les isothermes d'adsorption des CAs préparés à partir des quatre biomasses présentés dans le tableau 25 sont microporeuses. Par contre, par activation avec  $H_3PO_4$ , la texture poreuse des CAs dépend de la nature de la biomasse utilisée. Les CAs issus de Bois et coques de jatropha ont une texture semblable qui est à la fois macro et

micro-mésoporeuse

mésoporeuse. Par contre, les CAs issus de Coque d'arachide et noix de coco ont une texture semblable très microporeuse. Finalement, nous avons trouvé qu'en fonction de la nature la biomasse et de l'agent activant, la texture poreuse des charbons actifs peut être modifiée en termes de (micropores ou de mésopores). Ces résultats sont très intéressants puisqu'il est possible de contrôler la porosité de CAs issus de bois et coques de jatropha en agissant sur la nature de l'agent activant et les conditions de pyrolyse.

#### 3.3.4 Indice d'iode (I<sub>2</sub>) et Indice de bleu de méthylène (MB).

Dans les conditions optimales de synthèse le KOH est meilleur agent activant que  $H_3PO_4$  que ce soit en indice d'iode ou en indice de bleu de méthylène. Car il réagit de manière efficace avec le charbon. Ce qui provoque la création et le développement de porosité. Cette différence est due certainement à la nature chimique des deux agents activants comme nous l'avons expliqué dans chapitre I (section I-3). Quelque soit l'agent activant utilisé, le bois de jatropha a une meilleure adsorption de  $I_2$  et MB que les trois autres biomasses. Chaque biomasse peut avoir une application différente : noix de coco a des capacités d'adsorption en terme d'indice d'iode comparables à celles du bois de jatropha et les coques d'arachide ont une capacité d'adsorption en indice de bleu de méthylène comparable au bois de jatropha. En terme, de surface spécifique et de porosité la comparaison des ces deux agents activants dépend de la nature de la biomasse et des conditions de pyrolyse.

## Conclusion

Les travaux décrits dans ce chapitre apportent une nouvelle contribution à l'étude de la préparation des charbons actifs à partir des coques d'arachide, des noix de coco, des coques de jatropha et de bois de jatropha. En effet, les résultats obtenus indiquent que la température de pyrolyse, la vitesse de chauffe, la nature de la biomasse ainsi que le type d'agent activant ont un effet très remarquable sur les caractéristiques des charbons préparés à partir des biomasses étudiées. Les résultats du plan d'expérience ont montré que :

- ➢ la vitesse de chauffe est le facteur le moins influent parmi les facteurs étudiés.
- la concentration de l'agent activant et la température ont des influences très remarquables surtout sur la surface spécifique.
- les interactions entre la température et la concentration surtout sur la surface spécifique sont très importantes (ne pas prendre température et concentration en valeurs hautes simultanément).

La nature de la biomasse et de l'agent activant (KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ont un effet important sur le rendement, sur l'indice d'iode, sur l'indice de bleu de méthylène et sur la texture poreuse des charbons actifs (micro, mésoporeux) d'où la nécessité de faire une optimisation pour chaque biomasse.

Les résultats montrent que l'activation par KOH des différentes biomasses que nous avons étudiées conduit exclusivement à des charbons actifs microporeux, tandis que l'activation par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> donne à la fois des charbons microporeux et mésoporeux selon le type de biomasse sélectionnée. Par conséquent, les charbons actifs préparés à partir des coques d'arachide et des noix de coco ont des textures entièrement microporeuses. Par contre les CAs obtenus à partir des coques de jatropha et de bois de jatropha ont des textures microporeuses et mésoporeuses selon l'agent activant employé. La température de pyrolyse est un paramètre très déterminant, en ce que les charbons activés par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 400°C présentent les meilleures surfaces spécifiques par rapport à ceux activés à 700°C mais l'inverse est observé par les charbons activés par KOH.

Les charbons actifs (CAs) préparés ont des surfaces spécifiques  $S_{BET}$  allant jusqu'à 1305 m<sup>2</sup>/g pour les CAs issus de bois de jatropha activés avec du KOH et à 751 m<sup>2</sup>/g pour les CAs issus de coques d'arachide activées avec du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dans des conditions d'activation optimisées qui dépendent de la nature de la biomasse. Nous voyons comme perspectives pour cette étude, (i) la synthèse de nouveaux charbons actifs ferromagnétiques dans les conditions optimales trouvées, (ii) l'étude de la performance des charbons actifs obtenus dans les conditions optimales optimales pour l'élimination des polluants dangereux qui sont souvent présents dans les eaux usées.

# Références bibliographiques du chapitre 3

- 1. Devarly Prahas, et al., *Activated carbon from jackfruit peel waste by H3PO4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization.* Chemical Engineering Journal, 2007.
- 2. Hu, Z. and M.P. Srinivasan, *Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell*. Microporous and Mesoporous Materials, 1999. **27**(1): p. 11-18.
- 3. Khezami, L., Production et caractérisation des charbons actifs à partir du bois et autres déchets végétaux: Application en traitement des eaux. Thésis, 2005: p. 101-102.
- 4. Mozammel, H.M., O. Masahiro, and B. Sc, *Activated charcoal from coconut shell using ZnCl2 activation*. Biomass and Bioenergy, 2002. **22**(5): p. 397-400.
- 5. Puziy, A.M., et al., *Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air.* carbon, 2003. **41**(6): p. 1181-1191.
- 6. RODRIGEZ-REINOSO, *Preparation and caracterizationof of activated carbons*. NATO ASI Ser E.198. **105**(Carbon coal gazification): p. 601-642.
- 7. Rodriguez-Reinoso, F., preparation and caracactérization of actived carbon from eucalyptus fraft lignin. carbon 1993. **31**(1): p. 87-95.
- 8. VALIX., M. and W.H. Cheung., *Preparation of activated carbon using low temperature carbonizationand physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption.* 2004: p. 493-501.
- 9. Xu, T. and X. Liu, *Peanut Shell Activated Carbon: Characterization, Surface Modification and Adsorption of Pb2+ from Aqueous Solution.* Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008. **16**(3): p. 401-406.
- 10. Yang, T. and A.C. Lua, *Characteristics of activated carbons prepared from pistachionut shells by physical activation.* J Colloid Interface Sci, 2003. **267**(2): p. 408-417.
- 11. Laine, J., C. A., and M. Labady, *Preparation and Characterization of Activated Carbons from Coconut Shell Impregnated with Phosphoric Acid.* 195. Carbon, 1989. **27**: p. 191-195
- Badie, G., S; and K. Laila, B., Activated Carbon from Sugar Cane Bagasse by Carbonisation in the presence of Inorganic Acids;. J. Chem. Tech. Biotechnol, 1994.
   61: p. 87-92.
- 13. Dimitrios Kalderis, et al., *Production of activated carbon from bagasse and rice husk* by a single-stage chemical activation method at low retention times. Bioresource Technology, 2008.
- 14. Idriss Ahmed Hared, et al., *Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies.* J. Anal. Appl. Pyrolysis 2006. **79** (2007): p. 101-105.
- 15. Yulu Diao, W.P. Walawender, and L.T. Fan, *Activated carbons prepared from phosphoric acid of grain sorghum* Bioresource Technology 2000. **81** (2002): p. 45-52.
- 16. Cagnon, B., et al., *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 (2009) **100**: p. 292-298.
- 17. Demirbas, A., Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004. **71**(2): p. 803-815.
- 18. Amaya A, P.r.J., Tancredi N, Cordero T., *Activated carbon pellets from euca-lyptus char and tar TG studies.* J Therm Anal Calorim ;. 2007. **89:**: p. 987-91.
- 19. Tancredi N, et al., *CO2 gasification of eucalyptus wood chars*. Fuel 1996. **75:**: p. 1505-8.

- 20. Adinata D, WanDaudW, and A. M., *Production of carbon molecular sieves from* palmshell based activated carbon by pore sizesmodification with benzene for methane selective separation. Fuel Process Technol, 2007. **88**: p. 599-605.
- 21. Jagtoyen, M. and F. Derbyshire, Activated carbons from yellow poplar and white oak by  $H_3PO_4$  activation. carbon, 1998. **36**(7-8): p. 1085-1097.
- 22. Raveendran, K. and A. Ganesh, Adsorption characteristics and pore-development of biomass-pyrolysis char. Fuel, 1998. **77**(7): p. 769-781.
- 23. Zuo, S., et al., *Effects of the crystallinity of lignocellulosic material on the porosity of phosphoric acid-activated carbon*. carbon, 2009. **47**(15): p. 3578-3580.
- 24. Mohamed, A.R., M. Mohammadi, and G.N. Darzi, *Preparation of carbon molecular* sieve from lignocellulosic biomass: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. **14**(6): p. 1591-1599.
- 25. Lua, A.C. and T. Yang, *Effects of vacuum pyrolysis conditions on the characteristics* of activated carbons derived from pistachio-nut shells. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **276**(2): p. 364-372.
- 26. Xin-hui, D., et al., *Comparison of activated carbon prepared from Jatropha hull by conventional heating and microwave heating*. Biomass and Bioenergy, 2011. **35**(9): p. 3920-3926.
- 27. Salman, J.M. and B.H. Hameed, *Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **175**(1-3): p. 133-137.
- 28. Patnukao, P. and P. Pavasant, *Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation*. Bioresource Technology, 2008. **99**(17): p. 8540-8543.
- 29. Oh, G.H. and C.R. Park, *Preparation and characteristics of rice-straw-based porous carbons with high adsorption capacity*. Fuel, 2002. **81**(3): p. 327-336.
- 30. Nieto-Delgado, C. and J.R. Rangel-Mendez, *Production of activated carbon from* organic by-products from the alcoholic beverage industry: Surface area and hardness optimization by using the response surface methodology. Industrial Crops and Products, 2011. **34**(3): p. 1528-1537.
- 31. R. Azargohar and A.K. Dalai, *Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies.* Microporous and Mesoporous Materials (2008) **110** p. 413-421.
- 32. Yang, J. and K. Qiu, *Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal.* Chemical Engineering Journal, 2010. **165**(1): p. 209-217.
- 33. Molina-Sabio, M. and F. Rodríguez-Reinoso, *Role of chemical activation in the development of carbon porosity*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **241**(1-3): p. 15-25.
- 34. Zhong, Z.-Y., et al., *Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwaveinduced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption.* Industrial Crops and Products, 2012. **37**(1): p. 178-185.
- 35. Zhao, J., et al., *Pore structure control of mesoporous carbon as supercapacitor material*. Materials Letters, 2007. **61**(23–24): p. 4639-4642.
- R. Aravindhan, J.R. R, and B.U. Nair, *Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 162: p. 688–694.
- 37. B. Bestani, et al., *Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant*. Bioresource Technology, 2008. **99**: p. 8441–8444.
- 38. Rafatullah, M., et al., *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review.* Journal of Hazardous Materials, 2010. **177**(1-3): p. 70-80.

- 39. Rodríguez-Reinoso, F. and A. Sepúlveda-Escribano, *Chapter 9 Porous Carbons in Adsorption and Catalysis*, in *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, H.S. Nalwa, Editor. 2001, Academic Press: Burlington. p. 309-355.
- 40. Solum, M.S., et al., *Evolution of carbon structure in chemically activated wood*. carbon, 1995. **33**(9): p. 1247-1254.
- 41. Jagtoyen, M. and F. Derbyshire, *Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood.* carbon, 1993. **31**(7): p. 1185-1192.
- 42. Idriss Ahmed Hared, et al., *Pyrolysis of wood impregnated with phosphoric acid for the production of activated carbon: Kinetics and porosity development studies.* J. Anal. Appl. Pyrolysis 2007. **79**: p. 101-105.
- 43. Yanping Guo and David A. Rockstraw, *Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation*. Bioresource Technology 2006. **98**(2007): p. 1513-1521.
- 44. Carvalho, A.P., et al., *P reparation of activated carbons from cork waste by chemical activation with KOH*. Carbon 2003. **41** p. 2873-2884.
- 45. Otowa, T., Y. Nojima, and T. Miyazaki, *Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification.* carbon, 1997. **35**(9): p. 1315-1319.
- 46. Carlos Moreno-Castilla, et al., *Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons.* Carbon, 2001. **39** p. 1415-1420.
- 47. Yang, T. and A.C. Lua, *Characteristics of activated carbons prepared from pistachionut shells by potassium hydroxide activation*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **63**: p. 113-124.
- 48. Gregg, S. and K.S.W. Sing, *In Adorption Surface Area Adsorption and Porosity*. 2nd ed Academic Press London, 1982: p. 2-4.
- 49. Attia, A.A., B.S. Girgis, and N.A. Fathy, *Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H3PO4 activation: Batch and column studies.* Dyes and Pigments, 2008. **76**(1): p. 282-289.
- 50. Benadjemia, M., et al., *Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves.* Fuel Processing Technology, 2011. **92**(6): p. 1203-1212.

# CHAPITRE 4: ELABORATION DE CHARBONS ACTIFS FERROMAGNETIQUES

# CHAPITRE 4: ELABORATION DES CHARBONS ACTIFS FERROMAGNETIQUES

### Introduction

Lorsqu'un charbon actif devient saturé de produits adsorbés tels que des métaux lourds, des composés organiques etc. ses pores sont remplis et il faut donc le retirer du milieu afin, soit de le remplacer, soit le régénérer pour pouvoir l'utiliser à nouveau. Cependant, l'utilisation de charbons actifs en poudre dans les procédés de traitement des effluents aqueux est souvent confrontée à des problèmes de colmatage des filtres au cours de la récupération liquide/charbon après traitement. Pour résoudre ces problèmes, une solution consiste à préparer des charbons actifs ferromagnétiques (CAF) [1-3]. Il est extrêmement intéressant de disposer d'un charbon actif à propriété ferromagnétique permanente pour faciliter la récupération. Il suffit en effet, d'appliquer un champ magnétique externe au-dessus du lit de matériau à récupérer, ce qui a pour effet d'attirer immédiatement le matériau sous l'effet du champ magnétique généré par l'aimant ou l'électro-aimant. L'intérêt de mettre en place des CAF est de i) faciliter d'une part leur récupération en solution après traitement à l'aide de séparateurs magnétiques, d'autre part ii) cette technique permet d'éviter des problèmes de colmatage des filtres souvent rencontré lors de l'utilisation de charbons actifs traditionnels en poudre, et, iii) si le charbon actif est bien uniformément ferromagnétique il est possible de l'utiliser sous forme de fine poudre afin d'optimiser les surfaces de contact avec le milieu.

Les charbons actifs ferromagnétiques (CAF) sont des matériaux carbonés qui présentent à la fois deux caractéristiques fondamentales. Ils sont dotés de propriétés magnétiques dues à la présence de certaines particules magnétiques incorporées dans leur matrice carbonée et d'une porosité caractérisée par des surfaces spécifiques et des volumes poreux élevés. L'obtention de CAF peut se faire suivant deux approches : la première consiste à fixer des particules magnétiques telles que le Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sur des charbons actifs [4]. L'autre approche est basée sur l'imprégnation préalable de la biomasse avec des sels de métaux de transition donnant des oxydes ou des métaux aux propriétés magnétiques tel que le nickel ou le fer (nitrate de nickel, nitrate de fer, chlorure de fer etc.) [5]. Suivant cette seconde méthode, l'origine des propriétés magnétiques découle des conditions de pyrolyse et d'imprégnation. Dans le cadre de notre étude, notre choix s'est porté sur la deuxième méthode car elle nous semble la plus simple à mettre en œuvre et fait suite à des travaux antérieurs menés au CIRAD (cf brevet). De plus,

cette méthode est connue pour offrir des charbons actifs en poudre uniformément ferromagnétiques. Dans ce chapitre, la préparation, la caractérisation et la séparation des charbons actifs ferromagnétiques obtenus à partir de biomasse lignocellulosique sont étudiés.

Afin d'optimiser les propriétés magnétiques et la porosité (surface spécifique et volume des pores) des charbons actifs ferromagnétiques, nous avons étudié l'influence des paramètres de synthèse (ratio d'imprégnation, température de pyrolyse, nature de la biomasse et nature des précurseurs métalliques). Les charbons actifs obtenus ont été caractérisés en termes de texture poreuse et de propriétés magnétiques et leur séparation magnétique en phase liquide sous l'effet de champs magnétique a été étudiée. Enfin, les CAF présentant les plus grandes surfaces spécifiques et étant récupérables par la séparation magnétique ont été sélectionnés pour une caractérisation plus approfondie par diffraction aux rayons X et magnétométrie à SQUID (Super Conducting Quantum Interference Device).

# 4. Résultats et discussion

## 4.1 Fixation ou insertion du fer dans les biomasses imprégnées

Avant de présenter les résultats des teneurs en fer inséré dans les deux biomasses imprégnées avec le chlorure de fer et le nitrate de fer, nous montrons dans la Figure 42 les modifications observées sur la biomasse, par exemple le bois de jatropha, qui se traduisent par un changement de couleur après imprégnation.



biomasse non imprégnée

biomasse imprégnée avec un ratio 1:4

biomasse imprégnée avec un ratio 1:1

Figure 42: Photographie du bois de jatropha non imprégné et imprégné avec le chlorure de fer

D'après les travaux de Richardson [6] et Shukla et al. [28], l'insertion des cations métalliques comme le fer fait intervenir des mécanismes d'adsorption électrostatique, d'échange ionique et de complexation entre certains groupements fonctionnels de la matrice lignocellulosique. La figure 43 présente la teneur en fer fixée dans les deux biomasses utilisées à savoir le bois de jatropha et les coques d'arachide.





Il apparait sur la figure 43 que pour un même type de sel métallique, le bois de jatropha fixe plus de fer que les coques d'arachide pour un même ratio d'imprégnation. Ce phénomène pourrait être lié aux propriétés physicochimiques des deux biomasses. Le bois de jatropha est très poreux et peu dense, tandis que les coques d'arachide sont moins poreuses et plus denses. De plus, en considérant les résultats de la composition macromoléculaire (chapitre 3, section 3.1), on s'aperçoit que le bois jatropha est riche en cellulose (48,04%) tandis les coques d'arachide en contiennent beaucoup moins et sont d'avantage composées de lignine (33,48%). Certains groupements fonctionnels tels que les groupes carboxyle, polyol ou phénol présents à la surface de la biomasse sont connus pour former des complexes stables avec les ions fer III  $(Fe(H_2O)_6^{3+})$ . Il semble que ce type d'interactions soit plus important avec le bois de Jatropha qu'avec les coques d'arachides, ce qui peut s'expliquer par leur différence de composition et de structure macromoléculaire. De plus la teneur en fer insérée dans la biomasse augmente avec la concentration en fer de la solution et quand on passe du nitrate au chlorure pour le précurseur de fer. La modification de la couleur de la biomasse après imprégnation et les résultats de l'analyse du fer démontrent qu'il y a une insertion de fer au sein de la matrice lignocellulosique des deux types de biomasse.

# 4.2 Séparation magnétique en milieu sec des charbons actifs ferromagnétiques

Pour tester les propriétés magnétiques, nous avons mis au point une méthode d'analyse qualitative en utilisant un aimant permanent. Le but de cette analyse est i) de voir si les charbons préparés ont des propriétés magnétiques permanentes et ii) de quantifier le pourcentage massique de différents charbons actifs, qu'il est possible de retirer d'un bécher à l'aide d'un aimant permanent. A travers cette analyse, nous avons étudié par la méthode du plan d'expérience, l'influence de la température de pyrolyse, du ratio d'imprégnation et la nature du sel métallique sur les propriétés magnétiques. Les Tableaux 26 et 27 présentent les résultats de la séparation magnétique en milieu sec sur les charbons issus du bois de jatropha et des coques d'arachide.

			Fe	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			
Ratio		1:1	1:2	1:3	1:4	1:1	1:4
$T = 400^{\circ}C$	Ta	21,03	17,94	14,90	15,84	19,27	12,21
$T = 600^{\circ}C$	Ta	69,53	87,77	69,66	72,98	40,63	30,74
$T=700^{\circ}C$	Ta	59,66			78,76	70,31	53,67

Tableau 26: Résultats de l'expérimentation avec les CAF issus des coques d'arachide

*Où* T<sub>a</sub> (%) est le pourcentage de particules retenues par l'aimant appelé taux de capture

			Fe	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			
Ratio		1:1	1:2	1:3	1:4	1:1	1:4
T= 400°C	Ta	65,85	76,89	33,12	18,97	35,97	36,54
$T = 600^{\circ}C$	Ta	96,87	97,72	88,21	83,20	50,98	44,35
T= 700°C	Ta	94,13			93,95	55,78	68,40

Tableau 27: Résultats de l'expérimentation avec les CAF issus de bois de jatropha

*Ou* T<sub>a</sub> (%) *est le pourcentage de particules retenues par l'aimant appelé taux de capture* 

Les résultats de la séparation magnétique en milieu sec révèlent que les charbons issus des deux biomasses ont des propriétés magnétiques avec les deux types de précurseurs. Dans les meilleures conditions, 98% de la masse de charbon est retirée par l'aimant permanent. Les taux de capture diffèrent en fonction de la nature des deux précurseurs métalliques et suivant la nature de la biomasse la température de pyrolyse et le ratio d'imprégnation. Ceci peut être due à la différence de la teneur en fer insérée dans les deux biomasses puisque les résultats de la section 4.1 ont montré que le bois de jatropha s'imprègne mieux que les coques d'arachide et que le chlorure de fer est plus efficace que le nitrate de fer. Il apparait que les paramètres de

synthèse (température et ratio d'imprégnation) ont une influence très remarquable sur le pourcentage massique des charbons capturés par l'aimant et donc sur les propriétés magnétiques. Ainsi, pour mieux interpréter les résultats expérimentaux obtenus, la méthodologie de la recherche expérimentale a été utilisée. Cette approche permet d'identifier les facteurs les plus influents sur le taux de capture.

Dans le but d'identifier les conditions de synthèse qui permettent de maximiser la séparation magnétique des charbons actifs ferromagnétiques, nous avons étudié l'influence des paramètres suivants : la nature de la biomasse (bois de jatropha et coque d'arachide), la nature du précurseur métallique (nitrate de fer et chlorure de fer), le ratio d'imprégnation (1 :4 et 1 :1) et la température finale de pyrolyse (400°C et 700°C). Les résultats de l'influence de la température de pyrolyse, du ratio d'imprégnation et les interactions entre ces facteurs sont présentés et discutées pour chaque biomasse et pour chaque précurseur. Les figures 42 et 43 représentent les effets et les interactions des facteurs température et ratio d'imprégnation sur le taux de capture des CAF issus de bois de jatropha et de coques d'arachide. Les surfaces de réponse permettent d'avoir une vue globale de la réponse (résultat) dans le domaine d'étude sont présentées sur les figures 44 et 45.



Figure 44: Effets des facteurs sur le taux de capture pour le cas des CAF issus des coques d'arachide


**Figure 45 :** Effets des facteurs sur le taux de capture pour le cas des CAF issus du bois de jatropha Les résultats présentés dans les figures 44 et 45 montrent clairement que la température de pyrolyse est le facteur (a<sub>1</sub>) le plus influent du système. Son effet est positif sur le pourcentage de particules attirées par l'aimant. Cela veut dire qu'une augmentation de la température de pyrolyse, de 400 à 700°C modifient significativement les propriétés magnétiques des CAF. Ce phénomène est observé quelque soit le sel de fer et la nature de biomasse employée. Par contre, le ratio d'imprégnation ou la concentration en précurseur métallique employée n'a pas un effet significatif sur la séparation magnétique de même que l'interaction entre les deux facteurs (température-ratio d'imprégnation). Dans le but d'étudier l'influence des deux facteurs, la température et le ratio d'imprégnation sur le taux de capture, nous avons tracé les courbes de surface de réponses dans les figures 46 et 47.



**Figure 46**: Courbe des surfaces de réponse du taux de capture en fonction de la température de pyrolyse et du ratio imprégnation cas du chlorure de fer (FeCl<sub>3</sub>) (a) et du nitrate de fer (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(b) coques d'arachide



**Figure 47:** Courbes des surfaces de réponse du taux de capture en fonction de la température de pyrolyse et du ratio imprégnation cas du chlorure de fer (FeCl<sub>3</sub>) (a) et du nitrate de fer (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(b) bois de jatropha

Au vu des résultats des Figures 44 et 45, nous pouvons affirmer que les zones ayant les taux de capture les plus élevés sont obtenus dans les conditions impliquant de fortes températures de pyrolyse (entre 640°C et 700°C). Cependant, le type de précurseur de fer joue un rôle important dans l'optimisation des propriétés magnétiques. Les conditions les plus favorables pour obtenir des CAF magnétiquement séparables sont des températures de pyrolyse proches de 700°C et des ratios d'imprégnation compris entre (1 :4) et (1 :1) pour les CAF obtenus avec FeCl<sub>3</sub> avec des taux de capture compris entre 80% et 90%. Pour les CAF obtenus avec Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, il ressort que la température de pyrolyse est le facteur principal à prendre en compte dans l'élaboration des CAF. Contrairement aux CAF à base de coques d'arachide, les CAF à base du bois de jatropha ont des taux de capture pouvant aller jusqu'à 100% pour les charbons imprégnés par FeCl<sub>3</sub> et 70% pour ceux imprégnés par Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Les conditions les plus favorables plus favorables pour optimiser le taux de capture sont réalisées vers les températures de pyrolyse les plus élevées (entre 670°C et 700°C) et avec de ratio d'imprégnation faible 1 :4.

Le taux de capture croit avec la température de 400°C à 600°C pour les différents ratios d'imprégnation FeCl<sub>3</sub>. Dans l'intervalle de température 600°C à 700°C, il apparait une baisse du taux de capture pour les forts ratios d'imprégnation (1 : 1) et une hausse du même taux pour les faibles ratios (1 :4). Ainsi, aux fortes températures de pyrolyse, de l'ordre de 700°C, le comportement des CAF diffère et cela en fonction de la teneur en FeCl<sub>3</sub>.

De plus, il apparait qu'une augmentation de la température de pyrolyse favoriserait une amélioration de l'aimantation des CAF et que pour des fortes températures de pyrolyse, la concentration en fer de la solution devient un paramètre de faible impact car les taux de capture pour les différentes teneurs sont du même ordre de grandeur. De façon globale, les CAF issus du bois de jatropha présentent des taux de captures plus importants et ce pour des températures de pyrolyse et concentrations identiques que ceux obtenus avec les coques d'arachide. Une équipe de recherche brésilienne [7] a montré que le caractère magnétique des CAF préparés à partir de précurseurs de fer serait dû à la formation d'oxydes de fer tels que la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et la maghémithe ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Cependant les réactions d'oxydation peuvent engendrer aussi d'autres oxydes de fer non magnétiques tels que l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et la goéthite ( $\alpha$ -FeO(OH)). Nous nous intéressons à ces questions dans la partie 4.7 dans laquelle les phases de fer ont été identifiées par diffraction aux rayons X.

## 4.3 Sélection du précurseur de fer

L'objectif de cette partie est de sélectionner le précurseur de fer pouvant offrir des charbons ayant des propriétés texturales et magnétiques intéressantes. Dans le cadre de notre expérimentation, nous disposons de charbons actifs issus de biomasses telles que les coques d'arachide et le bois de jatropha, ayant été imprégnées dans des solutions de FeCl<sub>3</sub> et de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, dans les proportions de ratio d'imprégnation 1 :1. Nous avons comparé dans un premier temps le taux de capture pour les deux précurseurs métalliques et pour les deux biomasses. Nous avons ensuite caractérisé la texture poreuse des charbons à partir des isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub>. La figure 48 met en évidence la comparaison des deux précurseurs de fer sur le taux de capture et la figure 49 présente les isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> des différents CAF.



**Figure 48**: Taux de capture des CAF préparés avec deux précurseurs de fer, différentes températures de pyrolyse, un ratio d'imprégnation 1:1, à partir des coques d'arachide et du bois de Jatropha

Les résultats ont montré que quelque soit la température de pyrolyse, l'agent activant FeCl<sub>3</sub> donne taux de capture. Ceci est valable pour les deux biomasses (bois de jatropha et coque d'arachide). Il ressort aussi des résultats que les taux de capture varient linéairement avec la température de pyrolyse et qu'à 700°C plus de 80% des charbons sont retenus par l'aimant (cas de coques d'arachide), 90% pour le bois de jatropha. Les CAF obtenus en utilisant FeCl<sub>3</sub>, à la concentration 1:4, présentent des taux de capture plus élevés que ceux obtenus en utilisant Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, quel que soit la température de pyrolyse. De plus, aux températures de pyrolyse élevées (700°C) correspondent les taux de capture ; ainsi la température de pyrolyse favorise le caractère ferromagnétique des CAF à base des coques d'arachide.



Figure 49: Comparaison des deux sels de fer pour les charbons actifs ferromagnétiques pour un ratio d'imprégnation 1 :1 et à la température de pyrolyse de 700°C.

Les courbes d'isothermes d'adsorption représentées dans la Figure 49 sont du type I et sont ceux qui caractérisent des adsorbants essentiellement microporeux. Les CAF microporeux ont des surfaces spécifiques BET allant de 452 m<sup>2</sup>/g pour le cas des coques d'arachide et 358 m<sup>2</sup>/g pour le cas du bois de jatropha. Ces valeurs sont plus faibles que celles présentées dans le chapitre 3 où les charbons actifs (CAs) préparés ont des surfaces spécifiques S<sub>BET</sub> allant jusqu'à 1305 m<sup>2</sup>/g pour les CAs issus de bois de jatropha activés avec du KOH et à 751 m<sup>2</sup>/g pour les CAs issus de coques d'arachide activées avec du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Il ressort des résultats que quel que soit le sel métallique utilisé, la texture poreuse des CAF reste semblable et ceci est valable pour les deux biomasses. En prenant en considération les propriétés magnétiques et la porosité des charbons obtenus à partir des deux biomasses, nous avons sélectionné le chlorure de fer car il offre les CAF présentant les propriétés magnétiques les plus intéressantes pour la séparation. Dans la suite de cette étude, le chlorure de fer est utilisé pour optimiser l'élaboration des CAF.

## 4.4 Optimisation de la porosité des charbons actifs ferromagnétiques

Dans le but d'optimiser les propriétés texturales (surface spécifique et volume poreux) des charbons ferromagnétiques préparés à partir de bois de jatropha et des coques d'arachide, nous avons fait varier deux paramètres de synthèse : le ratio d'imprégnation (FeCl<sub>3</sub>) et la température de pyrolyse. Ces deux paramètres sont supposés avoir un impact sur la texture poreuse (comme nous l'avons montré dans le chapitre 3) et les propriétés magnétiques des charbons actifs. Le Tableau 28 présente les caractéristiques de la porosité des CAF préparés à partir de bois de jatropha et de coques d'arachide.

CAF	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume total (cm <sup>3</sup> /g)	Volume micropore	Diamètre moyen (Å)
BJ:1:4-700	493,94	0,2070	0,1930	13,96
BJ:1:4-400	176,61	0,1357	0,0751	14,01
BJ:1:1-700	412,21	0,1731	0,1610	14,41
BJ:1:1-400	74,76	0,0382	0,0290	15,17
BJ:1:2-600	309,46	0,1323	0,1211	13,94
CA:1:4-700	579	0,2330	0,2240	13,64
CA:1:4-400	20 3	0,0650	0,0620	14,75
CA:1:1-700	406	0,1686	0,1662	13,48
CA:1:1-400	156	0,0850	0,0815	14,83
CA:1:2-600	391	0,1630	0,1650	13,76

**Tableau 28:** Caractéristiques de la porosité des CAF préparés à partir du bois de jatropha (BJ) et de coques d'arachide (CA) activés avec le FeCl<sub>3</sub>

De très grandes variations de surface spécifique  $S_{BET}$  sont observées, les valeurs de  $S_{BET}$  variant de 203 m²/g à 579 m²/g pour les CAF issus de coques d'arachide (75 m²/g à 49 m²/g pour les CAF issus Bois de jatropha (BJ). Les surfaces spécifiques  $S_{BET}$  les plus élevées obtenues démontrent l'intérêt de la méthode d'activation pour l'obtention de CAF compte tenu de sa simplicité de mise en œuvre. Ainsi, la surface spécifique des CAF augmente avec la température quelque soit le ratio d'imprégnation utilisé; de même que le volume des micropores. Cependant, une progression inverse est observée lorsque la concentration de la solution en sel de fer augmente. A température de pyrolyse constante, la surface spécifique et le volume poreux diminuent lorsqu'on passe des ratios d'imprégnation 1:4 à 1:1. Il semblerait qu'une hausse de la quantité d'agent activant entraine un encombrement de la surface des CAF à l'origine de la baisse de la surface spécifique observée. Le volume des micropores des CAF issus de coques d'arachide évolue aussi positivement avec la température. A un ratio d'imprégnation égale à 1:4, le volume de micropores est de 0,0620 cm³/g à la température de 400 °C contre 0,2240 cm³/g pour une température 700°C.

A l'analyse des résultats présentés dans le tableau 28, il ressort que la température de pyrolyse et le ratio d'imprégnation ont des effets significatifs sur la surface spécifique  $S_{BET}$  des CAF et

sont discutés dans les paragraphes suivants. Les effets et les interactions de ces 2 facteurs sur la surface spécifique des CAF issus du bois de jatropha et des coques d'arachide sont représentés dans la figure 50.



**Figure 50 :** Effets des facteurs (a1= température et a2= ratio d'imprégnation )sur la surface spécifique des CAF issus de bois de jatropha et de coques d'arachide activés par le FeCl<sub>3</sub>.

## • Effet de la température sur la surface spécifique

Quel que soit la biomasse utilisée (coque d'arachide ou bois de jatropha), l'augmentation de la température de pyrolyse a pour conséquence d'accroitre la surface spécifique  $S_{BET}$ . Une augmentation de la température de 400°C à 700°C entraine le développement de la surface spécifique de plus de 100 m<sup>2</sup>/g. La température de pyrolyse apparaît comme étant le facteur le plus déterminant sur la surface spécifique. Ce phénomène a été observé par activation avec l'hydroxyde de potassium (voir 3.2.2 du chapitre 3).

## • Effet du ratio d'imprégnation sur la surface spécifique

Le facteur (a<sub>2</sub>), qui représente le ratio d'imprégnation, a un effet qui n'est pas significatif sur la surface spécifique. De plus, on note que l'interaction entre les deux facteurs est négligeable et a peu d'impact face à la prédominance du facteur température. Ces effets sont en accord avec les résultats discutés dans le chapitre 3 sur l'optimisation des charbons activés par l'hydroxyde potassium; l'augmentation de la température favorise la microporosité et donc la hausse de la surface spécifique tandis que une hausse du ratio d'imprégnation pourrait conduire à des réactions de formation de composés (carbures, goudrons, carbonates, ...) obstruant la surface des CAF

• Surface de réponse sur la surface spécifique

Les surfaces de réponse relatives aux évolutions de la surface spécifique des CAF en fonction des facteurs température de pyrolyse et ratio d'imprégnation montrent une progression de la surface spécifique dans des sens identiques pour les deux biomasses, à savoir vers les hautes températures et les faibles concentrations comme présentées dans la figure 51.



**Figure 51:** Courbes de surface de réponse de la surface spécifique en fonction de la température et du ratio d'imprégnation des CAF issus de coques d'arachide (a) et de bois de jatropha (b)

L'analyse de la surface de réponse nous indique que les plus grandes surfaces spécifiques (400 à 600 m<sup>2</sup>/g) sont atteintes pour les hautes températures (600°C à 700 °C) et sur une plage assez étendue de ratio d'imprégnation (0,25 à 0,925) pour le cas des CAF obtenus avec le bois de jatropha et sur une plage plus restreinte (0,25 a 0,4) pour le cas des CAF issues des coques d'arachide. La grande surface spécifique est obtenue avec le CAF CA 1 : 4 700. Ce résultat est intéressant car il démontre qu'il est possible d'obtenir des CAF ayant des surfaces spécifiques élevées avec des faibles teneurs en fer. Il semble ainsi possible « d'adapter « le taux de fer dans le CA en fonction du type de séparateur sans influencer la porosité du CAF. Ces résultats sont en accord avec ceux de C. Nieto et al qui ont déterminé les conditions optimales de préparation de charbons actifs à partir de sous-produits de brasserie activés par le ZnCl<sub>2</sub>. Ils ont mis en évidence que les optimums étaient réalisés à haute température et faibles concentrations en agent activant. Le FeCl<sub>3</sub> qui est un acide de Lewis plus dur que le ZnCl<sub>2</sub> s'attaquerait plus facilement aux composés basiques issus des réactions d'oxydoréduction qui ont lieu en surface, entrainant une libération des micropores occupés par les ions fer, contribuant donc à un accroissement de la surface spécifique. Aussi l'acide ZnCl<sub>2</sub> nécessiterait d'être utilisé en plus grande quantité afin d'atteindre les effets obtenus par le FeCl<sub>3</sub> à faible concentration.

Pour les CAF préparés à base de bois de jatropha, on constate que la température de pyrolyse a également un impact positif prépondérant sur la surface spécifique alors que le ratio d'imprégnation a un effet négatif moins marqué. De plus, il apparaît que l'interaction entre ces deux paramètres est faible. Les meilleures surfaces spécifiques sont obtenues pour de fortes températures de pyrolyse, entre 640°C et 700°C, et aux ratios d'imprégnation variant sur un large domaine de valeur. Cette tendance est illustrée par les deux CAF présentant les plus grandes surfaces spécifiques : le CA 1 : 4 700 et le BJ 1 : 4 700 avec respectivement 535 m<sup>2</sup>/g et 457 m<sup>2</sup>/g (Tableau 27). De plus, on remarque que la valeur maximale de la surface spécifique au niveau des CA à base de BJ (entre 400 et 500 m<sup>2</sup>/g) est inférieure à celle des coques d'arachide (entre 500 et 600 m²/g). On note, par ailleurs, que l'obtention des plus grandes surfaces spécifiques fait intervenir des températures de pyrolyse élevées (670°C à 700°C) et un faible ratio d'imprégnation, pour les CAF issus des deux biomasses. Les isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> des CAF sont présentées sur la figure 52 (A et B). Les profils obtenus pour les CAF mettent en évidence des isothermes d'adsorption de type I selon la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT) [8]. Ce type d'isotherme est obtenu avec des charbons actifs ayant principalement des micropores qui se remplissent à des basses pressions et est caractérisé par l'existence d'un palier horizontal traduisant une saturation du charbon actif, malgré l'augmentation de la pression relative (voir chapitre 2.3.5). Les charbons actifs ferromagnétiques préparés à partir du bois de jatropha et de coques d'arachide possèdent une texture essentiellement microporeuse (Figure 52). La figure 53 (a et b) confirme la microporosité des charbons actifs avec une distribution de taille des pores presque équivalente, qui est comprise entre 10 et 20 Å, centrée dans le domaine des supermicropores. La distribution de la taille des pores des charbons actifs préparés met également en évidence une petite contribution mésoporeuse. Ceux-ci présentent un intérêt pour favoriser la diffusion des petites molécules qui sont présentes en solution dans la porosité interne des CAF ce qui contribue à améliorer ainsi les cinétiques d'adsorption. Dans ce cas on note que leur intérêt est limité puisque les mésopores observés sont très faibles et ont des tailles voisines des micropores.



**Figure 52**: Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K des CAF préparés à partir de bois de jatropha (a) et de coques d'arachide (b) selon différentes conditions de température de pyrolyse et de ratio d'imprégnation.



Figure 53: Courbe de distribution de la taille des pores par la méthode de Dibunin-Astakhov des CAF préparés à partir de bois de jatropha (a) et de coques d'arachide (b)

## 4.5 Optimisation de la porosité des charbons actifs ferromagnétiques en utilisant deux agents activants.

Dans le but d'obtenir des charbons actifs qui ont une grande surface spécifique et des propriétés magnétiques intéressantes nous avons procédé à une double imprégnation en utilisant les agents activants suivants : KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et FeCl<sub>3</sub>, puisque les résultats présentés dans le chapitre 3 ont montré des surfaces spécifiques de 1305 m<sup>2</sup>/g par imprégnation du bois de jatropha avec KOH et 751 m<sup>2</sup>/g par imprégnation de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avec les coques d'arachide. Après séchage des biomasses imprégnées avec KOH ou H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sont de nouveau mise en solutions mais cette fois ci contenant FeCl<sub>3</sub>. Les premiers résultats observés ont montré que par imprégnation successive avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + FeCl<sub>3</sub>, les charbons actifs obtenus n'ont pas de propriétés magnétiques. Par contre avec une imprégnation successive avec KOH + FeCl<sub>3</sub>, les charbons obtenus présentent bien des propriétés magnétiques. Ces phénomènes s'expliquent par le faite qu'il existe des réactions chimiques qui ont lieu entre le H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> résiduel dans la biomasse et FeCl<sub>3</sub> et ce qui n'est pas le cas entre KOH et FeCl<sub>3</sub>. En milieu aqueux, les ions Fe<sup>3+</sup> réagissent avec les ions phosphates PO4<sup>3-</sup> pour former le phosphate fer (FePO<sub>4</sub>) comme le montre l'équation suivante (4.6).

## $(F_e^{3+} + 3Cl^-) + (3H^+ + PO_4^{3-}) \rightarrow FePO_4 + 3HCl$ (4.6)

Après imprégnation de la biomasse par l'acide orthophosphorique, il y a des ions phosphates qui restent fixer sur le squelette carboné. Par conséquent ces derniers réagissent ensuite avec les ions Fe<sup>3+</sup> pendant l'imprégnation. Par contre, avec le KOH pourrait réagir avec d'autres groupements fonctionnels pour former des complexes et aucune interaction n'a eu lieu avec la réaction (KOH+FeCl<sub>3</sub>) en solution. Nous avons déterminé les surfaces spécifiques obtenues dans ces conditions et nous les avons comparé avec les résultats obtenus suite à l'imprégnation avec FeCl<sub>3</sub>. Les résultats sont présentés dans la Figure 54 ci-dessous.



Figure 54: Effet de l'imprégnation de la double imprégnation successive sur la surface spécifique des charbons actifs ferromagnétiques

L'action des agents activants n'a pas un effet remarquable sur la surface spécifique des charbons actifs. Les résultats présentés sur la Figure 54 montrent clairement que, quel que soit la biomasse prise, l'imprégnation avec FeCl<sub>3</sub> donne de meilleures surfaces spécifiques que celles obtenues avec la double imprégnation successive KOH+FeCl<sub>3</sub>. Nous pouvons dire que l'imprégnation successive ne donne pas les résultats espérés en ce qui concerne sur la surface spécifique. Après imprégnation et pyrolyse, les agents activants employés laissent des traces au sein de la structure carbonée et cela pourrait empêcher le développement de la surface spécifique. Par conséquent, en effectuant une double imprégnation (KOH+FeCl<sub>3</sub>) les traces des agents activants deviennent plus importantes par rapport à la simple imprégnation FeCl<sub>3</sub>. De ce fait l'utilisation d'une double imprégnation avant l'étape de la pyrolyse n'occasionne pas une augmentation de la surface spécifique des CAF et ceci est valable pour les deux biomasses.

Les résultats ont montré que les charbons actifs préparés par imprégnation avec  $FeCl_3$  de bois de jatropha et de coques d'arachide ont des propriétés ferromagnétiques et des surfaces spécifiques comprises entre 457 et 579 m<sup>2</sup>/g respectivement. La température de pyrolyse et la concentration en sel métalliques sont des facteurs qui ont une influence sur la surface spécifique et sur les propriétés magnétiques. Vu que les résultats ne sont pas meilleurs que pour une activation simple avec  $FeCl_3$ . Dans la suite nous allons tester à l'aide d'un électro-

aimant la séparation magnétique de ces charbons ferromagnétiques dans une phase aqueuse et étudier l'origine et la présence de nanoparticules qui rendent les charbons ferromagnétiques.

# 4.6 Test de séparation magnétique en milieu aqueux sur les charbons actifs ferromagnétiques

Dans un premier temps nous avons étudié la séparation sous l'effet du champ magnétique de tous les charbons préparés à partir de coques d'arachide et du bois de jatropha. Ce sont les mêmes échantillons utilisés dans l'étude de la séparation en milieux sec. Les Tableaux 29 et 30 présentent les résultats observés au cours de l'expérimentation. Ces tests révèlent qu'en milieu aqueux, sous l'influence d'un champ magnétique suffisamment intense, tous les charbons sont aimantés plus ou moins fortement.

**Tableau 29:** Cas des charbons ferromagnétiques préparés à partir de bois de jatropha (V=25 ml, m=100mg ; -- : aimantation faible ; - : aimantation moyenne ; +:aimantation forte ; ++:aimantation

Echantillons	Masse (g)	310mT	120mT	81mT	58mT	44mT
400-3%FeCl3.6H2O	0.1017	-				
500-3%FeCl3.6H2O	0.1033	++	++	+		
600-3%FeCl3.6H2O	0.1071	++	++	++	+	
700-3%FeC13.6H2O	0.1062	++	++	+		
400-15%FeCl3.6H2O	0.1050	-				
500-15%FeCl3.6H2O	0.1028	++	++	+		
600-15%FeCl3.6H2O	0.1009	++	++	+	-	
700-15%FeCl3.6H2O	0.1063	++	++	++	+	

très forte)

**Tableau 30:** Cas des charbons ferromagnétiques préparés à partir des coques d'arachide (V=25 ml, m=100mg ; --: aimantation faible ; - : aimantation moyenne ; +:aimantation forte ; ++:aimantation très forte)

Echantillons	Masse (g)	310mT	120mT	81mT	58mT	44mT
400-3%FeCl3.6H2O	0.1032					
500-3%FeCl3.6H2O	0.1008	+	+			
600-3%FeCl3.6H2O	0.1034	++	++	-		
700-3%FeCl3.6H2O	0.1064	++	++	+		
400-15%FeCl3.6H2O	0.1040					
500-15%FeCl3.6H2O	0.1028	+	+	-		
600-15%FeCl3.6H2O	0.1014	++	+	+		
700-15%FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.1074	++	+	+		

Il ressort des résultats des Tableaux 29 et 30 que les paramètres de synthèse étudiés ont une influence sur l'efficacité de la séparation magnétique, donc sur les propriétés magnétiques des matériaux obtenus. Les charbons préparés avec le FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O et pyrolysés à 700°C

présentent les propriétés magnétiques les plus intéressantes pour la séparation. Ces charbons sont les plus faciles à récupérer dans l'effluent. Il ressort clairement que l'intensité du champ magnétique appliqué, la nature de la biomasse, la température de pyrolyse et les concentrations en fer sont déterminantes dans le processus de séparation magnétique des CAF en solution aqueuse. L'intensité du champ magnétique appliquée sur l'échantillon est déterminante. Puisqu'il existe toujours un champ magnétique optimal à partir duquel la quasitotalité des particules magnétiques est attirée par les deux pôles de l'électro-aimant. Cette valeur optimale du champ magnétique se trouve à 156 mT. L'effet de l'augmentation du champ magnétique sur la séparation magnétique peut s'expliquer par la relation entre le champ (B) et l'aimantation du matériel (M). Ces deux grandeurs sont proportionnelles c'est-àdire qu'elles varient dans le même sens. Plus le champ B augmente plus l'aimantation M est élevée et cela favorise et facilite la séparation totale du CAF dans son effluent. Nous avons constaté que la température de pyrolyse est le paramètre le plus influent du système. Plus la température augmente plus les charbons sont faciles à séparer, les fortes aimantations étant obtenues pour des températures de pyrolyse comprises entre entre 600°C et 700°C pour tous les échantillons de charbons actifs ferromagnétiques issus de coques d'arachide et de bois de jatropha. Dans toutes les conditions étudiées, les charbons préparés avec FeCl<sub>3.6</sub>H<sub>2</sub>O présentent des aimantations plus fortes que les charbons préparés avec Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O. Par contre, la concentration en précurseur de fer n'a pas beaucoup d'effet sur l'efficacité de la séparation magnétique des charbons. Les charbons préparés à partir du bois de jatropha ont montré des séparations magnétiques plus importantes que celles obtenues avec les charbons préparés à partir des coques d'arachide. Cette différence est attribuable à la teneur en fer insérée dans les deux biomasses au cours de l'imprégnation, le bois de jatropha s'imprégnant mieux que les coques d'arachide comme nous l'avons montré dans la section 4.2. Pour quantifier le taux de capture, c'est-à-dire le nombre de particules retenues par les pôles de l'électro-aimant, nous avons utilisé le logiciel image J afin de dénombrer le nombre de particules retenues et estimer le rapport de la surface noire sur la surface blanche totales et celles qui ne sont pas retenues. Nous avons pris des photos et de vidéos pour observer l'attraction des charbons par les pôles de l'aimant. Nous avons varié l'intensité du champ magnétique jusqu'à l'obtention d'une séparation totale des particules de charbons. Les résultats de ces tests sont présentés dans les figures 55, 56, 57 et 58 ci-dessous.



Figure 55 : Séparation des charbons actifs ferromagnétiques préparés à partir de coque d'arachide (échantillon A-700°C-3%FeCl<sub>3</sub>)



**Figure 56:** Séparation des charbons actifs ferromagnétiques préparés à partir de coque d'arachide (échantillon A-700°C-15%FeCl<sub>3</sub>)



**Figure 57 :** Séparation des charbons actifs ferromagnétiques préparés à partir du bois de jatropha (échantillon B-700°C-3%FeCl<sub>3</sub>)



**Figure 58:** Séparation des charbons actifs ferromagnétiques préparés à partir du bois de jatropha (échantillon B-700°C-15%FeCl<sub>3</sub>)

Il est classiquement connu que les performances de la séparation magnétique dépendent fortement des propriétés physiques et de l'état des particules à séparer et de la qualité du champ magnétique appliqué. Concernant les propriétés physiques des particules, il s'agit particulièrement de leur taille et de leur nature magnétique. Pour la qualité de champ, il s'agit de sa capacité à aimanter et séparer les particules qui peuvent se trouver relativement loin de l'élément capteur. Dans la séparation magnétique en voie humide, l'état hydrodynamique du liquide traité influence la capture des particules. Dans des cas de liquides en écoulement, celui-ci peut limiter voire empêcher complètement la capture des particules présentes dans le liquide. Le choix d'une technique de séparation magnétique pour un usage donné repose donc sur une bonne connaissance du comportement magnétique des particules et du comportement hydraulique du liquide traité. Dans le cas ici traité, le liquide est au repos et les contraintes hydrodynamiques sont donc négligées. L'intensité du champ magnétique appliqué est le paramètre le plus important sur la séparation magnétique des charbons actifs ferromagnétiques. Plus l'intensité du champ magnétique est grande, plus la séparation est importante. A partir d'un champ de 156 mT, 100% des particules de l'échantillon BJ-700°C-15% FeCl<sub>3</sub> sont attirées par les pôles de l'électro-aimant. Cette aimantation est associée à la présence de phases ou particules magnétiques. Les propriétés magnétiques et la nature des particules magnétiques sont étudiées dans les paragraphes suivants. Au vu des résultats de la séparation des CAF en solution aqueuse que nous avons filmé, nous avons constaté qu'au bout de 30 s toutes les particules sont attirées par les pôles de l'électro-aimant. Les vitesses moyennes de déplacement sont très élevées et ont été estimées à environ 330\*10<sup>-3</sup>m/s. Un temps de récupération des CAF en solution très rapide est particulièrement intéressant pour la mise en œuvre dans un procédé de traitement des eaux.

## 4. 7 Caractérisation structurales des CAF par diffraction aux rayons X

Nous avons utilisé la diffraction aux RX afin de détecter et identifier les éventuelles phases cristallines présentes dans les charbons actifs ferromagnétiques. Les diffractogrammes des CAF préparés des températures de pyrolyse 700°C sont présentés sur la Figure 59.



**Figure 59:** Diffractogrammes de rayons X des échantillons de charbons actifs ferromagnétiques obtenus à partir de bois du jatropha et des coques d'arachide après pyrolyse à 700°C des échantillons imprégnés à 3% et 15% de FeCl<sub>3</sub>

Les diffractogrammes révèlent clairement la présence de plusieurs pics révélant l'existence de différentes phases cristallines contenant du fer au sein de la matrice carbonée des CAF. La présence de phase cristalline de fer confirment bien les l'insertion des ions de fer dans le bois de jatropha et les coques d'arachide au cours de l'imprégnation (voir section 3.1). Ces phases cristallines sont constituées essentiellement de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de maghémite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Seule la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) possède un caractère ferromagnétique, les autres phases sont paramagnétiques. Les faibles intensités des pics présentent dans la figure 58 pourraient traduire probablement, la phase amorphe des charbons ferromagnétiques.

L'analyse par diffraction aux rayons X a montré clairement la coexistence de plusieurs phases d'oxyde de fer et la taille de ces cristaux est calculée à partir de la formule de Scherrer. Les résultats sont présentés dans le tableau 31 ci-dessous.

Echantillons de charbons	Diamètre des cristallites (nm) par analyse				
ferromagnétiques	au DRX				
B-700°C-3%	5,3				
B-700°C-15%	10,2				
A-700°C-3%	5,1				
A-700°C-15%	15,3				

 $\label{eq:tableau} \textbf{Tableau 31}: Taille \ des \ oxydes \ de \ fer \ ; \ magnétite \ (Fe_3O_4) \ dans \ les \ CAF \ obtenus \ après \ pyrolyse \ des \ échantillons \ de \ CAF$ 

Le diamètre des cristallites a été calculé en considérant le pic ayant la plus grande intensité de la phase magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) indiquée dans la figure 59. Ce diamètre est environ 5,3, 10,2, 5,1 et 15,3 nm respectivement pour les échantillons B-700°C-3%, B-700°C-15%, A-700°C-3% et A-700°C-15%. Il existe clairement une augmentation du diamètre des cristallites quand la concentration en précurseur métallique augmente. Cela est en accord avec les résultats de la section 4.1 qui a montré que la teneur en fer augmente avec la concentration en précurseur métallique de la solution d'imprégnation.

## 4.8. Caractérisation des propriétés magnétiques des CAF par magnétométrie à SQUID

Après les tests de séparation magnétique, nous avons sélectionné les trois échantillons de charbons (CA -700°C-3%FeCl<sub>3</sub>, BJ -700°C-3%FeCl<sub>3</sub> et BJ -700°C-15%FeCl<sub>3</sub>) qui ont présenté les plus grandes efficacités de séparation magnétique pour caractériser leurs propriétés magnétiques à l'aide d'un magnétomètre à SQUID. Cette méthode de caractérisation permet d'obtenir la courbe d'aimantation de chaque matériau. Elle permet aussi de déduire l'aimantation du matériau à la saturation et la susceptibilité magnétique du matériau. L'analyse de ces échantillons a été réalisée par Corine Reibel de l'Institut Charles Gerhart de Montpellier (ICGM) en France. La courbe d'hystérésis représente la réponse d'un matériau à un champ magnétique appliqué. Une courbe d'hystérésis montre la relation qu'il existe entre l'aimantation magnétique M des CAF et le champ magnétique H. La figure 60 représente le cycle d'hystérésis de l'échantillon de CAF (BJ -700°C-15%FeCl<sub>3</sub>) étudié en appliquant un champ magnétique compris entre -5T et 5T. Les autres figures sont présentées en annexes. La courbe présente un caractère presque étroit caractéristique des matériaux ferromagnétiques. L'obtention d'une aimantation à saturation annonce une limitation du champ extérieur.



Figure 60 : Courbe d'aimantation de l'échantillon BJ -700°C-15% FeCl<sub>3</sub>

L'analyse des courbes d'hystérésis révèle clairement que le champ magnétique évolue avec le moment magnétique jusqu'à atteindre une limite appelée la saturation comme indiqué dans la figure 60. La détermination de l'aimantation de saturation des échantillons présentée dans les courbes a permis de déterminer la susceptibilité magnétique de chaque échantillon. Ces résultats sont présentés dans le tableau 32 ci –dessous. A partir des courbes d'aimantation, nous avons déterminé les grandeurs magnétiques telles que l'aimantation de saturation, l'aimantation rémanente, et la susceptibilité magnétique  $\chi$  (m<sup>3</sup>/kg) qui est déduite par calcul par le rapport entre l'aimantation (M) et le champ magnétique (H). Le Tableau 32 donne un récapitulatif des résultats de ces mesures.

**Tableau 32:** Propriétés magnétiques des échantillons de charbons actifs ferromagnétiques issus de bois de jatropha et de coques d'arachide

Echantillons de charbons	Aimantation de saturation (emu/g)	Susceptibilité magnétique (m <sup>3</sup> /kg)		
CA -700°C-3%FeCl <sub>3</sub>	2.94	6,25.10 <sup>-7</sup>		
BJ -700°C-3%FeCl <sub>3</sub>	6.88	14,63.10 <sup>-7</sup>		
BJ -700°C-15%FeCl <sub>3</sub>	2.68	23,40.10-7		

Le charbon actif ferromagnétique issus de bois de jatropha (BJ -700°C-15% FeCl<sub>3</sub>) a donné les propriétés magnétiques les plus intéressantes pour la séparation avec une susceptibilité magnétique égale à  $23,4010^{-7}$  m<sup>3</sup>/kg qui est la plus élevée. Les charbons ont une aimantation de saturation de 2,68 à 6,88 emu/g. et sont comparables à ceux de la littérature (voir Tableau 33). Au vu de l'ordre de grandeur  $(10^{-7})$  des susceptibilités magnétiques positives trouvées, nous pouvons dire que, bien que des particules ferromagnétiques ont été identifié mais globalement les charbons préparés à partir de bois de jatropha et de coques d'arachide par imprégnation avec le chlorure de fer et pyrolysés à 700°C ont un caractère bien paramagnétique (d'après la classification des matériaux magnétique). Cela démontre encore l'existence de propriétés magnétiques due à la présence d'oxydes ferriques et ferreux. L'application d'un champ magnétique H sur un échantillon de ces charbons modifie complètement les propriétés magnétiques du milieu et donne naissance à une grandeur physique M appelée aimantation. Cette grandeur est toujours proportionnelle au champ H par relation M=  $\chi$ .H. Chaque échantillon de charbons a sa propre susceptibilité magnétique ainsi l'aimantation dépend de la valeur du champ magnétique appliqué. Le Tableau 33 met en évidence que les propriétés magnétiques et la texture des charbons actifs ferromagnétiques sont comparables à celles qu'on trouve dans la littérature[9].

charbons actifs ferromagnétiques	Surface spécifique (m²/g)	Volume total (cm <sup>3</sup> /g)	Aimantation de saturation (emu/g)	Références	
CA -700°C-3% FeCl <sub>3</sub>	578	0,2330	2.94	travaux	
BJ -700°C-3%FeCl <sub>3</sub>	494	0,2070	6.88	travaux	
BJ -700°C-15%FeCl <sub>3</sub>	412	0,1731	2.68	travaux	
Activated carbon/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	463	0.18	7.6	[10]	
Activated carbon/ Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5 et 260	0.015 et 0.34	2.3 et 11.3	[11]	
Activated carbon/ Fe <sub>3</sub> Q <sub>4</sub>	993.5	0.5086	2.41	[4]	

**Tableau 33 :** Comparaison des propriétés magnétiques des CAF obtenues dans ce travail avec des CAF rapportées dans la littérature

## Conclusion

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse de charbons actifs ferromagnétiques. L'objectif était de trouver les conditions optimales pour synthétiser des charbons ayant des textures poreuses favorables à l'adsorption ainsi que des propriétés magnétiques favorables à leur récupération par séparation magnétique. Les charbons ferromagnétiques ont été préparés à partir de bois de jatropha et de coques d'arachide imprégnés avec des précurseurs en fer pyrolysés à des températures allants jusqu'à 700°C. Il ressort de cette étude que la température de pyrolyse a un effet très remarquable sur la porosité et sur les propriétés magnétiques. Par contre, l'augmentation du ratio d'imprégnation ou de la concentration en fer a pour effet de diminuer sur la surface spécifique et augmenter les propriétés magnétiques. Parmi les deux sels métalliques étudiés, le chlorure de fer a donné de meilleurs résultats en termes de surface spécifique et d'efficacité de séparation magnétique. Les CAF les plus intéressants que nous avons obtenus sont obtenus à des températures de pyrolyse élevées (700°C) et de faibles concentrations en chlorure de fer (ratio d'imprégnation de 1 :4 Dans ces conditions, des surfaces spécifiques de 494 m<sup>2</sup>/g et 579 m<sup>2</sup>/g ont été respectivement obtenus pour les CAF issus du bois de jatropha et des coques de jatropha. L'étude de la séparation des charbons ferromagnétiques en phase aqueuse a montré que l'application d'un champ magnétique de 120 à 156 mT permettrait une récupération totale des particules magnétiques. Les analyses effectuées par diffraction aux rayons X, par adsorption de N2 et par magnétométrie à SQUID justifient bien l'obtention d'un charbon ferromagnétique comportant une matrice carbonée microporeuse dans laquelle sont fixées des particules d'oxyde de fer constituées essentiellement d'une phase ferromagnétique, la magnétite, avec en plus faibles quantités de l'hématite et de la maghémite. Cette étude démontre la faisabilité de l'élaboration de charbons actifs microporeux ayant des propriétés ferromagnétiques qui peuvent être mises à profit pour faciliter leur récupération du milieu à l'aide d'un électro-aimant. La simplicité de préparation des CAF est particulièrement attractive et permet de considérer des applications à grandes échelles. Enfin les charbons actifs ferromagnétiques sont multifonctionnels, ils peuvent jouer le rôle d'adsorbants dans l'élimination de certains micropolluants ou soient considérer comme catalyseurs hétérogènes pour certaines réactions chimiques (photo fenton).

## Référence bibliographique du chapitre 4

1. Kahani S A, Hamadanian M, and V. O., *Deposition of magnetite nanoparticles in activated carbons and preparation of magnetic activated carbon*. . anotechnology and Its Applications, 2009. 929: p. 183-188.

2. Demircan Z, et al., *Pa-ra-magnetic polyvinylbutyral particles containing activated carbon as a new adsorbent*. Chem Eng Comm, 2003. 190(5/8):: p. 831-842.

3. Liu Z C, et al., *Effects of various metals and their loading methods on the mesopore formation in pitch-based spherical activated carbon.* . Carbon, 1999. 37(4): : p. 1333-1335.

4. Yang Mingshun, et al., *Effects of coal rank, Fe3O4 amounts and activation temperature on the preparation and characteristics of magnetic activated carbon.* Mining Science and Technology 2010. 20: p. 0872-0876.

5. Zhai, Y., et al., Soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon/nanoparticle nickel composites with a high surface area. carbon, 2011. 49(2): p. 545-555.

6. Richardson, Y., *Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse: Génération in-situ de nanoparticules à base de nikel ou de fer au cours de l'étape de pyrolyse.* thèse, université Montpellier 2, 2010.

7. L.C.A.Oliveira, et al., Activated carbon/ iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. Carbon, 2002. 40: p. 2177-2183.

8. Gregg, S. and K.S.W. Sing, *In Adorption Surface Area Adsorption and Porosity*. 2nd ed Academic Press London, 1982: p. 2-4.

9. Xiaohong Sun, et al., Size-Controlled Synthesis of Magnetite (Fe3O4) Nanoparticles Coated with Glucose and Gluconic Acid from a Single Fe(III) Precursor by a Sucrose Bifunctional Hydrothermal Method. J. Phys. Chem. C, 2009. 113: p. 16002–16008

10. Lunhong Ai, et al., *Activated carbon/CoFe2O4 composites: Facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water.* Chemical Engineering Journal 2010. 156: p. 243-249.

11. Da-Wei Wang, et al., *Synthesis and dye separation performance of ferromagnetic hierarchical porous carbon*. C arbon, 2008. 46: p. 1593-1599.

# CHAPITRE 5 : APPLICATION DES CHARBONS ACTIFS PUR LE TRAITEMENT DES EAUX

## CHAPITRE 5 : APPLICATION DES CHARBONS ACTIFS POUR LE TRAITEMENT DES EAUX

## **5.1. Introduction**

L'eau joue, dans le développement de la vie humaine, animale, ou végétale et dans l'évolution des sociétés, un rôle irremplaçable. La dépollution des eaux est donc, entre autres, l'un des grands défis planétaire à relever, pour éviter la dégradation des équilibres écologiques et répondre aux besoins humains en eau potable [1-3]. La pollution par les métaux lourds est principalement d'origine anthropique et provient majoritairement de rejets industriels [4-5]. Les métaux lourds ne sont pas biodégradables et finissent par s'accumuler dans les organismes végétaux et animaux [6]. Ces métaux peuvent se retrouver dans l'organisme humain, en fin de chaîne alimentaire, et peuvent par accumulations être à l'origine de problèmes de santé publique [7]. D'autre part, la pollution de l'eau par les colorants est un problème environnemental important en raison de leur toxicité et leur potentiel cancérogène. Les colorants sont des produits chimiques susceptibles de donner à un liquide ou un solide une couleur donnée. De nombreux colorants synthétisés industriels, notamment ceux à base d'amines aromatiques (aniline, benzidine, naphtylamine) et de métaux toxiques (cadmium, plomb) présentent une certaine toxicité. Les colorants présentent un large éventail de structures et propriétés chimiques et sont classés selon leur constitution chimique, l'application et l'utilisation finale [8]. Plus de 7  $10^5$  tonnes par an de produits colorants sont générées dans le monde par le secteur de l'industrie [8] dont les eaux usées rejetées dans l'environnement peuvent impacter la faune et la flore aquatique. Les colorants sont habituellement résistants à la biodégradation. Parmi les polluants liés à l'activité humaine, les pesticides tiennent une place importante. Les pesticides sont des substances toxiques largement utilisées pour combattre les différents parasites, notamment en agriculture, comme les insectes, les champignons, les virus, les rongeurs etc. Cependant, ils peuvent se retrouver après divers processus dans les différents compartiments de l'environnement : l'eau, l'air et le sol.

Il existe diverses méthodes pour éliminer des métaux lourds, des colorants et des pesticides contenus dans des effluents aqueux, telles que la filtration sur membrane, l'extraction liquideliquide, l'électrodialyse par échange d'ions ou la précipitation chimique [14-15]. Cependant, ces méthodes nécessitent l'utilisation de produits chimiques ou le recours à des technologies très complexes ayant des coûts de mise en œuvre élevés. L'adsorption sur charbon actif est une technique simple dont l'efficacité pour l'élimination des métaux lourds est déjà démontrée [6, 16-20]. Dans cette étude, nous étudions, les performances des charbons actifs que nous avons préparés et qui présentent les porosités les plus développées pour évaluer l'élimination du chrome VI qui est un métal lourd, le bleu de méthylène qui est un colorant et le diuron qui est un pesticide en milieu aqueux. Sur la base des analyses menées (I2, MB, SBET) (voir chapitre 3) les charbons actifs ont été sélectionnés pour traiter les trois polluants cités.

## Le chrome VI, un métal lourd

Parmi les métaux lourds, le chrome est classé parmi les plus dangereux pour l'environnement et ce d'autant plus qu'il est cancérogène et mutagène pour les organismes vivants [9]. Le chrome est très utilisé dans les activités industrielles tels que les tanneries pour le tannage du cuir, dans la fabrication de produits colorants, dans les industries textiles, de peinture ou du papier [10-11]. Le chrome existe dans l'environnement aquatique principalement sous deux états: trivalent Cr (III) et hexavalent Cr (VI). La forme trivalente est relativement inoffensive, mais le chrome hexavalent est très toxique pour les organismes vivants puisqu'il est cancérogène et mutagène, et possède une grande solubilité dans l'eau. S'il est ingéré dans l'organisme humain à des concentrations supérieures à 0,1 mg/l, le Chrome (IV) peut engendrer des problèmes d'intoxication qui se traduisent par des vomissements et des hémorragies [12]. Il est de plus très mobile dans le sol et les milieux aquatiques et est également un oxydant fort [13]. En solution aqueuse, le chrome hexavalent peut exister sous forme de trois ions (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>7</sub><sup>2-</sup>) dont la stabilité est principalement liée au pH et à la concentration de la solution : H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (pH<1) ; HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> et CrO<sub>7</sub><sup>2-</sup> (pH 1 et 6,5) ; CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (pH>6,5) comme le montre la figure 61 [10].



Figure 61 : Diagramme de dissolution de Cr(VI) à différents pH [21]

#### Les colorants : le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) ou chlorure de méthylthioninium est un composé organique dont la formule chimique est bis-(dimethylamino)-3,7 phenazathionium chlorure, représenté à la figure 62. Le BM sert de composé modèle pour l'adsorption de contaminants organiques en solution aqueuse [22]. Le BM est un composé chimique largement utilisé comme colorant dans l'industrie du textile et de tannerie car, teint le collagène des tissus en bleu. Il est commercialisé sous forme de poudre bleuâtre anhydre. Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il est employé comme colorant et sert d'indicateur coloré rédox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore. Il est utilisé en quantité importante pour lutter contre la méthémoglobine, si ingéré, il peut colorer l'urine et les selles [23]. Sa structure moléculaire composée de noyaux aromatiques et complexe lui confère un caractère récalcitrant et dangereux pour l'environnement, lorsqu'il est déversé dans la nature. Les charbons actifs mésoporeux ont montré leur efficacité pour le traitement des effluents aqueux contaminés par la molécule de BM [24-28]. Mais ce n'est la seule caractéristique importante pour l'adsorption du BM puisque les fonctions de surface et surtout la surface spécifique sont aussi des facteurs qui ont une influence sur l'adsorption.



Figure 62 : Formule chimique de la molécule de bleu de méthylène

#### Les pesticides : le diuron

Le diuron, représenté à la figure 63, (de nom IUPAC, 3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée) est un produit phytosanitaire (pesticide) ayant un effet herbicide.



Figure 63 : Formule développée par Giacomazzi et al Diuron [29]

Le diuron est un composé non ionique dont la solubilité moyenne dans l'eau varie de 22 à 42 mg<sup>-1</sup> à 20°C [30]. Il est un polluant généralement persistant, présent dans le sol, les eaux de surface et des eaux souterraines. Il est également légèrement toxique pour les mammifères et les oiseaux ainsi que modérément toxiques pour les invertébrés aquatiques. Son principal produit de la biodégradation, le 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA) présente une toxicité plus élevée et est également persistant dans le sol, les eaux de surface et souterraines [31]. Le diuron est très utilisé comme désherbant pour tuer les graminées indésirables et d'autres mauvaises herbes annuelles et persistantes à feuilles larges, en viticulture notamment [32]. Il a vu son utilisation progresser aussi pour des usages principalement non agricoles (entretien des voies de transport et des espaces urbains, etc..). Il se retrouve actuellement dans de nombreuses eaux naturelles [33]. Ce produit peut s'évaporer dans l'air, être transporté et retomber à distance dans les pluies. Il semble pouvoir affecter les écosystèmes, les habitats et les espèces de plusieurs manières [32]. La décomposition du diuron par le feu conduit à des gaz, fumées et cendres hautement toxiques ; dans le sol, il peut être solubilisé dans l'eau ou interagir avec la matière organique, dont celle apportée par les amendements agricoles [34]. Des effets délétères ont été détectés sur le spermatozoïde humain, et plus encore suite à l'exposition à l'un de ses sous-produits de dégradation, la 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA) qui le tue après 30 minutes ou 24 heures respectivement pour des doses de 5 mµ et 1 mµ de 3,4-DCA pour 250 µl [35]. Le diuron est absorbé à partir des appareils digestif et respiratoire. Chez les humains, il est métabolisé, en quelques heures, par hydroxylation et N-déalkylation, puis excrété dans les urines [30]. Les enfants et les animaux dont le régime alimentaire est carencé en protéines sont plus sensibles aux effets toxiques du diuron que les adultes [30]. Chez les animaux, les principaux effets toxiques de l'ingestion chronique de diuron sont la perte de poids et des anomalies du sang, du foie et de la rate [30]. Le diuron peut être analysé dans l'eau par extraction à l'hexane, suivie d'une hydrolyse pour le transformer en son dérivé aniline, puis d'un dosage quantitatif par chromatographie gaz-liquide. Les charbons actifs microporeux et mésoporeux en poudre et en grain, permettent d'extraire efficacement jusqu'à 90 % du diuron de l'eau potable [36].

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption sur charbons actifs de trois type de molécules en milieu aqueux : le chrome VI (métal), le bleu de méthylène (colorant) et le diuron (pesticide). Les résultats obtenus ont permis de discuter et de proposer des mécanismes d'adsorption mis en jeux entre les polluants étudiés et les charbons actifs. Dans les paragraphes suivants, nous fournissons quelques données physico-chimiques et toxicologiques sur ces trois polluants.

## 5.2. Matériels et méthodes

A fin de mener les tests d'adsorption des solutions de chrome VI, de bleu de méthylène et de diuron ont étaient préparés à des concentrations bien précises. La concentration résiduelle de chrome VI dans le filtrat est mesurée par un spectrophotomètre d'absorption à flamme (Perkin Elmer, A.Analyst 200). Par contre celle du bleu de méthylène est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Fisher.Bioblock Scientific 1100RS Spectrophotometer) à la longueur d'onde maximale de 650 nm correspondante au bleu de méthylène. Pour les tests d'adsorption du diuron les analyses ont été réalisées au LEDES à l'aide du spectrophotomètre d'absorption moléculaire. Les expériences menées ici ont été les mêmes que celles de l'adsorption du chrome ; mais à la seule différence qu'elles se sont faites à température ambiante (Voir chapitre 2). Les résultats des tests d'adsorption pour étudier l'efficacité des charbons actifs sont discutés dans le paragraphe suivant.

## 5.3. Résultats et discussion

# **5.3.1.** Choix des charbons actifs pour l'adsorption des trois polluants en solution aqueuse

Avant de présenter les résultats des tests d'adsorption, nous allons présenter les charbons actifs sélectionnés pour mener cette étude. Des charbons actifs préparés à partir de coques d'arachide, des coques de jatropha et du bois de jatropha ont été testés pour le traitement en solution aqueuse de chrome VI, de bleu de méthylène et de diuron.

Les charbons actifs ont été sélectionnés sur la base des résultats d'analyse présentés aux chapitres 3 et 4. Dans le Tableau 34 ci-dessous sont présentées les caractéristiques des différents charbons actifs choisis. Afin de comparer les caractéristiques de ces charbons avec celles d'un charbon actif en poudre du commerce que nous avons pris comme référence le CA PICACHEM-200.P nommé (CA-COM). Les charbons actifs de marque commercial PICACHEM sont couramment utilisés dans les procédés de purification de polluants en solutions aqueuses [37-38]. Les résultats présentés dans le tableau 34 montrent que le classement des CA en fonction de leur texture poreuse (surface spécifique et volume poreux) est le suivant : CA-BJ-KOH ( $1305m^2/g$ ,  $0.577cm^3/g$ ) > CA-COM ( $834m^2/g$ ;  $0.573cm^3/g$ ) > CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (751m<sup>2</sup>/, 0.389 cm<sup>3</sup>/g) > CA-CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (364 m<sup>2</sup>/, 0.421 cm<sup>3</sup>/g)> CA-BJ- $H_3PO_4$  (207m<sup>2</sup>/, 0.115 cm<sup>3</sup>/g) > CA-AR-FeCl<sub>3</sub> (578.62m<sup>2</sup>/g, 0.233cm<sup>3</sup>/g). Parmi les charbons actifs choisis certains sont microporeux (CA-BJ-KOH, CA-COM, CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CA-AR-FeCl<sub>3</sub> donc cela pourrait être intéressants pour éliminer les petites et moyennes molécules par exemple le chrome VI. Par contre d'autres sont mésoporeux (CA-CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CA-BJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et pourraient être utiles pour traiter les colorants par exemple le bleu de méthylène. Les charbons sélectionnés ont des surfaces spécifiques comparables aux charbons actifs commerciaux surtout utilisés dans les domaines de traitement de l'eau.

Nomination des Charbons Actifs	Texture poreuse des CA	Agents activants	Tempéra ture (°C)	Vitesse de chauffe (°C/mn)	Concen tration (%)	SBET (m²/g)	Vtotal (cm3/g)	Diamè tre (A)	pHzcn	Polluants
CA-AR-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Microporeux	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	400	10	10	751	0,389	0,325	2.18	Chrome (VI) Diuron
CA-COM	Microporeux	-	-	-	-	874	0,573	0,354	3.76	Chrome (VI) Diuron
СА-ВЈ-КОН	Microporeux	КОН	700	2	10	1305	0,577	0,551	9.59	Chrome (VI) Diuron
CA-AR-FeCl <sub>3</sub>	Microporeux	FeCl <sub>3</sub>	700	10	15	578	0,233	0,2240	7.17	Chrome (VI) Diuron
CA-BJ - H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Mésoporeux	$H_3PO_4$	700	10	10	207	0,115	26,107	-	Bleu de méthylène
CA-CJ- H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Mésoporeux	$H_3PO_4$	400	10	10	364	0,421	52,642	-	Bleu de méthylène

CA-AR-  $H_3PO_4$ : charbon actif obtenu à partir de coques d'arachide par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-COM.: charbon actif commercial : CA-AR- FeCl<sub>3</sub>.: charbon actif obtenu à partir de coques d'arachide par activation avec FeCl<sub>3</sub>; CA-BJ- KOH.: charbon actif obtenu à partir du bois de jatropha par activation avec FeCl<sub>3</sub>; CA-BJ- KOH.: charbon actif obtenu à partir du bois de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir du bois de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir de coques de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir de coques de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir de coques de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir de coques de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir de coques de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir de coques de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir de coques de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir de coques de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir de coques de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir de coques de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir de coques de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir de coques de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ .: charbon actif obtenu à partir de coques de jatropha par activation avec  $H_3PO_4$ ; CA-CJ-  $H_3PO_4$ ; CA

## 5.3.2 Adsorption du chrome Cr (VI) en solution aqueuse sur charbons actifs

Dans le but d'évaluer et d'optimiser la performance des charbons actifs sélectionnés pour l'adsorption du chrome VI en solution, nous avons déterminé dans un premier temps, le temps d'équilibre afin d'en déduire le modèle de cinétique qui décrit le mieux la réaction. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence sur le taux d'adsorption i) du pH de la solution, ii) de la masse de charbon à utiliser pour un même volume de polluant et iii) de la concentration initiale en chrome pour une même masse de charbon actif. Ces données ont permis de déterminer les capacités d'adsorption maximales à partir des modèles de Langmuir et Freundlich.

## 5.3.2.1 Etude de la cinétique d'adsorption

Afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption d'un polluant par un support poreux, il est essentiel de mesurer au préalable les cinétiques d'adsorption parce qu'il est connu qu'il peut y avoir de multiples phénomènes d'adsorption-désorption [39]. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du chrome en solution aqueuse sur un charbon actif (CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) afin de déterminer le temps d'équilibre nécessaire à appliquer pour la suite de l'étude. La figure 64 présente l'évolution de la quantité de chrome adsorbée en fonction du temps.



**Figure 64**: Etude de la cinétique d'adsorption de chrome en solution aqueuse (Ci=60mg/l ; pH=2; m<sub>CA</sub>=30 mg, T=40°C) sur du **CA-AR-H<sub>3</sub>PO**<sub>4</sub>

Cette courbe met en évidence une première phase d'adsorption du chrome importante pendant les 25 premières minutes au bout desquelles 16 mg de chrome par gramme de charbon sont adsorbés. Cette capacité d'adsorption atteint une valeur de 25 mg/g à 120 mn et augmente plus lentement pour atteindre un palier traduisant une saturation de l'adsorbant. Cette augmentation se stabilise à partir de 300 mn avec une valeur de 30 mg/g qui marque le temps d'équilibre. Sur la base de cette étude, des temps de contact de 360 mn ont été appliqués pour s'assurer de bien avoir atteint le pseudo équilibre d'adsorption du Cr. Des temps de contact proches de cette valeur pour l'adsorption de Cr (VI) sur charbon actif commercial et charbon actif issus de noix de coco activés par l'acide sulfurique, ont été déterminés par Babel et al [40]. Dans le but de déterminer le modèle cinétique de l'adsorption du chrome sur le charbon actif, nous avons appliqué les modèles cinétiques d'adsorption de pseudo premier ordre [25, 28, 41] et de pseudo second ordre [25, 28, 41-42] et le phénomène de diffusion intra particulaire [43]. Les paramètres de la cinétique d'adsorption sont représentés dans le tableau 35. L'équation des cinétiques d'adsorption de pseudo premier ordre [25, 28, 41] est donnée par l'équation 5.1 suivante :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} + \frac{K_1}{Q_e \times t} \tag{5.1}$$

Où  $Q_t$  et  $Q_e$  (g/mg) sont respectivement les quantités adsorbées à l'intervalle de temps t et à l'équilibre et  $K_1$  (min<sup>-1</sup>) est la constante cinétique de l'adsorption de pseudo premier ordre et *t* est la durée de chaque intervalle de temps.

La courbe de la cinétique pseudo premier ordre sur du charbon actif (CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) est présentée dans la figure 65.


Figure 65: Courbe de cinétique pseudo premier ordre sur du CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

L'équation des cinétiques d'adsorptions pseudo second ordre [25, 28, 41] est donnée par l'équation 5.2 suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \times Q_2^2} + \frac{t}{Q_2}$$
(5.2)

Où  $Q_t$  et  $Q_2$  (g/mg) sont respectivement les quantités adsorbées à l'intervalle de temps t et la quantité maximale adsorbée pour la cinétique de pseudo second ordre et  $K_2$  (min<sup>-1</sup>) est la constante cinétique de l'équation de la cinétique d'adsorption de pseudo second ordre et t est la durée de chaque intervalle de temps. Cette courbe est une droite de régression linéaire dont la pente permet d'obtenir les valeurs des  $K_2$  puis d'en déduire des corrélations  $R^2$ .

La courbe de la cinétique pseudo second ordre sur du charbon actif (CA-AR-H3PO4) est présentée dans la figure 66.



Figure 66: Courbe de cinétique pseudo second ordre sur du CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

L'étude du mécanisme de diffusion intra particulaire a été réalisée en modélisant les données par l'équation de diffusion suivante (équation 5.3) [43].

$$Q_t = K_P \times t^{\frac{1}{2}} + C \qquad (5.3)$$

Qt (g/mg) est la quantité de colorant adsorbée à l'intervalle de temps t. *C*'est l'ordonnée à l'origine de l'équation. Kp (mg/g/min) est la constante de diffusion intra particulaire. L'équation Q<sub>t</sub> en fonction de la racine carré du temps est une droite linéaire dont la pente représente la constante de diffusion intra particulaire. Si cette courbe passe par l'origine, alors le processus d'absorption est entièrement contrôlé par la diffusion intra particulaire [28, 41, 44]. La courbe ci-dessous de diffusion intra particulaire montre une droite sensiblement linéaire avec un coefficient de corrélation de 0, 981. Alors dans ce cas, les phénomènes de diffusion n'ont pas montré d'effet significatif au cours de l'adsorption du CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avec le chrome en solution aqueuse. Ces modèles classiques sont couramment utilisés pour modéliser les données expérimentales obtenues au cours d'études d'équilibre d'adsorption [39].



Figure 67 : Courbe de Diffusion intra particulaire sur du CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Tableau 35 : Paramètres de la cinétique d'adsorption du charbon actif (CA-AR-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) préparé à
partir des coques d'arachide

Pseudo premier ordre	Résultats
$Q_e(g/mg)$	28.9816
$K_1$	1.273
$R_{1}^{2}$	0.8974
Pseudo second ordre	
$Q_m(g/mg)$	32.895
$K_2(min^{-1})$	0.001
$R_2^2$	0.9924
Diffusion intra particulaire	
$K_p(\text{mg/g/mn})$	1,1528
$R_p^2$	0.9811
Ċ	10.762

L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de montrer que le modèle du pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption (tableau 35) donnant un très bon coefficient de corrélation ( $R^2=0,9924$ ). Nous pouvons conclure que le mécanisme d'adsorption du couple (CA/chrome) est gouverné par le modèle du pseudo-second ordre, qui est généralement utilisé pour décrire les phénomènes de chimisorption [42], ce qui en accord avec les résultats présentés dans la suite de l'étude. Le coefficient de corrélation associé au modèle de diffusion intraparticulaire ( $R_p^2=0.9811$ ) est assez significatif ce qui implique qu'il existe certainement des phénomènes de diffusion intraparticulaire qui interviennent pendant l'adsorption [45]. L'existence de cette diffusion intraparticulaire dans la porosité interne du charbon est supportée par la présence de mésopores mis en évidence par adsorption de  $N_2$  (section 5.3), qui sont connus pour favoriser la diffusion des espèces qui sont ensuite adsorbées dans les micropores. De nombreux travaux rapportés par la littérature sont en accord avec cette conclusion [28, 46-47].

#### 5.3.2.2 Effet du pH de la solution

La figure 68 présente l'influence du pH de la solution sur les taux d'adsorption du chrome par les charbons actifs. La tendance des courbes est la même et il ressort clairement pour toutes les courbes que les taux d'adsorption sont élevés pour de faibles valeurs de pH (pH=2). Ce phénomène confirme que le pH de la solution est un facteur important qui affecte fortement l'adsorption des ions métalliques à la surface des charbons. Il affecte d'une part, la solubilité de ces ions et leur spéciation en solution aqueuse et d'autre part, il contrôle la charge globale de la surface des charbons actifs [48]. En effet, les charbons actifs sont des matériaux à caractère amphotère [48]. Leurs surfaces peuvent être chargées positivement ou négativement en fonction du pH de la solution qui gouverne les équilibres acido-basiques des nombreux groupes fonctionnels de surface situés sur les parois poreuses des charbons actifs. L'analyse du pH<sub>pcn</sub> (tableau 34) révèle que les deux charbons actifs CA-AR-H3PO4 (pH<sub>pcn</sub> = 2,2) et CA-COM (pH<sub>pcn</sub> = 3,8) ont un caractère acide tandis que le CA-BJ-KOH (pH<sub>pcn</sub> = 9,6) a un caractère basique, ce qui implique la présence de fonctions de surface très différentes entre les deux types de charbons (acide et basique).



**Figure 68:** Effet du pH de la solution sur le taux d'adsorption des CA sur le chrome (Ci=60mg/l; masse de charbon  $m_{CA}$ =30mg; T=40°C)

L'adsorption des espèces cationiques est favorisée à pH > pHpcn et l'adsorption anionique est favorisée à pH < pHzcn car la charge de surface est globalement positive à pH < pHzcn et globalement négative à pH > pHzcn. La diminution du taux d'adsorption du chrome avec l'augmentation du pH peut s'expliquer par le fait que plus on s'éloigne du pHzcn vers les valeurs de pH inférieures, plus la densité de charge positive à la surface du charbon augmente et de ce fait favorise les interactions électrostatiques entre les ions chrome (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et la surface des charbons. Autrement dit, comme le nombre d'ions H<sup>+</sup> augmente avec l'abaissement du pH de la solution, cela neutralise la charge négative de la surface des charbons actifs et de ce fait limite la répulsion électrostatique des ions chromates et favorise leur adsorption à la surface du CA. La forme dominante d'ions chromate à pH=2 est HCrO<sub>4</sub>, qui est donc la forme du Chrome hexavalent adsorbé à la surface des charbons actifs à ce pH. La diminution de l'adsorption du chrome avec l'augmentation du pH peut être due à l'augmentation de la densité de charge négative à la surface des CAs ainsi qu'à l'augmentation du nombre d'ions OH en solution qui sont en compétition avec les ions chromates et hydrogénochromates pour l'adsorption. Ces observations confirme que l'adsorption des ions de chrome hexavalent sur les charbons actifs met en jeu des phénomènes de chimisorption, impliquant des forces de valence à travers le partage ou l'échange d'électrons entre la surface du charbon actif et les ions de chrome VI, ce qui est généralement le cas pour l'adsorption des ions métalliques sur charbons actifs[42]. Selon Jung et al.[49], le mécanisme d'adsorption des ions chrome VI sur un charbon actif à des faibles valeurs de pH met en jeu des interactions entre les groupements de surface -OH, -NH<sub>2</sub> et –COOH, qui sont protonés à pH acide et chargés positivement, avec les ions hydrogénochromate HCrO4- qui prédominent en solution. L'analyse des fonctions des surfaces des charbons actifs par la méthode infrarouge a indiqué la présence de ces groupements cités (voir annexe 3). Ces mécanismes sont illustrés à la figure 69 ci-dessous. De plus l'adsorption du chrome sous l'influence du pH ne peut s'expliquer aussi par le pH au point de charge nulle (PCN) (c'est le phénomène d'interaction électrostatique) ; car plus le pH de la solution se rapproche du PCN, plus la densité de charge est faible, on se rapproche de la neutralité électrique. Plus le pH de la solution s'éloigne du PCN vers les valeurs inférieures, plus la densité de charge positive augmente et l'adsorption est croissante car favorable pour des espèces anioniques tandis que, plus le pH de la solution s'éloigne du PCN vers les valeurs inférieures, plus la densité de charge positive augmente et l'adsorption est croissante car favorable pour des espèces anioniques tandis que, plus le pH de la solution s'éloigne du PCN vers les valeurs supérieures, plus la densité de charge négative augmente et l'adsorption est décroissante car favorable pour des espèces actioniques (Mohan et Pittman, 2006).



**Figure 69:** Mécanismes d'adsorption des ions chrome VI à la surface du charbon actif à des faibles valeurs de pH, d'après [49].

Ces interactions électrostatiques donnent lieu à une chimisorption qui peut être décrite par les équations (.5.4-5.6) ci-dessous.

$$\begin{aligned} \mathsf{CA} &- \mathsf{OH}_2^+ + \mathsf{HC}_r \mathsf{O}_4^- \leftrightarrow \mathsf{CA} - \mathsf{OH}_2 \mathsf{C}_r \mathsf{O}_4^- + \mathsf{H}^+ \quad (\mathbf{5.4}) \\ \mathsf{CA} &- \mathsf{NH}_2^+ + \mathsf{HC}_r \mathsf{O}_4^- \leftrightarrow \mathsf{CA} - \mathsf{NH}_2 \mathsf{C}_r \mathsf{O}_4^- + \mathsf{H}^+ \quad (\mathbf{5.5}) \\ \mathsf{CA} &- \mathsf{COOH}_2^+ + \mathsf{HC}_r \mathsf{O}_4^- \leftrightarrow \mathsf{CA} - \mathsf{COOH}_2 \mathsf{C}_r \mathsf{O}_4^- + \mathsf{H}^+ \quad (\mathbf{5.6}) \end{aligned}$$

Sur la base de ces résultats, un pH de 2 a été pris comme valeur optimale pour le reste de l'étude. Cette valeur optimale a également été trouvée par Narsi et al dans leur étude [48].



Figure 70: Evolution des charges de surface des charbons actifs en fonction du pH de la solution

#### 5.3.2.3 Effet de la masse du charbon actif

Dans le but d'évaluer l'influence de la masse du charbon actif à utiliser pour le traitement d'effluents aqueux contenant du chrome VI (quantité de charbon par litre de solution), nous avons étudié l'évolution du taux d'adsorption du chrome VI en fonction de la masse de charbon actif utilisé. La concentration à l'équilibre de la solution de chrome VI a été déterminée pour des masses de charbons actifs de 30, 40, 60, et 100 mg pour 50 ml de solution contenant 60 mg/l de chrome, pendant 6 h sous agitation à une température de 40°C. Le pH initial de la solution est fixé à 2. Les taux d'adsorption du chrome VI sont représentés dans la figure 71.



**Figure 71:** Effet de la masse des charbons actifs sur l'adsorption du chrome VI (T=40°C ; pH=2 ; Ci= 60mg/l)

Les résultats présentés dans la figure 71 montrent que pour tous les quatre CAs étudiés, le taux d'adsorption de chrome VI augmente linéairement avec l'accroissement de la masse de CA. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la masse de charbon actif entraine celle du nombre de sites d'adsorption disponible dans le milieu. Dans tous les cas, nous constatons que le CA-BJ-KOH est le plus performant. Ceci peut s'expliquer par sa plus grande surface spécifique par rapport aux deux charbons (CA-COM et CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), une distribution de la taille des pores plus large et surtout à son caractère fortement basique favorisant les interactions électrostatiques avec les ions de chrome hexavalent, comme discutées dans la section 3.1.2. Pour une masse de 100 mg de charbon actif, pour traiter 50 ml de solution de chrome à 60 mg/l, les taux d'adsorption de chrome VI atteignent 97% pour CA-BJ-KOH, 80% pour CA-COM et 68% pour CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Cependant, quand la masse de l'adsorbant augmente de 30 mg à 100 mg, la capacité d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant diminue de 90 à 29 mg/g; 62,4 à 24,4 mg/g ; 53,5 à 24,4 mg/g respectivement pour le CA-BJ-KOH; CA-COM ; CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Cette perte d'efficacité des CAs quand la masse de CA utilisée augmente s'explique par le fait que la capacité d'adsorption est inversement proportionnelle à la quantité de charbon actif [14, 50]. Par conséquent, pour optimiser le procédé de traitement, c'est-à-dire obtenir à la fois une capacité d'adsorption et un taux d'adsorption élevés, une étude de génie de procédés est nécessaire en considérant différentes combinaisons de procédés d'adsorption telles que l'adsorption à courant croisé qui implique plusieurs étages d'adsorption disposés en parallèle ou en cascade.

Pour la suite des expériences, une dose de 0,6 g/l de charbon actif, soit une masse de 30 mg de CA dans 50 ml de solution de chrome à 60 mg/l, est choisie car elle permet d'obtenir une meilleure capacité d'adsorption du chrome VI en solution aqueuse dans cette étude. De plus, l'influence de la masse de charbon actif sur capacité d'adsorption du chrome VI peut être perceptible à vue d'œil comme illustré dans la figure 72. Cette observation a pour intérêt de montrer l'efficacité mais l'élimination quasi totale du chrome VI à partir d'une certaine masse de charbon actif.



Figure 72 : Influence de la masse de CA-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sur l'adsorption du chrome en solution

#### 5.3.2.4 Etude des isothermes d'adsorption

Dans le but de déterminer les capacités d'adsorption maximales des charbons actifs (CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CA-BJ-KOH, CA-AR-FeCl<sub>3</sub> et CA-COM), nous avons étudié l'évolution de la quantité de chrome adsorbée en fonction de la concentration initiale en chrome VI de la solution. La concentration à l'équilibre de la solution de chrome VI a été déterminée pour une masse de charbons actifs de 30 mg et pour 50 ml de solution du métal à des concentrations variant de 10 à 100 mg/l, pendant 6h sous agitation à une température de 40°C. Le pH initial de la solution est fixé à 2. Les isothermes d'adsorption du chrome VI sur les trois charbons actifs sont présentées dans la figure 73.



**Figure 73 :** Isothermes d'adsorption des ions chrome VI sur différents charbons actifs (T= $40^{\circ}$ C ; pH=2 ; m= 30mg).

Les isothermes montrent que la quantité de chrome VI adsorbée par les charbons actifs, Qe (mg/g), augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration initiale en chrome VI. Selon Bayrak [51], l'accroissement de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale est dû au fait qu'en présence d'une concentration élevée en chrome VI, les forces de diffusion du soluté vers le charbon actif deviennent nettement plus élevées ce qui favorise les phénomènes de diffusion intra particulaire. La description des isothermes d'adsorption a été menée en appliquant les modèles de Langmuir et Freundlich qui sont les deux modèles les plus utilisés pour interpréter les résultats obtenus au cours de l'adsorption du chrome VI par les charbons actifs sont représentées sur les figures 74 et 75 ci-dessous. Dans le tableau 36 sont présentés les paramètres d'adsorption des deux modèles étudiés.



**Figure 74 :** Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du chrome sur différents charbons actifs (pH 2 ; masse de l'adsorbant = 30mg ; temps de contact = 6h ; température = 40°C).



**Figure 75 :** Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du chrome sur différents charbons actifs (pH 2 ; masse de l'adsorbant = 30 mg ; temps de contact = 6 h ; température = 40°C).

	Isothermes Freundlich		Isothermes Langmuir			
TYPE CA	K (mg/g)	1/n	R <sup>2</sup>	Qm	b	<b>P</b> <sup>2</sup>
		( mg/l)		(mg/g)	(l/mg)	ĸ
CA-BJ-KOH	10.89	0.57	0.8894	140.84	0.039	0.9228
CA-AR-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	29.95	0.32	0.9801	106.38	0.165	0.9252
CA-COM	21.18	0.44	0.9847	131.57	0.087	0.9577
CA-AR-FeCl <sub>3</sub>	3,513	0.825	0,980	93,934	0,003	0,984

Tableau 36: Paramètres d'adsorption des modèles de Langmuir et de Freundlich

Pour le cas du charbon actif CA-BJ-KOH, le modèle de Langmuir est celui qui décrit le mieux les données expérimentales, avec un coefficient de corrélation de 0,922. Selon le modèle de Langmuir [52], les valeurs de Qm et b présentées dans le tableau 36 indiquent qu'il y a adsorption des ions chrome VI avec formation d'une monocouche à la surface du charbon actif. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites bien définis du charbon actif, susceptibles de ne fixer qu'un seul ion (processus d'adsorption de type chimisorption). En revanche, pour les charbons actifs CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et CA-COM le modèle de Freundlich décrit mieux les données expérimentales avec des coefficients de corrélation de 0,9847 et 0,9801, respectivement (tableau 36). Selon le modèle de Freundlich, l'adsorption s'effectue sur les sites hétérogènes avec des énergies de fixation différentes et prévoit la formation de plus d'une monocouche d'adsorption. Les valeurs des constantes de Langmuir R<sub>L</sub> étant inférieures à 1 (tableau 36), et celles des constantes de Freundlich 1/n étant comprises entre 0,1 et 1 (tableau 8), nous pouvons conclure que l'adsorption du chrome VI sur les trois charbons actifs peut être décrite à la fois par les deux modèles étudiés [40, 49, 53].

Les capacités d'adsorption maximales des charbons actifs sur le chrome sont de 140.8 mg/g ; 131.6 et de 106.4 mg/g pour CA-BJ-KOH, CA-COM et CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> respectivement, en utilisant le modèle de Langmuir pour les trois charbons actifs ( $\mathbb{R}^2 > 0.9228$ ). Le tableau 37 fournit une comparaison des capacités d'adsorption maximales en chrome VI des trois charbons actifs étudiés avec des adsorbants rapportés dans la littérature. Il met en évidence que les charbons actifs à base de coques d'arachide et de bois de jatropha, préparés dans cette étude, ont des performances intéressantes pour l'adsorption du chrome VI en solution aqueuse, qui sont comparables à celles de charbons actifs commerciaux et qui se situent parmi les meilleurs adsorbants rapportés dans la littérature pour ce type de polluant [54-58]. Le charbon actif préparé à partir du bois de jatropha s'est révélé le plus performant des trois et apparait comme un matériau très prometteur pour l'élimination à faibles coûts de ce polluant toxique.

Ci (mg/l)	RL(CA-BJ- KOH)	RL(CA-AR- H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	RL (CA-COM)	(CA-AR- FeCl <sub>3</sub> )
10	0,719	0,377	0,364	0,667
20	0,561	0,232	0,534	0,776
40	0,393	0,131	0,223	0,884
60	0,302	0,091	0,160	0,836
80	0,245	0,070	0,125	0,793
100	0,206	0,057	0,103	0,753

Tableau 37 : Facteur adimensionnel de séparation de constante de Langmuir pour les charbons actifs

#### 5.3.3 Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbons actifs

#### 5.3.3.1 Détermination des temps d'équilibres

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène (BM). Pour chacun des charbons, une masse de 500 mg a été introduite dans une solution de 500 ml de BM que nous laissons agiter sur un agitateur magnétique. Nous effectuons ensuite des prélèvements de 5 ml environ de solution avec à temps précis à l'aide d'une seringue munie à son embout d'un filtre pour ne pas prélever de charbon actif de la solution. La figure 76 reporte le taux d'adsorption de MB en fonction de du temps de contact.



Figure 76 : Cinétique d'adsorption de BM sur deux charbons actifs CA-CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et CA- BJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

La cinétique d'adsorption de BM sur les charbons actifs montre qu'au bout de 120 mn pour le CA-CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et de 240 mn pour le CA-BJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la quasi-totalité de BM est adsorbée (99,7 %). Le pseudo équilibre d'adsorption rapide est ainsi atteint entre 100 et 250 minutes de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ceci peut s'expliquer par la porosité et la granulométrie des charbons actifs. Donc plus le charbon est fin et plus il adsorbe mieux et vite, dû à sa capacité à se rependre suffisamment en occupant ainsi plus d'espace [59]. Les courbes d'adsorption des différents CAs ont un même comportement ; elles présentent une première phase d'adsorption qui croit très rapidement vers 1 h de temps. Une seconde phase d'adsorption qui croit lentement après 1 h d'expérience jusqu'au temps d'équilibre. Ces phénomènes se traduiraient par le fait qu'au cours de l'adsorption, les molécules de BM subissent d'abord une attraction électrostatique vers la surface du solide (CA) favorisée par les charges ioniques avec les charges de surface des charbons (cette attraction est rapide). Après le phénomène d'attraction, s'en suit l'adsorption des molécules, durant laquelle les molécules de BM sont entrainées dans les structures poreuses du charbon et sont piégées par les forces inter atomiques qu'on appelle les forces de Van der Vaals. Cette seconde attraction est lente et est parfois favorisée par un autre phénomène attraction de liaison chimique. Pour les essais ultérieurs de l'adsorption de BM sur CAP en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat, le temps de contact a été fixé à 4h, donc bien au-delà du temps d'équilibre et il y a juste atteinte d'un équilibre d'adsorption mais la surface des CAs n'est pas forcément saturée en BM.

#### 5.3.3.2 Etudes de la cinétique d'adsorption

Pour connaitre le mécanisme qui dirige la cinétique d'adsorption du BM par différents CAs et modéliser les données expérimentales obtenues, nous avons utilisé les modèles cinétiques d'adsorption de pseudo premier ordre, de pseudo second ordre et l'effet de diffusion intra particulaire (cf section 3.1.1). Les modèles de cinétique d'adsorption étudiés sont représentés dans le tableau ci-dessous. Les paramètres du modèle de cinétique d'adsorption. Les coefficients de corrélations sont très proches de l'unité. Il en ressort également que les CAs issus du CA-BJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ont une capacité d'adsorption pratiquement égale à celle du CA-CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durant les processus d'adsorption. Nous constatons d'après les coefficients de corrélation très faibles des modèles, qu'aucun des processus d'adsorption ne semble contrôlé par la diffusion intra particulaire. De plus, les coefficients de corrélation des modes de diffusion sont très inférieurs à ceux des modèles du pseudo second et premier ordre. Les même phénomènes ont été constatés également dans d'autres études d'adsorption à partir des charbons actifs mésoporeux activés à partir de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [28, 46-47].

Tableau 38 : Les paramètres de la	a cinétique d'adsorption du	bleu de méthylène des	charbons actifs
-----------------------------------	-----------------------------	-----------------------	-----------------

Types de Charbons Actifs	CA-BJ-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CA-CJ-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		
Pseudo premier ordre				
Q <sub>e</sub> (g/mg)	26,74	18,6519		
K <sub>1</sub>	30,420	7,3836		
$r_{1}^{2}$	0,9844	0,9298		
Pseudo second ordre				
Q <sub>m</sub> (g/mg)	26.7380	25.3164		
$K_2(mn^{-1})$	0.00123	0.00525		
$r_{2}^{2}$	0.999	0.9989		
Diffusion intra particulaire				
K <sub>p</sub> (mg/g/mn)	0.6265	0.6077		
$r_p^2$	0.9134	0.8057		

#### 5.3.3. 3 Etude de l'effet du pH

Afin de maximiser les capacités d'adsorption de MB des deux charbons actifs, nous avons étudié l'effet du pH du milieu réactionnel. L'expérience a été réalisée en faisant varier le pH de plusieurs solutions contenant chacune une concentration de 25 mg/L de BM et une masse 100 mg de CA, puis laissées en agitation pendant 4 heures pour les charbons actifs CA-CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et CA-BJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. La figure 77 ci-après montre les effets du pH du milieu réactionnel sur la capacité d'adsorption.



Figure 77: Effets du pH du milieu réactionnel sur la capacité d'adsorption du BM sur les CAs

Nous constatons une adsorption variant très sensiblement avec le pH. L'adsorption croit avec le pH entre 2,5 et 6,4 Puis, décroit pour les valeurs de pH comprises entre 7 et 8 puis recommence à croître pour les valeurs de pH très basiques. Cette variation peut être due aux variations du degré d'ionisation des molécules affectant ainsi la nature des forces d'interaction entre la surface des CAs et l'adsorbat [28, 59-60]. Cette variation est aussi fonction des groupes fonctionnels acides et basiques de la surface des charbons [61-62], mais aussi du point de charge nulle des CAs [28]. Ainsi, nous assisterions à une adsorption cationique à des valeurs de  $pH > pH_{PCN}$  donc favorables à des groupes fonctionnels anioniques ( $COO^-, \overline{N}$ ). De la même manière, nous aurons une adsorption anionique pour les valeurs de pH< pH<sub>PCN</sub> donc favorables pour les groupes fonctionnels cationiques (tels les acides de Lewis) [28]. Pour notre étude, cette adsorption est maximale pour les valeurs de pH proches de 6 et 7. Cette valeur du pH du milieu réactionnel propice pour l'adsorption du BM par des charbons actifs a été également trouvée et constatée dans diverses expériences d'adsorptions sur les charbons actifs comme, au cour de l'élimination de la tyrosine qui a des comportements semblables avec le BM sur des charbons actifs mésoporeux par BOUCHEMAL F. et al qui ont trouvé que l'adsorption était maximale à pH=6 [59]. Cette valeur de pH a aussi été constatée par Selhan Karagöz et al [28] pour l'adsorption de BM sur les charbons actifs issus des tourteaux de tournesol. Ainsi dans tout le reste de notre travail, nous avons utilisé un pH compris entre 6.5 et 7.

#### 5.3.3.4 Effets de la masse de charbon actif

Dans la suite de notre travail, nous avons étudié l'effet de la variation de la masse de CA sur l'adsorption. Ceci en faisant varier les masses de CA de 20 mg à 100 mg dans 100 ml d'une solution de 25 mg/L de BM à pH = 6,5. La figure 78 résume l'évolution du taux d'adsorption de MB sur les deux charbons actifs CA-CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et CA-BJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.



Figure 78: Evolution du taux d'adsorption de MB en fonction de la masse de charbon actif

Nous remarquons tous les CAs atteignent un maximum d'adsorption d'un peu plus de 99% avec des concentrations de CAs de 400 mg/L. La légère différence de performance observée entre les deux CA peut être attribuée aux plus importantes surface spécifiques et porosités du CA-CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> comparées à celles du CA-BJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. L'adsorption du bleu de méthylène croit avec la masse de charbon actif jusqu'à atteindre un palier horizontal à 100% d'élimination qui se traduit par une décoloration totale de la solution comme le montre la figure 78 (voir figure 79). L'accroissement de la masse d'adsorbant entraîne celle de la surface de contact, et donc du nombre de sites d'adsorption provoquant ainsi l'augmentation de la rétention des molécules de bleu de méthylène. La figure 78 permet de mieux voir phénomène de la décoloration de la solution de MB en fonction de la masse de charbon actif. Pour une masse de charbon actif égale à 100 mg nous avons observé après un temps d'équilibre de 4h une décoloration totale de la solution de BM.



Figure 79: Influence de la masse de CA sur la décoloration de la solution de bleu de méthylène.

#### 5.3.3.5 Etude des Isothermes d'adsorption

Dans le but de déterminer les capacités d'adsorption maximales du BM des charbons actifs (CJ et BJ), nous avons mené de la même manière qu'avec le chrome VI l'étude des isothermes d'adsorption (Cf section 3.1.4). Les paramètres des deux modèles d'adsorption d'isotherme d'adsorption de Freundlich et de Langmuir sont représentés le tableau 39 ci-



**Figure 80 :** Effet de la capacité d'adsorption sur la concentration de bleu de méthylène D'après la figure 80, nous constatons que les quantités adsorbées augmentent avec la concentration de BM en solution et que la quantité limite de BM adsorbée ne semble pas atteinte dans la gamme de concentration étudiée (absence de palier sur l'isotherme).. Ceci est en accord avec les études menées dans la littérature [62-64], au cours de l'évaluation du pouvoir d'adsorption des charbon actifs dans le traitement des rejets textiles. En effet, ils affirment que l'adsorption du BM sur le CA est meilleure lorsque les concentrations de BM sont importantes. Il ressort clairement au regard des coefficients de corrélation que le modèle d'adsorption de Langmuir est plus adapté à l'adsorption du BM sur les deux CAs étudiés (CA-CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et CA-BJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

Les capacités d'adsorption de 133,33 mg/g et de 106.38 mg/g de BM ont été obtenues respectivement pour les CAs issus du CA-CJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et ceux issus de CA-BJ-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Ces valeurs sont inférieures à celle de 158 mg/g obtenue par Mckay et al [65]. Cependant, elles sont proches de la valeur de 140 mg/g obtenue par Manocha, et al [66] et même un peu supérieure aux valeurs de 130 mg/g et environ 17 mg/g de polluant respectivement obtenues par Bestini et Al [63] et Selhan Karagöz et al [28]. Il faut aussi noter que toutes ces capacités d'adsorption déterminées sont inférieures à ceux obtenues avec un CA commercial qui a donné des capacités d'adsorption de près de 200 mg/g de BM [63].

Paramètres	CA-CJ-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	CA-BJ-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Langmuir		
$Q_{max} (mg g^{-1})$	133,333	106,382
$K_L$ (l.g <sup>-1</sup> )	2,933	0,974
R <sub>L</sub>	0,187	0,040
r <sup>2</sup> L	0,993	0,989
Freundlich		
1/n	0,372	0,437
$K_{\rm F}$ (l. g <sup>-1</sup> )	33,37	47,51
r <sup>2</sup> F	0,9964	0,863

Tableau 39 : Résultats des modèles de Langmuir et Freundlich des charbons actifs

Les essais d'adsorption effectués montrent que les charbons actifs préparés à partir de bois de jatropha et de coque de jatropha sont des excellents adsorbants pour le bleu de méthylène. Les capacités d'adsorption déterminées à partir des isothermes d'adsorption sur ces deux charbons actifs sont élevées et en font de potentiels bons candidats pour le traitement des eaux usées contenant des micropolluants proche du BM. Les constantes d'équilibre déterminées par la linéarisation de Freundlich sont 33, 37 et 47, 51 l/g. Ces valeurs traduisent une forte affinité de ces charbons actifs pour le bleu de méthylène.

#### 5.3.4 Adsorption du diuron en solution aqueuse sur charbons actifs

#### 5.3.4.1 Détermination de la longueur d'onde maximale

Pour le diuron, les mesures d'absorbance ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. La valeur de l'absorbance est fixée à zéro pour l'eau distillée qui est le solvant utilisé pour préparer les solutions de diuron (Figure 81).





Le spectre UV d'une solution de diuron a été enregistré dans un premier temps, ce qui a permis de déterminer les longueurs d'ondes maximales (260 nm et 280 nm), permettant de doser les concentrations de diuron en solution. A yaacoubi et al [67] ont travaillé sur l'adsorption du diuron sur des charbons actif en poudre. Pour doser le diuron la chromatographie liquide haute pression (HPLC) a été utilisée et la longueur d'onde utilisée pour le détecteur UV a été 248 nm. Dans le cas de notre étude, nous avons considéré une longueur d'onde égale à 260 nm.

# 5.3.4.2 Effet du pH de la solution sur le taux d'adsorption du diuron par les charbons actifs

Comme pour le chrome VI et le bleu de méthylène, une nouvelle étude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption du diuron par le charbon actif a été menée sur les charbons

actifs (CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ; CA-BJ-KOH ; CA-COM). La figure 82 présente l'évolution du taux d'adsorption du diuron en fonction du pH de la solution.



**Figure 82:** Effet du pH de la solution sur le taux d'adsorption du diuron par différents charbons actifs (CA-AR-H3PO4,).

Contrairement à ce qui a été observé dans le cas du chrome VI et du bleu de méthylène, le pH du milieu réactionnel est très peu influent sur les taux d'adsorption de diuron sur les charbons actifs, puisque entre pH=2 et pH=10, le taux d'adsorption du diuron varie faiblement entre 90 et 100% soit 10%. Ce pourrait s'expliquer par le fait que la charge de surface des charbons actifs qui dépend en générale du pH au point de charge nulle et de la charge de la molécule de diuron ne varie pas en fonction du pH de la solution. Il semblerait donc qu'il ya pas de phénomènes d'attraction répulsion de nature électrostatique importants. La nature chimique de la surface des charbons ne semble pas intervenir dans le taux d'adsorption des charbons actifs.

La variation du pH a montré que les taux maximums d'adsorption sont observés à pH=2, 7 et 9 respectivement pour les charbons actifs CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CA-BJ-KOH et CA-COM.

#### 5.3.4.3 Effet de la masse de charbons actifs sur le taux d'adsorption du diuron

Le taux d'adsorption de diuron sur charbon actif est déterminé en faisant varier les masses de charbons actifs de 30, 50, 100, 150 et 200 mg. Le pH de la solution est fixé à 6. Les taux



d'adsorption du diuron pour différentes quantités de charbons actifs sont présentés sur la figure 83.

Figure 83: Effet de la masse de charbon actif sur le taux d'adsorption de diuron.

La rétention de diuron par les charbons actifs est influencée par la masse de charbon actif. Ce résultat est observé lors de l'étude avec le chrome VI et du bleu de méthylène. De nombreux travaux sont arrivés à de tels résultats. Selon eux l'accroissement de la masse de charbons actif entrainent celle de la surface de contact donc plusieurs sites d'adsorption sont ainsi disponibles pour assurer une rétention plus accrue des molécules de diurion. Les variations de la masse de charbon actif sur le taux d'adsorption diuron ne sont pas importantes sauf sur le charbon actif ferromagnétique (CA-AR-FeCl<sub>3</sub>). Le comportement du charbon actif ferromagnétique est original puisque pour celui ci l'adsorption commence à partir pour une masse de 60mg et atteint une valeur maximale pour une masse de 150 mg.

### 5.3.4.4 Influence de la concentration initiale de diuron sur le taux d'adsorption par les charbons actifs

Pour déterminer les capacités d'adsorption maximale, les tests d'adsorption sur charbons actifs ont eu lieu avec solutions de diuron de concentrations initiales de 10, 20, 25, 30, 35et 40 mg/L. La figure 84 présente les variations de la concentration sur le taux d'adsorption de diuron sur charbons actifs.



**Figure 84**: Effet de la concentration initiale de diuron sur le taux d'adsorption de charbon actif Contrairement à ce qui a été observé pour le chrome VI et le bleu de méthylène, le taux d'adsorption du diuron varie aléatoirement avec la concentration initiale de la solution. Des problèmes de solubilité la solution diuron dans l'eau se sont en effet présentés. Il était même difficile d'analyser les concentrations résiduelles après traitement, celles-ci sont se trouvant en dessous du seuil d'analyse. Vu que le taux d'adsorption évolue d'une manière aléatoire avec la concentration initiale de diuron ce qui n'est pas normale. Par conséquent, les résultats obtenus sont difficilement exploitables pour tracer des isothermes classiques d'équilibre d'adsorption.

Il est donc apparu intéressant de poursuivre cette étude en travaillant avec des analyses en HPLC pour obtenir des résultats plus précis.

# 5.3.4.5 Comparaison de la de la capacité d'adsorption du diuron par les différents charbons actifs

Malgré toutes les mesures prises pour rendre soluble le diuron en solution aqueuse, il a été quasi impossible d'obtenir des variations de concentrations fiables car la dilution dans l'eau s'est avérée difficile compte tenu du caractère hydrophobe de la molécule de diuron. C'est la raison pour laquelle les résultats présentés précédemment de l'influence de la masse, ainsi que de la variation de la concentration initiale de diuron sur l'adsorption par les charbons actifs, se sont avérés très difficiles à exploiter.

Comme le diuron est très peu soluble dans l'eau, il est cependant très soluble dans le méthanol et sa solubilité en solution aqueuse augmente l'acidité du milieu. Après une solubilisation dans le méthanol suivie d'une dilution dans l'eau à pH = 6, une solution de concentration de  $10mgl^{-1}$  a été préparée et mélangée avec une masse de 30mg de chaque charbon actif. La Figure 85 permet de comparer les différents charbons actifs étudiés sur le taux d'adsorption du diuron. Ce graphique à deux axes permet aussi de comparer la surface spécifique des charbons actifs et de la rapprocher du taux d'adsorption du diuron.



**Figure 85:** Taux d'adsorption du diuron et surface spécifique des charbons actifs (Concentration de diuron =  $10 \text{mg} \text{I}^{-1}$ , masse de l'adsorbant = 30 mg, température ambiante, temps de contact 4h.

Il ressort de cette expérience que le taux d'adsorption du diuron et la surface spécifique des différents charbons étudiés sont en corrélation ; c'est-à-dire que le taux d'adsorption du diuron semble augmenter avec la surface spécifique des CAs.

Cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée car les phénomènes liés à l'adsorption dépendent parfois d'autres facteurs qui aussi peuvent influencer. Il est donc nécessaire, comme précisé régulièrement dans la littérature, de faire des analyses systématiques pour caractériser les performances d'un charbon actif pour l'adsorption d'un polluant.

Notons que les quatre charbons actifs ont non seulement des surfaces spécifiques mais aussi des groupements chimiques de surface très différents puisque les agents activants utilisés (KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>). Par conséquent, comme la variation de la surface spécifique semble à elle seul bien expliquer le comportement des charbons vis à vis avec le diuron. La nature chimique de la surface des charbons ne semble pas intervenir dans la capacité d'adsorption des charbons actifs comme nous l'avons observé dans l'étude pH voir section 5.3.4.2.

Comme déjà connu dans la littérature, les charbons actifs, sont très performants pour adsorber le diuron en solution aqueuse. De plus, le processus d'adsorption du diuron est physique car les molécules de diuron sont piégées par les pores des charbons du faite qu'elles n'existent pas sous une forme ionique. Cette différence de la capacité d'adsorption des différents charbons pourrait s'expliquer également par la différence de la taille des pores de ces charbons. Les résultats ont montré un taux d'adsorption de 47% pour le CA-AR-FeCl<sub>3</sub> soit (7,84 mg.g<sup>-1</sup> de capacité d'adsorption) et de 87% ; 62% et 59% respectivement pour les CA-BJ-KOH ; CA-COM et CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, soit respectivement 14,53 ; 10,50 et 9,92 mg.g<sup>-1</sup> pour ces différents charbons. En effet, les résultats des essais d'adsorption que nous avons réalisés, démontrent que ces charbons sont très performants et même meilleurs que le charbon commercial étudié. Ces résultats peuvent être comparés avec ceux obtenus par la littérature [68]. Il aurait été très intéressant de connaître, pour tous les charbons actifs la nature des fonctions de surface ou groupement fonctionnel pour pouvoir corréler l'adsorption et la chimie de la surface.

#### **5.4 Conclusion**

Les travaux décrits dans ce chapitre traitent des applications potentielles des charbons actifs préparés à partir des coques d'arachide et du bois de jatropha, en se focalisant sur l'adsorption du chrome VI, du bleu de méthylène et du diuron, qui représentent les principales classes de polluants chimiques des eaux : les métaux lourds, les colorants et les pesticides. Les charbons actifs ayant des textures entièrement microporeuses se sont révélés très performants pour l'élimination des ions de chrome hexavalent en solution aqueuse. Divers paramètres tels que la masse de charbon, le pH de la solution et la concentration initiale ont été étudiés pour établir les conditions optimales d'adsorption du chrome sur les charbons. Les fortes influences du pH de la solution et de la nature chimique des groupements fonctionnels de surface des charbons actifs, évaluées par la mesure du pHpcn, sur le taux d'élimination du chrome ont été associées à une prédominance des phénomènes d'attraction électrostatique dans les mécanismes d'adsorption. L'étude cinétique sur le charbon issu des coques d'arachide montre que la cinétique d'adsorption du chrome suit un modèle cinétique de pseudo second ordre avec une probable contribution des phénomènes de diffusion intra particulaire. L'étude des isothermes d'adsorption a mis en évidence la corrélation des données expérimentales avec les modèles de Langmuir et de Freundlich. Les capacités d'adsorption maximales de chrome VI, déduites du modèle de Langmuir, obtenues pour les CAs préparés à partir des deux biomasses sont comparables avec celles obtenues pour le CA commercial et sont comprises entre 106.4 mg et 140.8 mg par gramme de charbon, dans la gamme des capacités d'adsorption du chrome VI les plus élevées reportées dans la littérature.

Les essais d'adsorption effectués du le BM montrent que les charbons actifs en poudre préparés à partir des coques de noix de Jatropha et du bois de Jatropha sont aussi des excellents adsorbants pour le BM. Les capacités ultimes d'adsorption déterminées par l'étude de l'adsorption en régime discontinu de BM sur ces charbons actifs sont de 133 mg/g et 106 mg/g respectivement pour les charbons actifs à partir de coques de jatropha et de bois de jatropha. Les constantes d'équilibre d'adsorption déterminées par la linéarisation de Langmuir sont de 2.933g/L et 0.974 g/L .Ces valeurs traduisent une forte affinité de ces charbons actifs pour le BM. L'étude de certains paramètres (pH, concentration initiale en BM) sur la rétention de cet adsorbat a retenu notre attention. Il ressort que le processus d'adsorption est contrôlé par ces paramètres. Ainsi, il s'avère que les CAs issus de ces deux biomasses adsorbent mieux le BM en milieu de pH presque neutre. Au terme de ce travail, nous constatons que la cinétique du processus d'adsorption sur charbons actifs issus de bois de Jatropha et de Coques de noix de jatropha, est commandée par une cinétique de pseudo second ordre. Pour toutes les biomasses étudiées, le modèle de l'isotherme de Langmuir se montre le modèle le plus adapté et décrivant de façon satisfaisante le mécanisme d'adsorption comme pour plusieurs études d'adsorption de BM sur CA.

L'étude de l'adsorption du diuron en solution aqueuse montre que les charbons actifs se sont avérés très efficaces pour l'élimination de ce polluant. La relation entre taux d'adsorption et surface spécifique des charbons actifs a révélé que le mécanisme d'adsorption est fortement lié aux phénomènes de physisorption.

En définitive, les résultats des essais d'adsorption des trois polluants (chrome VI, BM, diuron) que nous avons réalisé, démontrent que ces charbons sont très performants et même parfois meilleurs que certains charbons commercialisés étudiés ici, par exemple le (CA-COM). Le charbon actif préparé à partir du bois de jatropha s'est révélé particulièrement performant pour l'adsorption du chrome VI, du diuron et apparait comme un matériau très prometteur pour le traitement économique des eaux usées contenant du chrome et du diuron dans la mesure où les charbons sont faciles à préparer, proviennent de matières végétales largement disponibles et sans coûts.

### Références bibliographiques du chapitre 5

- 1. Ahmaruzzaman, M., *Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review.* Advances in Colloid and Interface Science, 2008. **143**(1–2): p. 48-67.
- 2. Ahmad, A.A., B.H. Hameed, and A.L. Ahmad, *Removal of disperse dye from aqueous solution using waste-derived activated carbon: Optimization study.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **170**(2–3): p. 612-619.
- 3. Ahmad, A., et al., *Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood.* Desalination, 2009. **247**(1–3): p. 636-646.
- 4. Pen-Mouratov, S., N. Shukurov, and Y. Steinberger, *Influence of industrial heavy metal pollution on soil free-living nematode population*. Environmental Pollution, 2008. **152**(1): p. 172-183.
- 5. Zhang, C., et al., Assessment of heavy metal pollution from a Fe-smelting plant in urban river sediments using environmental magnetic and geochemical methods. Environmental Pollution, 2011. **159**(10): p. 3057-3070.
- 6. Al-Othman, Z.A., R. Ali, and M. Naushad, *Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies.* Chemical Engineering Journal, 2012. **184**(0): p. 238-247.
- 7. Yi, Y., Z. Yang, and S. Zhang, *Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin.* Environmental Pollution, 2011. **159**(10): p. 2575-2585.
- 8. Demirbas, *Agriculture based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions* journal of hazardous materials 2009. **167**: p. 0304-3894.
- 9. Ji, W., et al., *Heavy Metal Pollution of Soils in the Site of a Retired Paint and Ink Factory*. Energy Procedia, 2012. **16, Part A**(0): p. 21-26.
- 10. Mohan, D. and C.U. Pittman Jr, *Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **137**(2): p. 762-811.
- 11. Z. Kowalshi, *Treatment of chromic tannery wastes*. J. Hazard. Mater, 1994. **39**: p. 137-144.
- 12. Lalvani, S.B., et al., *Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selective and novel carbon adsorbent*. Carbon, 1998. **36**: p. 1219-1226.
- 13. Bansal, M., D. Singh, and V.K. Garg, *A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons.* Journal of Hazardous Materials, 2009. **171**(1–3): p. 83-92.
- 14. Hong Zhang, et al., *Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies.* Journal of Hazardous Materials, 2010. **181** p. 801-808
- 15. Fang, Z., et al., *Removal of chromium in electroplating wastewater by nanoscale zerovalent metal with synergistic effect of reduction and immobilization.* Desalination, 2011. **280**(1–3): p. 224-231.
- 16. Klasson, K.T., et al., *Copper(II) adsorption by activated carbons from pecan shells: Effect of oxygen level during activation.* Industrial Crops and Products, 2009. **30**(1): p. 72-77.
- 17. Brown, P., et al., *Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution.* Advances in Environmental Research, 2000. **4**(1): p. 19-29.

- 18. Chuang, C.L., et al., *Adsorption of arsenic(V) by activated carbon prepared from oat hulls*. Chemosphere, 2005. **61**(4): p. 478-483.
- 19. Duman, O. and E. Ayranci, *Attachment of benzo-crown ethers onto activated carbon cloth to enhance the removal of chromium, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by adsorption.* Journal of Hazardous Materials, 2010. **176**(1-3): p. 231-238.
- 20. Hong Zhang, et al., *Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies.* Journal of Hazardous Materials 2011. **181** p. 801-808.
- 21. Mohan, d., k.p. singh, and v.k. singh, *Trivalent chromium removal from wastewater* using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth. Journal of Hazardous Materials, 2006. **135**: p. 280-295.
- 22. Kavitha, D. and C. Namasivayam, *Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon*. Bioresource Technology, 2007. **98**(1): p. 14-21.
- 23. Wikipedia, *bleu de méthylène*. <u>http://fr.wikipedia.org/wiki/Bleu\_de\_m%C3%A9thyl%C3%A8ne</u>, juillet 2011/ 07h10min.
- 24. Daud, et al., *Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell.* Bioresour. Technol., 2004. **93**: p. 63-69.
- 25. Garg, et al., *Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust*. Bioresource Technology, 2003. **89**: p. 121-124.
- 26. N. BARKA, et al., EVALUATION DU POUVOIR ADSORBANT DU PHOSPHATE NATUREL DANS LE TRAITEMENT DES REJETS TEXTILES: COMPARAISON AVEC LE CHARBON ACTIF COVAPHOS II,RECHERPHOS 2006. 4.
- 27. Selhan Karagöz, et al., Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. Bioresource Technology 2008.
  99: p. 6214-62222.
- 28. Selhan Karagöz, et al., Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. Bioresource Technology 2008.
  99: p. 6214-6222.
- 29. Giacomazzi, S. and N. Cochet, *Environmental impact of diuron transformation: a review*. Chemosphere, 2004. **56**(11): p. 1021-1032.
- 30. Hayes, W.J., *Pesticides studied in man.* S.I. : Williams & Wilkins Baltimore, 1982.
- 31. Giacomazzi, S. and N. COCHET, *Environmental impact of diuron transformation*. Chemosphere. septembre 2004. , 2004. Vol. 56, n° 11: p. pp. 1021-1032.
- 32. Fernandes, d.m., Etude des effets du diuron sur l'environnement. Livre. 8 2010.
- 33. Yaacoubi, A.C. and J. AYELE, *Sorption de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bichromate.* revue scientifique Eau, 1999.
- 34. Thevenot, M., Et Al., *Interactions of diuron with dissolved organic matter from organic amendments*. Science of the Total Environment, 2009. Vol. 407, n° 14, pp. : p. 4297-4302.
- 35. Malpuech-Brugere, C., Et Al., *Effects of a herbicide diuron (3-(3, 4-dichlorophenyl)-1, 1-dimethylurea] and one of its biotransformation products, 3, 4-dichloroaniline (3, 4-DCA), on human spermatozoa.* Andrologie, 2001. Vol. 11, n° 2, pp. : p. 69-75.
- 36. El-Dib, M.A. and O.A. ALY, *Removal of phenylamide pesticides from drinking* waters-II. Adsorption on powdered carbon. Water Research., 1977. **11, n**° **8**: p. 617-620.
- 37. Dehouli, H., et al., *Influences of pH, temperature and activated carbon properties on the interaction ozone/activated carbon for a wastewater treatment process.* Desalination, 2010. **254**(1–3): p. 12-16.

- 38. Caqueret, V., et al., *Purification of sugar beet vinasse Adsorption of polyphenolic and dark colored compounds on different commercial activated carbons.* Bioresource Technology, 2008. **99**(13): p. 5814-5821.
- 39. Augustine E, O., *Kinetic study and sorption mechanism of methylene blue and methyl violet onto mansonia (Mansonia altissima) wood sawdust.* Chemical Engineering Journal, 2008. **143**(1-3): p. 85-95.
- 40. Babel, S. and T.A. Kurniawan, *Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan.* Chemosphere, 2004. **54**(7): p. 951-967.
- 41. Kannan, et al., *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-A comparative study.* Dyes Pigments, 2001. **51**: p. 25-40.
- 42. Y.-S., H., *Review of second-order models for adsorption systems*, Journal of Hazardous Materials, (2006). **B136**: p. 681-689.
- 43. Crank and G., *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press, London, New York, 1933.
- 44. Chen, et al., *Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption.* Carbon, 2003. **41**: p. 1979-1986.
- 45. Dogan, et al., *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite.* Journal of Hazardous Materials, 2004. **B109**: p. 141-148.
- 46. Gercel, et al., *Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia Rigida by H2SO4 activation and its adsorption behavior in aqueous solutions*. Appl. Surface Sci, 2007. **253**: p. 4843-48-52.
- 47. Nakagawa, et al., *Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H3PO4 and ZnCl2*. Microporous Mesoporous Mater, 2007. **103**: p. 29-34.
- 48. Bishnoi, N.R., et al., *Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina*. Bioresource Technology, 2004. **91**(3): p. 305-307.
- 49. Jung, C., et al., *Hexavalent chromium removal by various adsorbents: Powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes.* Separation and Purification Technology, 2013. **106**(0): p. 63-71.
- 50. Umesh K. Garg, et al., *Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass* Journal of Hazardous Materials 2007. **140** p. 60-68.
- 51. Y. Bayrak, Y. Yesiloglu, and U. Gecgel, *Adsorption behavior of Cr(VI) on activated hazelnut shell ash and activated bentonite*. Micropor. Mesopor. Mater, 2006. **91**: p. 107-110.
- 52. Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinium,*. J. Am. Chem. Soc. 40,, 1919.
- 53. Khezami, L. and R. Capart, *Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies.* Journal of Hazardous Materials, 2005. **123**(1-3): p. 223-231.
- 54. S. Qian, et al., *Studies of adsorption behavior of cross-linked chitosan for Cr(VI)*, *Se(VI)*, . . J. Appl. Polym. Sci, 2000. **77** p. 3216-3219.
- 55. S. Hasan, et al., *Adsorption of chromium(VI) on chitosan-coated perlite*, . Sep. Sci.Technol. , 2003. **38** (15): p. 3775-3793.
- 56. Hu, Z., et al., *Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution*. Separation and Purification Technology, 2003. **31**(1): p. 13-18.
- 57. D. Mohan, K.P. Singh, and V.K. Singh, *Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth.* Ind. Eng. Chem. Res., 2005. **44**: p. 1027-1042.

- 58. D.C. Sharma and C.F. Forster, *A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents*, . Bioresour. Technol., 1994. **47** (**3**): p. 257-264.
- 59. Bouchemal F. And A. S, *ESSAIS D'ADSORPTION DE LA TYROSINE SUR CHARBON ACTIF EN GRAINS ET EN POUDRE*. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 06, Décembre 2007: p. 81-89.
- 60. Boufatit, Et Al., *Removal of N,N–dimethylaniline from a dilute aqueous solution by Na+/K*+. saturated montmorillonite, Desalination, , 2006. **206**: p. 300-310.
- 61. Khezami, L. And R. Capart, *Production et caractérisation des charbons actifs à partir du bois et autres déchets végétaux: Application en traitement des eaux.* Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'UTC, février 2005.
- 62. Paris, E.D., *TRAITEMENT DE POTABILISATION DES EAUX DE SURFACE: ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF* Société Anonime de Gestion des eaux de Paris, 2006. **62**.
- 63. B. Bestani a, et al., *Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant*. Bioresource Technology 99 (2008) 8441-84442008. **99**: p. 8441-8444
- 64. BARKA, N., *Etude comparative des proprietes d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif.* Diplome d'études supérieures appliquées de chimie 2004.
- 65. Mckay, G., et al., *The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials.* Water, Air, and Soil Pollution, 1999. **114**: p. 423-438.
- 66. Manocha, et al., *Porosity development on activation of char from dry and wet Babbool wood*. Carbon Science, 2002. **3**: p. 133-141.
- 67. A. Yaccoubi and J. Ayele, *Sorption de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bichromate Essai de modélisation.* revue des sciences de l'eau, rev, sci.eau 12/2, 1997.
- 68. López-Ramón, M.V., et al., *Removal of diuron and amitrole from water under static and dynamic conditions using activated carbons in form of fibers, cloth, and grains.* Water Research., 2007. Vol. 41, n° 13, pp.: p. 2865-2870.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

### **CONCLUSION GÉNÉRALE**

Ce travail de recherche avait pour objectif d'élaborer, de caractériser et d'évaluer les performances de nouveaux types de charbons actifs à partir de biomasses disponibles localement telles que le bois de Jatropha, les coques de Jatropha, les coques d'arachides et les coques de noix de coco. La méthode d'élaboration étudiée est l'activation chimique par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH ainsi que par des précurseurs de fer dans le but de former des particules magnétiques dans la structure poreuse du charbon actif et permettre sa séparation magnétique. Les performances des charbons actifs synthétisés ont été évaluées pour l'élimination de métaux lourds (chrome VI), de colorants (bleu de méthylène) et de pesticides (diuron) qui représentent un enjeu environnemental majeur dans la région.

La première partie de l'étude consacrait à optimiser la porosité (en terme d'indice d'iode, d'indice de bleu de méthylène et de surface spécifique de BET) des charbons actifs préparés à partir de bois de jatropha, de coques de jatropha, de coques d'arachide et de noix de coco par activation chimique en utilisant comme agents activants  $H_3PO_4$  et KOH. En effet, les résultats obtenus du plan d'expérience ont montré que :

- la vitesse de chauffe est le facteur le moins influent parmi les facteurs étudiés.
- la concentration de l'agent activant et la température ont des influences très remarquables surtout sur la surface spécifique ;
- les interactions entre la température et la concentration surtout sur la surface spécifique sont très importantes (ne pas prendre température et concentration en valeurs hautes simultanément);
- La nature de la biomasse et de l'agent activant (KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) ont un effet important sur le rendement, sur l'indice d'iode, sur l'indice de bleu de méthylène et sur la texture poreuse des charbons actifs (micro, mésoporeux) d'où la nécessité de faire une optimisation pour chaque biomasse ;

Les résultats montrent que l'activation par KOH des différentes biomasses que nous avons étudiées conduit exclusivement à des charbons actifs microporeux, tan disque l'activation par  $H_3PO_4$  donne à la fois des charbons microporeux et mésoporeux selon le type de biomasse sélectionnée. Par conséquent, les charbons actifs préparés à partir des coques d'arachide et des noix de coco ont des textures entièrement microporeuses. Par contre les CAs obtenus à partir des coques de jatropha et de bois de jatropha ont des textures microporeuses et mésoporeuses selon l'agent activant employé. La température de pyrolyse est un paramètre très déterminant, en ce que les charbons activés par  $H_3PO_4$  à 400°C présentent les meilleures surfaces spécifiques par rapport à ce activés à 700°C mais l'inverse est observé par les charbons activés par KOH. Les charbons actifs (CAs) préparés ont des surfaces spécifiques  $S_{BET}$  allant jusqu'à 1305 m<sup>2</sup>/g pour les CAs issus de bois de jatropha activés avec du KOH et à 751 m<sup>2</sup>/g pour les CAs issus de coques d'arachide activées avec du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dans des conditions d'activation optimisées qui dépendent de la nature de la biomasse.

La deuxième partie de l'étude avait pour objectifs de trouver les conditions optimales pour synthétiser des charbons ayant des textures poreuses favorables à l'adsorption ainsi que des propriétés magnétiques favorables à leur récupération par séparation magnétique. Les charbons ferromagnétiques ont été préparés à partir de bois de jatropha et de coques d'arachide imprégnés avec des précurseurs en fer pyrolysés à des températures allants jusqu'à 700°C. Il ressort de cette étude que la température de pyrolyse a un effet très remarquable sur la porosité et sur les propriétés magnétiques. Par contre, l'augmentation du ratio d'imprégnation ou de la concentration en fer a pour effet de diminuer sur la surface spécifique et augmenter les propriétés magnétiques. Parmi les deux sels métalliques étudiés, le chlorure de fer a donné de meilleurs résultats en termes de surface spécifique et d'efficacité de séparation magnétique. Les CAF les plus intéressants que nous avons obtenus sont obtenus à des températures de pyrolyse élevées (700°C) et de faibles concentrations en chlorure de fer (ratio d'imprégnation de 1 :4 Dans ces conditions, des surfaces spécifiques de 494m<sup>2</sup>/g et 579 m<sup>2</sup>/g ont été respectivement obtenus pour les CAF issus du bois de jatropha et des coques de jatropha. L'étude de la séparation des charbons ferromagnétiques en phase aqueuse a montré que l'application d'un champ magnétique de 120 à 156 mT permettrait une récupération totale des particules magnétiques. Les analyses effectuées par diffraction aux rayons X, par adsorption de N2 et par magnétométrie à SQUID justifient bien l'obtention d'un charbon ferromagnétique comportant une matrice carbonée microporeuse dans laquelle sont fixées des particules d'oxyde de fer constituées essentiellement d'une phase ferromagnétique, la magnétite, avec en plus faibles quantités de l'hématite et de la maghémite. Cette étude démontre la faisabilité de l'élaboration de charbons actifs microporeux ayant des propriétés ferromagnétiques qui peuvent être mises à profit pour faciliter leur récupération du milieu à l'aide d'un électro-aimant.

Dans la troisième partie de l'étude, le travail avait pour objectif d'étudier les performances des charbons actifs préparés pour l'adsorption du chrome VI, du bleu de méthylène et du diuron en solution aqueuse. Divers paramètres tels que la masse de charbon,

le pH de la solution et la concentration initiale ont été étudiés pour établir les conditions optimales d'adsorption du chrome sur les charbons. L'influence remarquable du pH de la solution et de la nature chimique des groupements fonctionnels de surface sur le taux d'élimination du chrome a été associée à une forte contribution des phénomènes d'attraction électrostatique aux mécanismes d'adsorption du chrome, les taux maximums d'adsorption étant observés à pH égale 2. L'étude cinétique sur le charbon issu des coques d'arachide montre que la cinétique d'adsorption du chrome suit un modèle cinétique de pseudo second ordre avec une probable contribution des phénomènes de diffusion intra moléculaire. L'étude des isothermes a indiqué que les données de l'adsorption peuvent être adéquatement modélisées à la fois par les isothermes de Freundlich et de Langmuir. Les capacités d'adsorption maximales de 140.84 mg/g, 131.57 et de 106.38 mg/g sont respectivement obtenues pour CA-BJ-KOH, CA-COM et CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Les performances des charbons actifs préparés à partir des coques d'arachide et de bois de Jatropha sont comparables à celle du charbon actif commercial et pourraient donc être d'une grande utilité pour le traitement économique des eaux usées contenant du chrome dans la mesure où les charbons sont faciles à préparer, proviennent de matières végétales largement disponibles et sans coûts. Le charbon actif préparé à partir du bois de jatropha révèle les meilleures performances, et pourrait être un matériau très prometteur pour l'élimination du chrome à des coûts plus réduits.

Les essais d'adsorption effectués ont montré que les charbons actifs en poudre préparés à partir des coques de Jatropha (CJ) et du bois de Jatropha (BJ) sont des excellents adsorbants pour le bleu de méthylène. Les capacités ultimes d'adsorption déterminées par l'étude de l'adsorption en régime discontinu de BM sur ces charbons actifs ont été de 133 mg/g et 106 mg/g respectivement pour les charbons actifs (BJ) et (CJ). Ces valeurs sont suffisamment élevées et peuvent justifier l'utilisation de ces charbons actifs dans le traitement des eaux notamment en ce qui concerne l'élimination de micropolluants (Colorants, pesticides et métaux lourds) de l'eau. Les constantes d'équilibre d'adsorption déterminées par la linéarisation de Langmuir sont de 2.933g/l et 0.974 g/l Ces valeurs traduisent une forte affinité de ces charbons actifs pour le BM. En effet, les résultats des essais d'adsorption démontrent que ces charbons sont très performants et même parfois meilleurs que certains charbons commercialisés étudiés ici, par exemple le (CA-COM).

Les travaux décrits dans ce document apportent une nouvelle contribution à la recherche menée dans notre laboratoire concernant la synthèse des charbons actifs végétaux à partir de biomasses locales pour le traitement des eaux usées chargées. En effet, les charbons

actifs synthétisés semblent pouvoir être utilisés pour d'autres applications. Bien que prévus initialement pour la dépollution des effluents aqueux, les charbons actifs préparés sembleraient pouvoir s'envisager également pour le traitement des effluents gazeux. Ils peuvent également s'illustrer comme des solutions de traitement de l'eau en milieu rural et périurbain (potabilisation, assainissement autonome et semi-collectif). La mise en œuvre de charbons actifs dans le domaine des bioénergies, en particulier pour la synthèse du biodiesel et la purification du biogaz pourrait également constituer de nouveaux marchés potentiels en Afrique. Au vu de leur surface spécifique très élevée comparable aux charbons actifs commerciaux, les charbons actifs synthétisés à partir des coques d'arachide et du bois de jatropha peuvent aussi servir dans le secteur minier pour l'exploitation de l'or. La simplicité de la préparation des CAF est particulièrement attractive et permet de considérer des applications à grandes échelles. Nous recommandons de continuer les études sur l'optimisation des propriétés magnétiques des charbons afin de mieux faciliter la récupération des charbons par application de faibles champs magnétiques. Des études doivent être menées pour étudier le comportement antiseptique des charbons actifs ferromagnétiques obtenus à partir de biomasse préalablement imprégnés. Cela permettra de mesurer l'efficacité de ces derniers et d'en étudier la cinétique. Les résultats de notre étude peuvent être complétés par des recherches scientifiques sur la dépollution, dans le cas réel des eaux usées afin de mieux appréhender l'activité complexe. Sur la base des paramètres d'optimisation obtenus, nous recommandons aussi une étude technico-économique, un cahier des charges pour mettre en place un procédé de fabrication industriel ou artisanal des charbons actifs à partir des résidus agricoles.




Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K sur des charbons actifs obtenus à partir du bois de jatropha : échantillons V10T700C10 et V2T700C10



Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K sur charbons actifs obtenus à partir de la coque de jatropha : échantillons V10T400C10 et V2T400C10

#### Annexe 2 : Spectroscopie infrarouge sur les charbons actifs

Nous obtenons par l'étude spectroscopie infrarouge de nos charbons actifs par exemple pour l'échantillon CA-AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et du charbon actif commercial CA-COM les courbes suivantes :





## Annexe 3 : Analyse par ATG du bois de jatropha imprégné avec les agents activants KOH et $H_3PO_4$

Etude thermogravimétrique de la pyrolyse du bois de jatropha (BJ) ; du bois de jatropha imprégné avec KOH (BJ-KOH) et du bois de jatropha imprégné avec  $H_3PO_4$  (BJ- $H_3PO_4$ ), (a) signal du TG, (b) signal du dTG





Etude thermogravimétrique de la pyrolyse des coques d'arachide (AR) ; des coques d'arachide imprégnées avec KOH (AR-KOH) et des coques d'arachide imprégnées avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (AR-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), (a) signal du TG, (b) signal du dTG

Annexe 5 : Analyse par ATG des noix de coco imprégnées avec les agents activants KOH et  $H_3PO_4$ 



Etude thermogravimétrique de la pyrolyse des noix de coco (NC) ; des noix de coco imprégnées avec KOH (NC-KOH) et des noix de coco

### Annexe 6: Estimations et statistiques de tous les effets (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) : réponse Y1 : Rendement

	R2		0.929		
	R2A		0.831		
	R2 pred		0.570		
	PRESS		2044.213		
	Nombre de degrés d	e liberté	té 13		
	Tromore de degres d		10		
Nom	Effet	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %	
Cste	54.3	0.9	60.31	< 0.01 ***	
Al	-2.2	0.9	-2.43	2.92 *	
A2	2.2	0.9	2.43	2.92 *	
B1	6.0	0.9	6.66	< 0.01 ***	_
B2	-6.0	0.9	-6.66	< 0.01 ***	_
C1	-7.6	0.9	-8.47	< 0.01 ***	_
C2	7.6	0.9	8.47	< 0.01 ***	_
D1	0.1	1.6	0.04	96.7	_
D2	-6.7	1.6	-4.29	0.0939 ***	_
D3	6.6	1.6	4.21	0.108 **	_
D4	0.1	1.6	0.04	967	_
A1-B1	1.4	0.9	1.53	14.8	-
A1-B2	-1.4	0.9	-1.53	14.8	-
A2-B1	-1.4	0.9	-1.53	14.8	_
A2-B2	1.4	0.9	1.53	14.8	_
A1-C1	1.7	0.9	1.94	7.1	_
A1-C2	-1.7	0.9	-1.94	7.1	_
A2-C1	-17	0.9	-1 94	7.1	_
A2-C2	1.7	0.9	1 94	7.1	_
B1-C1	-0.9	0.9	-1.04	31.8	_
B1-C2	0.9	0.9	1.04	31.8	_
B2-C1	0.9	0.9	1.04	31.8	_
B2-C2	-0.9	0.9	-1.04	31.8	
A1-D1	3.3	1.6	2.12	5.1	_
A1-D2	-0.9	1.6	-0.60	56.4	
A1-D3	0.8	1.6	0.52	61.6	_
A1-D4	-3.2	1.6	-2.04	5.9	_
A2-D1	-3.3	1.6	-2.12	5.1	
A2-D2	0.9	1.6	0.60	56.4	
A2-D3	-0.8	1.6	-0.52	61.6	
A2-D4	3.2	1.6	2.04	5.9	_
B1-D1	0.6	1.6	0.40	69.6	
B1-D2	2.9	1.6	1.84	8.5	_
B1-D3	-1.1	1.6	-0.72	48.9	
B1-D4	-2.4	1.6	-1.52	14.9	_
B2-D1	-0.6	1.6	-0.40	69.6	
B2-D2	-2.9	1.6	-1.84	8.5	
B2-D3	1.1	1.6	0.72	48.9	
B2-D4	2.4	1.6	1.52	14.9	
C1-D1	-1.5	1.6	-0.96	35.6	
C1-D2	0.8	1.6	0.48	64.3	
C1-D3	-1.0	1.6	-0.64	53.9	
C1-D4	1.8	1.6	1.12	28.2	
C2-D1	1.5	1.6	0.96	35.6	
C2-D2	-0.8	1.6	-0.48	64.3	_
C2-D3	1.0	1.6	0.64	53.9	
C2-D4	-1.8	16	-1.12	28.2	

### Annexe 7 : Estimations et statistiques de tous les effets (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) : réponse Y2 : Indice d'iode

	Ecart Type de la lepolise		04.1	
	R2		0.916	
	R2A		0.800	
	R2 pred		0.491	
	PRESS		556617.467	
	Nombre de degrés de libert	é	13	
Nom	Effet	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
Cste	537.9	14.9	36.20	< 0.01 ***
A1	14.7	14.9	0.99	34.3
A2	-14.7	14.9	-0.99	34.3
B1	5.3	14.9	0.36	72.6
B2	-5.3	14.9	-0.36	72.6
C1	-104.3	14.9	-7.02	< 0.01 ***
C2	104.3	14.9	7.02	< 0.01 ***
D1	-18.7	25.7	-0.73	48.7
D2	-15.9	25.7	-0.62	55.3
D3	-95.1	25.7	-3.69	0.274 **
D4	129.7	25.7	5.04	0.0259 ***
A1-B1	6.8	14.9	0.46	65.7
A1-B2	-6.8	14.9	-0.46	65.7
A2-B1	-6.8	14.9	-0.46	65.7
A2-B2	6.8	14.9	0.46	65.7
A1-C1	19.9	14.9	1.34	20.0
A1-C2	-19.9	14.9	-1.34	20.0
A2-C1	-19.9	14.9	-1.34	20.0
A2-C2	19.9	14.9	1.34	20.0
B1-C1	-62.4	14.9	-4.20	0.109 **
B1-C2	62.4	14.9	4.20	0.109 **
B2-C1	62.4	14.9	4 20	0.109 **
B2-C2	-62.4	14.9	-4 20	0.109 **
A1-D1	-18.9	25.7	-0.74	48.1
A1-D2	-33.4	25.7	-1.30	21.5
A1-D3	17.4	25.7	0.68	51.6
A1-D4	34.9	25.7	1.36	19.5
A2-D1	18.9	25.7	0.74	48.1
$\Delta 2_{-}D2$	33.4	25.7	1.30	21.5
A2-D3	-17.4	25.7	-0.68	51.6
A2-D4	-34.9	25.7	-1.36	19.5
R1_D1	33.2	25.7	1 29	21.8
B1-D1 B1-D2	-104.6	25.7	-4.06	0 140 **
B1-D2	38.3	25.7	1 49	15.8
B1-D3	33.1	25.7	1.49	22.0
B2-D1	_33.2	25.7	-1.20	21.8
B2-D1 B2-D2	104.6	25.7	4.06	0.140 **
B2-D2 B2-D3	_38.3	25.7	-1.49	15.8
B2-D3 B2.D4	-30.5	25.7	-1.47	22.0
$C1_{\rm c}$	_102.0	25.7	-1.20	0 157 **
C1-D1	93.6	25.7	3.64	0.157 **
C1-D2	6.4	25.7	0.25	80.1
C1 D3	2.0	25.7	0.25	00.1
$C_1 - D_4$	2.9	25.7	4.00	90.7 0.157 **
C2-D1	02.5	25.7	4.00	0.157 **
C2 D2	-75.0	25.7	-3.04	0.303 *** 20.1
C2-D3	-0.4	25.1	-0.25	00.1
U2-D4	-2.9	43.1	-0.11	20.7

Annexe 8 : Estimations et statistiques de tous les effets : réponse Y2	: Indice de
bleu de méthylène	

Ecart Type de la réponse	84.1
R2	0.916
R2A	0.800
R2 pred	0.491
PRESS	556617.467
Nombre de degrés de liberté	13

Cste $537.9$ 14.9 $36.20$ $< 0.01^{***}$ A114.714.9 $0.99$ $34.3$ B1 $5.3$ 14.9 $0.36$ $72.6$ B2 $-5.3$ 14.9 $-0.36$ $72.6$ C1 $-104.3$ 14.9 $7.02$ $< 0.01^{***}$ C2 $104.3$ 14.9 $7.02$ $< 0.01^{***}$ D1 $-18.7$ $25.7$ $-0.73$ $48.7$ D2 $-15.9$ $25.7$ $-0.62$ $55.3$ D3 $-95.1$ $25.7$ $5.04$ $0.0259^{***}$ A1-B1 $6.8$ 14.9 $-0.46$ $65.7$ A1-B2 $-6.8$ 14.9 $-0.46$ $65.7$ A2-B1 $-6.8$ 14.9 $-0.46$ $65.7$ A2-B1 $-6.8$ 14.9 $-0.46$ $65.7$ A1-C119.914.9 $1.34$ $20.0$ A2-C219.914.9 $-1.34$ $20.0$ A2-C219.914.9 $-1.34$ $20.0$ A2-C219.914.9 $-1.34$ $20.0$ A2-C1 $-62.4$ 14.9 $-4.20$ $0.109^{**}$ B1-C2 $62.4$ 14.9 $4.20$ $0.109^{**}$ B1-C2 $62.4$ 14.9 $4.20$ $0.109^{**}$ B2-C1 $62.4$ 14.9 $4.20$ $0.109^{**}$ B1-C2 $-33.4$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A1-D2 $-33.4$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A1-D2 $-33.4$ $25.7$ $1.36$ $19.5$ A2-D1 $18.9$ $2$	Nom	Effet	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
A1 14.7 14.9 0.99 34.3   A2 -14.7 14.9 -0.99 34.3   B1 5.3 14.9 0.36 72.6   B2 -5.3 14.9 -0.36 72.6   C1 -104.3 14.9 -7.02 <0.01***	Cste	537.9	14.9	36.20	< 0.01 ***
A2 -14.7 14.9 -0.99 34.3   B1 5.3 14.9 0.36 72.6   B2 -5.3 14.9 -0.36 72.6   C1 -104.3 14.9 -7.02 <0.01***	A1	14.7	14.9	0.99	34.3
B1 5.3 14.9 0.36 72.6   B2 -5.3 14.9 -0.36 72.6   C1 -104.3 14.9 -7.02 <0.01***	A2	-14.7	14.9	-0.99	34.3
B2 -5.3 14.9 -0.36 72.6   C1 -104.3 14.9 -7.02 <0.01***	B1	5.3	14.9	0.36	72.6
C1 -104.3 14.9 7.02 <0.01 ***   C2 104.3 14.9 7.02 <0.01 ***	B2	-5.3	14.9	-0.36	72.6
C2 104.3 14.9 7.02 $< 0.01$ ***   D1 -18.7 25.7 -0.73 48.7   D2 -15.9 25.7 -0.62 55.3   D3 -95.1 25.7 -3.69 0.274 **   D4 129.7 25.7 5.04 0.0259 ***   A1-B1 6.8 14.9 -0.46 65.7   A2-B1 -6.8 14.9 -0.46 65.7   A2-B1 -6.8 14.9 -0.46 65.7   A2-B2 6.8 14.9 -0.46 65.7   A1-C1 19.9 14.9 -1.34 20.0   A1-C2 -19.9 14.9 -1.34 20.0   A2-C2 19.9 14.9 -4.20 0.109 **   B1-C1 -62.4 14.9 -4.20 0.109 **   B1-C2 62.4 14.9 -4.20 0.109 **   B1-D2 -33.4 25.7 -1.30 21.5   A1-D3 17.4	C1	-104.3	14.9	-7.02	< 0.01 ***
D1 $-18.7$ $25.7$ $-0.73$ $48.7$ D2 $-15.9$ $25.7$ $-0.62$ $55.3$ D3 $-95.1$ $25.7$ $5.04$ $0.0259 * * *$ Al-B1 $6.8$ $14.9$ $0.46$ $65.7$ Al-B1 $6.8$ $14.9$ $0.46$ $65.7$ A2-B1 $-6.8$ $14.9$ $0.46$ $65.7$ A2-B2 $6.8$ $14.9$ $0.46$ $65.7$ Al-C1 $19.9$ $14.9$ $-1.34$ $20.0$ Al-C2 $-19.9$ $14.9$ $-1.34$ $20.0$ A2-C1 $-19.9$ $14.9$ $-1.34$ $20.0$ A2-C2 $19.9$ $14.9$ $-1.34$ $20.0$ A2-C1 $-19.9$ $14.9$ $4.20$ $0.109 * *$ B1-C2 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 * *$ B2-C1 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 * *$ B2-C2 $-62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 * *$ B2-C1 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 * *$ B2-C2 $-62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 * *$ B2-C1 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 * *$ B2-C2 $-62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 * *$ B2-C1 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 * *$ B2-C1 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 * *$ B2-C2 $33.4$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A1-D1 $-18.9$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A1-D3 $17.4$ $25.7$ $0.68$ <td< td=""><td>C2</td><td>104.3</td><td>14.9</td><td>7.02</td><td>&lt; 0.01 ***</td></td<>	C2	104.3	14.9	7.02	< 0.01 ***
D2 $-15.9$ $25.7$ $-0.62$ $55.3$ D3 $-95.1$ $25.7$ $5.04$ $0.274**$ D4 $129.7$ $25.7$ $5.04$ $0.0259***$ A1-B1 $6.8$ $14.9$ $0.46$ $65.7$ A1-B2 $-6.8$ $14.9$ $0.46$ $65.7$ A2-B1 $-6.8$ $14.9$ $0.46$ $65.7$ A1-C1 $19.9$ $14.9$ $0.46$ $65.7$ A1-C1 $19.9$ $14.9$ $0.46$ $65.7$ A1-C2 $-19.9$ $14.9$ $1.34$ $20.0$ A2-C2 $19.9$ $14.9$ $1.34$ $20.0$ A2-C2 $19.9$ $14.9$ $1.34$ $20.0$ A2-C2 $19.9$ $14.9$ $1.34$ $20.0$ A2-C2 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109**$ B1-C2 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109**$ B2-C1 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109**$ B2-C2 $-62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109**$ A1-D1 $-18.9$ $25.7$ $-0.74$ $48.1$ A1-D2 $-33.4$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A1-D3 $17.4$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A1-D4 $34.9$ $25.7$ $1.36$ $19.5$ A2-D1 $18.9$ $25.7$ $1.36$ $19.5$ A1-D4 $34.9$ $25.7$ $1.36$ $19.5$ A2-D1 $18.9$ $25.7$ $1.36$ $19.5$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140**$ B1-D2 <td< td=""><td>D1</td><td>-18.7</td><td>25.7</td><td>-0.73</td><td>48.7</td></td<>	D1	-18.7	25.7	-0.73	48.7
D3-95.125.7-3.69 $0.274 **$ D4129.725.75.04 $0.0259 ***$ A1-B16.814.90.4665.7A1-B2-6.814.9-0.4665.7A2-B1-6.814.9-0.4665.7A2-B26.814.90.4665.7A1-C119.914.91.3420.0A1-C2-19.914.9-1.3420.0A2-C1-19.914.9-1.3420.0A2-C219.914.9-1.3420.0B1-C1-62.414.94.200.109 **B1-C262.414.94.200.109 **B2-C162.414.94.200.109 **B2-C2-62.414.9-4.200.109 **B2-C2-62.414.9-4.200.109 **B2-C2-62.414.9-4.200.109 **B2-C2-62.414.94.200.109 **B2-C2-62.414.94.200.109 **B2-C2-62.414.94.200.109 **B2-C2-62.414.94.200.109 **B2-C2-62.414.94.200.109 **A1-D1-18.925.7-1.3021.5A1-D317.425.7-0.6851.6A1-D434.925.71.3021.5A2-D118.925.71.3619.5B1-D133.225.71.2822.0B1-D	D2	-15.9	25.7	-0.62	55.3
D4 129,7 25,7 5.04 0.0259 ***   A1-B1 6.8 14.9 0.46 65.7   A1-B2 -6.8 14.9 0.046 65.7   A2-B1 -6.8 14.9 0.046 65.7   A2-B2 6.8 14.9 0.46 65.7   A1-C1 19.9 14.9 1.34 20.0   A1-C2 -19.9 14.9 -1.34 20.0   A2-C1 19.9 14.9 -1.34 20.0   A2-C2 19.9 14.9 -4.20 0.109 **   B1-C1 -62.4 14.9 -4.20 0.109 **   B2-C2 -62.4 14.9 -4.20 0.109 **   B2-C2 -62.4 14.9 -4.20 0.109 **   A1-D1 -18.9 25.7 -0.74 48.1   A1-D2 -33.4 25.7 1.30 21.5   A1-D3 17.4 25.7 0.68 51.6   A2-D1 18.9	D3	-95.1	25.7	-3.69	0.274 **
A1-B16.814.90.4665.7A1-B2-6.814.90.4665.7A2-B1-6.814.90.4665.7A2-B26.814.90.4665.7A1-C119.914.91.3420.0A1-C2-19.914.9-1.3420.0A2-C219.914.9-1.3420.0A2-C1-19.914.9-1.3420.0B1-C262.414.94.200.109**B1-C262.414.94.200.109**B2-C162.414.94.200.109**B2-C2-62.414.94.200.109**B2-C162.414.94.200.109**A1-D1-18.925.7-0.7448.1A1-D2-33.425.7-1.3021.5A1-D317.425.70.6851.6A1-D434.925.71.3619.5A2-D118.925.71.3619.5A2-D233.425.71.2921.8B1-D133.225.71.2921.8B1-D2-104.625.7-4.060.140**B1-D338.325.71.4915.8B1-D433.125.7-1.2921.8B2-D1-33.125.7-1.2921.8B2-D2104.625.7-1.400.140**B2-D3-38.325.7-1.2921.8B2-D4-33.125.7 <td< td=""><td>D4</td><td>129.7</td><td>25.7</td><td>5.04</td><td>0.0259 ***</td></td<>	D4	129.7	25.7	5.04	0.0259 ***
A1-B2-6.814.9-0.4665.7A2-B1-6.814.90.4665.7A2-B26.814.90.4665.7A1-C119.914.91.3420.0A1-C2-19.914.9-1.3420.0A2-C1-19.914.9-1.3420.0A2-C219.914.9.1.3420.0B1-C1-62.414.94.200.109**B1-C262.414.94.200.109**B2-C162.414.94.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B1-D317.425.7-1.3619.5A1-D118.925.70.7448.1A2-D233.425.7-1.3619.5A2-D118.925.7-1.2822.0B	A1-B1	6.8	14.9	0.46	65.7
A2-B1-6.814.9-0.4665.7A2-B26.814.90.4665.7A1-C119.914.91.3420.0A1-C2-19.914.9-1.3420.0A2-C1-19.914.9-1.3420.0A2-C219.914.9-1.3420.0B1-C1-62.414.9-4.200.109**B1-C262.414.94.200.109**B2-C162.414.94.200.109**B2-C2-62.414.94.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**B2-C2-62.414.94.200.109**B2-C2-62.414.94.200.109**B2-C2-62.414.94.200.109**B2-C2-62.414.94.200.109**A1-D1-18.925.7-1.3619.5A1-D2-33.425.71.3619.5A1-D317.425.70.6851.6A2-D3-17.425.7-1.3619.5B1-D133.225.71.2921.8B1-D2-104.625.74.060.140**B1-D338.325.71.2822.0B2-D4 <td>A1-B2</td> <td>-6.8</td> <td>14.9</td> <td>-0.46</td> <td>65.7</td>	A1-B2	-6.8	14.9	-0.46	65.7
A2-B2 $6.8$ $14.9$ $0.46$ $65.7$ A1-C119.914.9 $1.34$ $20.0$ A1-C2-19.914.9 $-1.34$ $20.0$ A2-C1-19.914.9 $-1.34$ $20.0$ A2-C219.914.9 $1.34$ $20.0$ B1-C1-62.414.9 $-4.20$ $0.109^{**}$ B2-C262.414.9 $4.20$ $0.109^{**}$ B2-C1 $62.4$ 14.9 $4.20$ $0.109^{**}$ B2-C2-62.414.9 $4.20$ $0.109^{**}$ B2-C1 $82.4$ 14.9 $4.20$ $0.109^{**}$ B2-C2-62.414.9 $4.20$ $0.109^{**}$ B1-D1-18.9 $25.7$ $-0.74$ $48.1$ A1-D2-33.4 $25.7$ $0.74$ $48.1$ A1-D3 $17.4$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A2-D2 $33.4$ $25.7$ $1.30$ $21.5$ A2-D118.9 $25.7$ $1.30$ $21.5$ A2-D2 $33.4$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140^{**}$ B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B2-D4 <td< td=""><td>A2-B1</td><td>-6.8</td><td>14.9</td><td>-0.46</td><td>65.7</td></td<>	A2-B1	-6.8	14.9	-0.46	65.7
A1-C119.914.91.3420.0A1-C2-19.914.9-1.3420.0A2-C1-19.914.9-1.3420.0A2-C219.914.91.3420.0B1-C1-62.414.9-4.200.109**B1-C262.414.94.200.109**B2-C162.414.94.200.109**B2-C2-62.414.94.200.109**B2-C2-62.414.9-4.200.109**A1-D1-18.925.7-0.7448.1A1-D2-33.425.7-1.3021.5A1-D317.425.70.6851.6A1-D434.925.71.3619.5A2-D118.925.71.3021.5A2-D233.425.71.3011.5A2-D3-17.425.7-0.6851.6A2-D4-34.925.71.2921.8B1-D133.225.71.2921.8B1-D133.225.71.4915.8B1-D1-33.225.71.2822.0B2-D1-33.225.7-1.2921.8B2-D2104.625.74.060.140**B2-D3-58.325.7-1.4915.8B2-D4-33.125.7-1.4915.8B2-D4-33.125.7-1.490.035**C1-D293.625.70.1190.7C1-D36.425.7 </td <td>A2-B2</td> <td>6.8</td> <td>14.9</td> <td>0.46</td> <td>65.7</td>	A2-B2	6.8	14.9	0.46	65.7
A1-C2-19.914.9-1.3420.0A2-C1-19.914.9-1.3420.0A2-C219.914.91.3420.0B1-C1-62.414.94.200.109 **B1-C262.414.94.200.109 **B2-C162.414.94.200.109 **B2-C2-62.414.94.200.109 **A1-D1-18.925.7-0.7448.1A1-D2-33.425.7-1.3021.5A1-D317.425.70.66851.6A1-D434.925.71.3619.5A2-D118.925.70.7448.1A2-D233.425.71.3619.5A2-D118.925.70.7448.1A2-D233.425.71.3021.5A2-D3-17.425.70.6851.6A2-D4-34.925.71.2921.8B1-D133.225.71.2921.8B1-D133.225.71.2921.8B1-D2-104.625.74.060.140 **B1-D338.325.71.2822.0B2-D1-33.225.7-1.2921.8B1-D433.125.7-1.4915.8B2-D3-38.325.7-1.4915.8B2-D4-33.125.7-1.4915.8B2-D3-38.325.7-1.4915.8B2-D4-33.125.7 <td>A1-C1</td> <td>19.9</td> <td>14.9</td> <td>1.34</td> <td>20.0</td>	A1-C1	19.9	14.9	1.34	20.0
A2-C1-19.914.9-1.3420.0A2-C219.914.91.3420.0B1-C1-62.414.94.200.109 **B1-C262.414.94.200.109 **B2-C162.414.94.200.109 **B2-C2-62.414.94.200.109 **A1-D1-18.925.7-0.7448.1A1-D2-33.425.7-1.3021.5A1-D317.425.70.6851.6A1-D434.925.71.3619.5A2-D118.925.70.7448.1A2-D233.425.71.3021.5A2-D3-17.425.70.6851.6A2-D4-34.925.71.3021.5A2-D3-17.425.7-0.6851.6A2-D4-34.925.71.2921.8B1-D133.225.71.2921.8B1-D2-104.625.74.060.140 **B1-D338.325.71.2822.0B2-D1-33.225.71.2822.0B2-D1-33.125.7-1.4915.8B2-D2104.625.74.060.140 **B2-D3-38.325.7-1.4915.8B2-D4-33.125.7-1.2921.8B2-D4-33.125.7-1.2822.0C1-D1-102.925.74.000.157 **C1-D293.6<	A1-C2	-19.9	14.9	-1.34	20.0
A2-C219.914.91.3420.0B1-C1 $-62.4$ 14.9 $4.20$ $0.109 * *$ B1-C2 $62.4$ 14.9 $4.20$ $0.109 * *$ B2-C1 $62.4$ 14.9 $4.20$ $0.109 * *$ B2-C2 $-62.4$ 14.9 $4.20$ $0.109 * *$ B1-D1 $-18.9$ $25.7$ $-0.74$ $48.1$ A1-D1 $-18.9$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A1-D2 $-33.4$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A1-D3 $17.4$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A1-D4 $34.9$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A2-D2 $33.4$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A2-D3 $-17.4$ $25.7$ $0.668$ $51.6$ A2-D4 $-34.9$ $25.7$ $1.30$ $21.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $1.29$ $21.8$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140 * *$ B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D4 $33.1$ $25.7$ $1.29$ $21.8$ B1-D4 $33.1$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D2 $104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140 * *$ B2-D3 $-38.3$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.28$ $22.0$	A2-C1	-19.9	14.9	-1.34	20.0
B1-C1 $-62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 **$ B1-C2 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 **$ B2-C1 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 **$ B2-C2 $-62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 **$ A1-D1 $-18.9$ $25.7$ $-0.74$ $48.1$ A1-D2 $-33.4$ $25.7$ $-1.30$ $21.5$ A1-D3 $17.4$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A1-D4 $34.9$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A2-D1 $18.9$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A2-D2 $33.4$ $25.7$ $1.30$ $21.5$ A2-D3 $-17.4$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A2-D4 $-34.9$ $25.7$ $1.30$ $21.5$ A2-D3 $-17.4$ $25.7$ $-0.68$ $51.6$ A2-D4 $-34.9$ $25.7$ $1.36$ $19.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $1.29$ $21.8$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $-4.06$ $0.140 **$ B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D4 $33.1$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D1 $-33.2$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D2 $104.6$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.28$ $22.0$ C1-D1 $-102.9$ $25.7$ $0.25$ $80.1$ C1-D2 $93.6$ $25.7$ $0.25$ $80.1$	A2-C2	19.9	14.9	1.34	20.0
B1-C2 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 **$ B2-C1 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 **$ B2-C2 $-62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 **$ A1-D1 $-18.9$ $25.7$ $-0.74$ $48.1$ A1-D2 $-33.4$ $25.7$ $-1.30$ $21.5$ A1-D3 $17.4$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A1-D4 $34.9$ $25.7$ $1.36$ $19.5$ A2-D1 $18.9$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A2-D2 $33.4$ $25.7$ $1.30$ $21.5$ A2-D3 $-17.4$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A2-D4 $-34.9$ $25.7$ $1.36$ $19.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D4 $33.1$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D1 $-33.2$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D2 $104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140 **$ B2-D3 $-38.3$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.28$ $22.0$ C1-D1 $-102.9$ $25.7$ $4.00$ $0.157 **$ C1-D2 $93.6$ $25.7$ $0.25$ $80.1$ C1-D3 $6.4$ $25.7$ $0.25$ $80.1$ C1-D4 $2.9$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$ <t< td=""><td>B1-C1</td><td>-62.4</td><td>14.9</td><td>-4.20</td><td>0.109 **</td></t<>	B1-C1	-62.4	14.9	-4.20	0.109 **
B2-C1 $62.4$ $14.9$ $4.20$ $0.109 **$ B2-C2 $-62.4$ $14.9$ $-4.20$ $0.109 **$ A1-D1 $-18.9$ $25.7$ $-0.74$ $48.1$ A1-D2 $-33.4$ $25.7$ $-1.30$ $21.5$ A1-D3 $17.4$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A1-D4 $34.9$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A2-D1 $18.9$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A2-D2 $33.4$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A2-D3 $-17.4$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A2-D4 $-34.9$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $1.29$ $21.8$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140 **$ B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.28$ $22.0$ B2-D1 $-33.2$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D2 $104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140 **$ B2-D3 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $4.00$ $0.157 **$ C1-D2 $93.6$ $25.7$ $3.64$ $0.305 **$ C1-D3 $6.4$ $25.7$ $0.25$ $80.1$ C1-D4 $2.9$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$	B1-C2	62.4	14.9	4.20	0.109 **
B2-C2 $-62.4$ $14.9$ $-4.20$ $0.109 **$ A1-D1 $-18.9$ $25.7$ $-0.74$ $48.1$ A1-D2 $-33.4$ $25.7$ $-1.30$ $21.5$ A1-D3 $17.4$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A1-D4 $34.9$ $25.7$ $1.36$ $19.5$ A2-D1 $18.9$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A2-D2 $33.4$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A2-D3 $-17.4$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A2-D4 $-34.9$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140 **$ B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D4 $33.1$ $25.7$ $1.28$ $22.0$ B2-D1 $-33.2$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D2 $104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140 **$ B2-D3 $-38.3$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $0.157 **$ C1-D2 $93.6$ $25.7$ $3.64$ $0.305 **$ C1-D3 $6.4$ $25.7$ $0.25$ $80.1$ C2-D1 $102.9$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$ C2-D2 $-93.6$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-0.25$ $80.1$	B2-C1	62.4	14.9	4.20	0.109 **
A1-D1-18.925.7-0.7448.1A1-D2 $-33.4$ 25.7 $-1.30$ 21.5A1-D317.425.70.6851.6A1-D434.925.71.3619.5A2-D118.925.70.7448.1A2-D233.425.71.3021.5A2-D3 $-17.4$ 25.70.6851.6A2-D4 $-34.9$ 25.7 $-0.68$ 51.6A2-D4 $-34.9$ 25.7 $-1.36$ 19.5B1-D133.225.7 $-1.36$ 19.5B1-D2 $-104.6$ 25.7 $4.06$ $0.140^{**}$ B1-D338.325.71.4915.8B2-D4 $-33.2$ 25.7 $-1.29$ 21.8B2-D5104.625.7 $4.06$ $0.140^{**}$ B2-D4 $-33.1$ 25.7 $-1.49$ 15.8B2-D4 $-33.1$ 25.7 $-1.49$ 15.8B2-D4 $-33.1$ 25.7 $-1.49$ 15.8B2-D4 $-33.1$ 25.7 $-1.49$ 15.8B2-D4 $-33.1$ 25.7 $-1.40$ $0.157^{**}$ C1-D293.625.7 $3.64$ $0.305^{**}$ C1-D3 $6.4$ 25.7 $0.11$ $90.7$ C2-D1102.925.7 $-3.64$ $0.305^{**}$ C2-D2 $-93.6$ 25.7 $-3.64$ $0.305^{**}$ C2-D3 $-6.4$ 25.7 $-0.25$ $80.1$	B2-C2	-62.4	14.9	-4.20	0.109 **
A1-D2 $-33.4$ $25.7$ $-1.30$ $21.5$ A1-D3 $17.4$ $25.7$ $0.68$ $51.6$ A1-D4 $34.9$ $25.7$ $1.36$ $19.5$ A2-D1 $18.9$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A2-D2 $33.4$ $25.7$ $1.30$ $21.5$ A2-D3 $-17.4$ $25.7$ $-0.68$ $51.6$ A2-D4 $-34.9$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $-4.06$ $0.140 **$ B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D4 $33.1$ $25.7$ $1.28$ $22.0$ B2-D1 $-33.2$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D2 $104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140 **$ B2-D3 $-33.3$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.28$ $22.0$ C1-D1 $-102.9$ $25.7$ $-4.00$ $0.157 **$ C1-D2 $93.6$ $25.7$ $3.64$ $0.305 **$ C1-D3 $6.4$ $25.7$ $0.25$ $80.1$ C1-D4 $2.9$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$ C2-D2 $-93.6$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-0.25$ $80.1$	A1-D1	-18.9	25.7	-0.74	48.1
A1-D317.425.70.6851.6A1-D4 $34.9$ 25.7 $1.36$ $19.5$ A2-D1 $18.9$ 25.7 $0.74$ $48.1$ A2-D2 $33.4$ 25.7 $1.30$ $21.5$ A2-D3 $-17.4$ 25.7 $-0.68$ $51.6$ A2-D4 $-34.9$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $-4.06$ $0.140 **$ B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D4 $33.1$ $25.7$ $1.28$ $22.0$ B2-D1 $-33.2$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D2 $104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140 **$ B2-D3 $-38.3$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.28$ $22.0$ C1-D1 $-102.9$ $25.7$ $-4.00$ $0.157 **$ C1-D2 $93.6$ $25.7$ $3.64$ $0.305 **$ C1-D3 $6.4$ $25.7$ $0.25$ $80.1$ C1-D4 $2.9$ $25.7$ $0.11$ $90.7$ C2-D1 $102.9$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$	A1-D2	-33.4	25.7	-1.30	21.5
A1-D4 $34.9$ $25.7$ $1.36$ $19.5$ A2-D1 $18.9$ $25.7$ $0.74$ $48.1$ A2-D2 $33.4$ $25.7$ $1.30$ $21.5$ A2-D3 $-17.4$ $25.7$ $-0.68$ $51.6$ A2-D4 $-34.9$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $-1.36$ $0.140 **$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $-4.06$ $0.140 **$ B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D4 $33.1$ $25.7$ $1.28$ $22.0$ B2-D1 $-33.2$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D2 $104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140 **$ B2-D3 $-38.3$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.28$ $22.0$ C1-D1 $-102.9$ $25.7$ $-4.00$ $0.157 **$ C1-D2 $93.6$ $25.7$ $3.64$ $0.305 **$ C1-D3 $6.4$ $25.7$ $0.25$ $80.1$ C1-D4 $2.9$ $25.7$ $0.11$ $90.7$ C2-D1 $102.9$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$	A1-D3	17.4	25.7	0.68	51.6
A2-D118.925.70.7448.1A2-D2 $33.4$ 25.7 $1.30$ $21.5$ A2-D3 $-17.4$ 25.7 $-0.68$ $51.6$ A2-D4 $-34.9$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $1.29$ $21.8$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $-4.06$ $0.140$ **B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D4 $33.1$ $25.7$ $1.28$ $22.0$ B2-D1 $-33.2$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D2 $104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140$ **B2-D3 $-38.3$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ C1-D1 $-102.9$ $25.7$ $-4.00$ $0.157$ **C1-D2 $93.6$ $25.7$ $3.64$ $0.305$ **C1-D3 $6.4$ $25.7$ $0.25$ $80.1$ C1-D4 $2.9$ $25.7$ $0.111$ $90.7$ C2-D1 $102.9$ $25.7$ $-3.64$ $0.305$ **C2-D2 $-93.6$ $25.7$ $-3.64$ $0.305$ **C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-0.25$ $80.1$ C2-D4 $-0.26$ $25.7$ $-0.25$ $80.1$	A1-D4	34.9	25.7	1.36	19.5
A2-D2 $33.4$ $25.7$ $1.30$ $21.5$ A2-D3 $-17.4$ $25.7$ $-0.68$ $51.6$ A2-D4 $-34.9$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $1.29$ $21.8$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $-4.06$ $0.140^{**}$ B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D4 $33.1$ $25.7$ $1.28$ $22.0$ B2-D1 $-33.2$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D2 $104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140^{**}$ B2-D3 $-38.3$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.28$ $22.0$ C1-D1 $-102.9$ $25.7$ $-4.00$ $0.157^{**}$ C1-D2 $93.6$ $25.7$ $3.64$ $0.305^{**}$ C1-D3 $6.4$ $25.7$ $0.25$ $80.1$ C1-D4 $2.9$ $25.7$ $4.00$ $0.157^{**}$ C2-D2 $-93.6$ $25.7$ $-3.64$ $0.305^{**}$ C2-D2 $-93.6$ $25.7$ $-3.64$ $0.305^{**}$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-3.64$ $0.305^{**}$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-3.64$ $0.305^{**}$	A2-D1	18.9	25.7	0.74	48.1
A2-D3 $-17.4$ $25.7$ $-0.68$ $51.6$ A2-D4 $-34.9$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $1.29$ $21.8$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $-4.06$ $0.140 **$ B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D4 $33.1$ $25.7$ $1.28$ $22.0$ B2-D1 $-33.2$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D2 $104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140 **$ B2-D3 $-38.3$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.28$ $22.0$ C1-D1 $-102.9$ $25.7$ $-4.00$ $0.157 **$ C1-D2 $93.6$ $25.7$ $3.64$ $0.305 **$ C1-D3 $6.4$ $25.7$ $0.25$ $80.1$ C1-D4 $2.9$ $25.7$ $4.00$ $0.157 **$ C2-D1 $102.9$ $25.7$ $0.11$ $90.7$ C2-D2 $-93.6$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 **$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-0.25$ $80.1$	A2-D2	33.4	25.7	1.30	21.5
A2-D4 $-34.9$ $25.7$ $-1.36$ $19.5$ B1-D1 $33.2$ $25.7$ $1.29$ $21.8$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $-4.06$ $0.140$ **B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D4 $33.1$ $25.7$ $1.28$ $22.0$ B2-D1 $-33.2$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D2 $104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140$ **B2-D3 $-38.3$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.28$ $22.0$ C1-D1 $-102.9$ $25.7$ $-4.00$ $0.157$ **C1-D2 $93.6$ $25.7$ $3.64$ $0.305$ **C1-D3 $6.4$ $25.7$ $0.25$ $80.1$ C1-D4 $2.9$ $25.7$ $4.00$ $0.157$ **C2-D1 $102.9$ $25.7$ $4.00$ $0.157$ **C2-D2 $-93.6$ $25.7$ $6.4$ $0.305$ **C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-3.64$ $0.305$ **C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-0.25$ $80.1$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-0.25$ $80.1$	A2-D3	-17.4	25.7	-0.68	51.6
B1-D1 $33.2$ $25.7$ $1.29$ $21.8$ B1-D2 $-104.6$ $25.7$ $-4.06$ $0.140 * *$ B1-D3 $38.3$ $25.7$ $1.49$ $15.8$ B1-D4 $33.1$ $25.7$ $1.28$ $22.0$ B2-D1 $-33.2$ $25.7$ $-1.29$ $21.8$ B2-D2 $104.6$ $25.7$ $4.06$ $0.140 * *$ B2-D3 $-38.3$ $25.7$ $-1.49$ $15.8$ B2-D4 $-33.1$ $25.7$ $-1.28$ $22.0$ C1-D1 $-102.9$ $25.7$ $-4.00$ $0.157 * *$ C1-D2 $93.6$ $25.7$ $3.64$ $0.305 * *$ C1-D3 $6.4$ $25.7$ $0.11$ $90.7$ C2-D1 $102.9$ $25.7$ $4.00$ $0.157 * *$ C2-D2 $-93.6$ $25.7$ $3.64$ $0.305 * *$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 * *$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 * *$ C2-D3 $-6.4$ $25.7$ $-3.64$ $0.305 * *$	A2-D4	-34.9	25.7	-1.36	19.5
B1-D2-104.625.7-4.060.140**B1-D338.325.71.4915.8B1-D433.125.71.2822.0B2-D1-33.225.7-1.2921.8B2-D2104.625.74.060.140**B2-D3-38.325.7-1.4915.8B2-D4-33.125.7-1.2822.0C1-D1-102.925.7-4.000.157**C1-D293.625.73.640.305**C1-D36.425.70.2580.1C1-D42.925.70.1190.7C2-D1102.925.7-3.640.305**C2-D2-93.625.7-3.640.305**C2-D3-6.425.7-3.640.305**C2-D3-6.425.7-3.640.305**C2-D3-6.425.7-3.640.305**C2-D3-6.425.7-3.640.305**C2-D3-6.425.7-3.640.305**C2-D3-6.425.7-0.2580.1	B1-D1	33.2	25.7	1.29	21.8
B1-D338.325.71.4915.8B1-D433.125.71.2822.0B2-D1-33.225.7-1.2921.8B2-D2104.625.74.060.140 **B2-D3-38.325.7-1.4915.8B2-D4-33.125.7-1.2822.0C1-D1-102.925.7-4.000.157 **C1-D293.625.73.640.305 **C1-D36.425.70.2580.1C1-D42.925.70.1190.7C2-D1102.925.74.000.157 **C2-D2-93.625.70.2580.1C2-D3-6.425.7-3.640.305 **C2-D3-6.425.7-3.640.305 **C2-D3-6.425.7-3.640.305 **C2-D3-6.425.7-3.640.305 **	B1-D2	-104.6	25.7	-4.06	0.140 **
B1-D433.125.71.2822.0B2-D1-33.225.7-1.2921.8B2-D2104.625.74.060.140 **B2-D3-38.325.7-1.4915.8B2-D4-33.125.7-1.2822.0C1-D1-102.925.7-4.000.157 **C1-D293.625.73.640.305 **C1-D36.425.70.2580.1C1-D42.925.70.1190.7C2-D1102.925.74.000.157 **C2-D2-93.625.7-3.640.305 **C2-D3-6.425.7-3.640.305 **C2-D3-6.425.7-3.640.305 **	B1-D3	38.3	25.7	1.49	15.8
B2-D1-33.225.7-1.2921.8B2-D2104.625.74.060.140 **B2-D3-38.325.7-1.4915.8B2-D4-33.125.7-1.2822.0C1-D1-102.925.7-4.000.157 **C1-D293.625.73.640.305 **C1-D36.425.70.2580.1C1-D42.925.70.1190.7C2-D1102.925.74.000.157 **C2-D2-93.625.7-3.640.305 **C2-D3-6.425.7-3.640.305 **C2-D3-6.425.7-3.640.305 **	B1-D4	33.1	25.7	1.28	22.0
B2-D2104.625.74.060.140**B2-D3-38.325.7-1.4915.8B2-D4-33.125.7-1.2822.0C1-D1-102.925.7-4.000.157**C1-D293.625.73.640.305**C1-D36.425.70.2580.1C1-D42.925.70.1190.7C2-D1102.925.74.000.157**C2-D2-93.625.7-3.640.305**C2-D3-6.425.7-0.2580.1C2-D42.925.7-0.2580.1C2-D3-6.425.7-0.2580.1	B2-D1	-33.2	25.7	-1.29	21.8
B2-D3 -38.3 25.7 -1.49 15.8   B2-D4 -33.1 25.7 -1.28 22.0   C1-D1 -102.9 25.7 -4.00 0.157 **   C1-D2 93.6 25.7 3.64 0.305 **   C1-D3 6.4 25.7 0.25 80.1   C1-D4 2.9 25.7 0.11 90.7   C2-D1 102.9 25.7 4.00 0.157 **   C2-D2 -93.6 25.7 0.11 90.7   C2-D2 -93.6 25.7 4.00 0.157 **   C2-D2 -93.6 25.7 -3.64 0.305 **   C2-D3 -6.4 25.7 -0.25 80.1   C2-D3 -6.4 25.7 -0.25 80.1	B2-D2	104.6	25.7	4.06	0.140 **
B2-D4-33.125.7-1.2822.0C1-D1-102.925.7-4.000.157 **C1-D293.625.73.640.305 **C1-D36.425.70.2580.1C1-D42.925.70.1190.7C2-D1102.925.74.000.157 **C2-D2-93.625.7-3.640.305 **C2-D3-6.425.7-0.2580.1	B2-D3	-38.3	25.7	-1.49	15.8
C1-D1-102.925.7-4.000.157 **C1-D293.625.73.640.305 **C1-D36.425.70.2580.1C1-D42.925.70.1190.7C2-D1102.925.74.000.157 **C2-D2-93.625.7-3.640.305 **C2-D3-6.425.7-0.2580.1	B2-D4	-33.1	25.7	-1.28	22.0
C1-D293.625.73.640.305 **C1-D36.425.70.2580.1C1-D42.925.70.1190.7C2-D1102.925.74.000.157 **C2-D2-93.625.7-3.640.305 **C2-D3-6.425.7-0.2580.1	C1-D1	-102.9	25.7	-4.00	0.157 **
C1-D36.425.70.2580.1C1-D42.925.70.1190.7C2-D1102.925.74.000.157 **C2-D2-93.625.7-3.640.305 **C2-D3-6.425.7-0.2580.1C2-D42.925.7-0.2580.1	C1-D2	93.6	25.7	3.64	0.305 **
C1-D4 2.9 25.7 0.11 90.7   C2-D1 102.9 25.7 4.00 0.157 **   C2-D2 -93.6 25.7 -3.64 0.305 **   C2-D3 -6.4 25.7 -0.25 80.1   C2-D4 20 25.7 0.11 20.7	C1-D3	6.4	25.7	0.25	80.1
C2-D1 102.9 25.7 4.00 0.157 **   C2-D2 -93.6 25.7 -3.64 0.305 **   C2-D3 -6.4 25.7 -0.25 80.1   C2-D4 20 25.7 0.11 20.7	C1-D4	2.9	25.7	0.11	90.7
C2-D2 -93.6 25.7 -3.64 0.305 **   C2-D3 -6.4 25.7 -0.25 80.1   C2-D4 25.7 -0.25 80.1	C2-D1	102.9	25.7	4.00	0.157 **
C2-D3 -6.4 25.7 -0.25 80.1	C2-D2	-93.6	25.7	-3.64	0.305 **
	C2-D3	-6.4	25.7	-0.25	80.1
C2-D4 -2.9 25.7 -0.11 90.7	C2-D4	-2.9	25.7	-0.11	90.7

Annexe 9 : Estimations et statistiques de tous les effets : réponse Y4	$(H_3PO_4)$	:
surface spécifique	_	

Ecart Type de la réponse	74.7
R2	0.965
R2A	0.874
R2 pred	1.000
PRESS	N.D.
Nombre de degrés de liberté	7

Nom	Coefficient	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
Cste	197.5	18.9	10.43	< 0.01 ***
A 1	-4.3	15.7	-0.28	78.5
B 1	-53.5	16.6	-3.21	1.46 *
C 1	27.8	20.9	1.33	22.3
D 1	28.4	26.6	1.07	32.3
D 2	-0.3	38.9	-0.01	99.0
D 3	-58.0	29.2	-1.99	8.6
b1A2A	-36.0	15.6	-2.31	5.3
b1A3A	14.2	17.1	0.83	43.9
b2A3A	-133.1	20.2	-6.58	0.0409 ***
b1A4A	-56.3	24.4	-2.30	5.3
b1A4B	57.1	28.1	2.03	8.0
b1A4C	-7.6	27.5	-0.28	78.5
b2A4A	160.6	25.0	6.42	0.0464 ***
b2A4B	-94.2	36.4	-2.59	3.51 *
b2A4C	90.5	27.3	3.31	1.28 *
b3A4A	-127.0	28.0	-4.53	0.288 **
b3A4B	96.8	34.7	2.79	2.65 *
b3A4C	-49.6	31.7	-1.57	15.9



Normal plot (a), half normal plot (b) de la réponse Y4 : surface spécifique

Ecart Type de la réponse	4.6
R2	0.946
R2A	0.870
R2 pred	0.670
PRESS	1699.030
Nombre de degrés de liberté	13

## Annexe 10 : Estimations et statistiques de tous les effets KOH: réponse Y1 : Rendement

Nom	Effet	F Inflation	Ecart-Type	t exp	Signif %
Cste	50.4	1 11111111111	0.8	61.40	< 0.01 ***
Al	-2.5		0.8	-3.01	0.984 **
A2	2.5		0.8	3.01	0.984 **
R1	5.0		0.8	6.13	< 0.01 ***
B1 B2	-5.0		0.8	-6.13	< 0.01
Cl	-5.8		0.8	-7.12	< 0.01
$C^2$	-5.8		0.8	7.12	< 0.01
D1	-11.7		1.4	-8 20	< 0.01
D2	-11.7		1.4	-0.20	7.0
D2 D3	10.5		1.4	7 36	/.0
DJ	10.5		1.4	2 79	1 /8 *
A1_B1	4.0		0.8	2.17	62
A1-B2	-1.7		0.8	-2.02	62
A2-B1	-1.7		0.8	-2.02	62
A2-B1	-1.7		0.8	2.02	62
A1-C1	0.8		0.8	0.95	36.1
A1-C2	-0.8		0.8	-0.95	36.1
A1-C2	-0.8		0.8	-0.95	36.1
A2-C1	-0.8		0.8	0.95	36.1
R1 C1	0.8		0.8	1.03	30.1
B1-C1 B1-C2	-0.8		0.8	-1.03	32.4
B1-C2 B2 C1	0.8		0.8	1.03	32.4
B2-C1 B2-C2	0.8		0.8	1.03	32.4
1 D1	-0.8		1.4	-1.05	10.2
	2.5		1.4	0.46	10.5
AI-D2	-0.7		1.4	-0.40	05.5 46.1
AI-D3	2.0		1.4	2.04	40.1 5.0
A1-D4	-2.9		1.4	-2.04	J.9 10.2
A2-D1	-2.5		1.4	-1./4	10.5
A2-D2	0.7		1.4	0.40	05.5 46.1
A2-D3	-1.1		1.4	-0.77	40.1 5.0
A2-D4	2.9		1.4	2.04	12.0
DI-DI DI D2	-2.5		1.4	-1.00	15.0
B1-D2 B1 D2	0.2		1.4	2.70	01.1
BI-D3 B1 D4	-0.2		1.4	-0.11	24.2
D1-D4 D2 D1	-1.4		1.4	-0.99	12.0
B2-D1 B2 D2	2.5		1.4	2.70	15.0
D2-D2 D2 D2	-5.8		1.4	-2.70	01.1
B2-D3	0.2		1.4	0.11	24.2
D2-D4	1.4		1.4	0.99	34.3
	3.0		1.4	2.70	1./4 <sup>·</sup> /8 7
C1-D2	-1.0		1.4	-0.73	+0./
	-2.0		1.4	-1.90	7.U 08.1
C1-D4 C2 D1	-0.0		1.4	-0.02	70.1 1 74 *
C2 D2	-3.0		1.4	-2.70	1.74
C2-D2	1.0		1.4	0.75	40./
C2 D4	2.0		1.4	1.90	7.U 08.1
C2-D4	0.0		1.4	0.02	98.1

Ecart Type de la réponse	55.9
R2	0.962
R2A	0.899
R2 pred	0.711
PRESS	258434.440
Nombre de degrés de liberté	11

#### Annexe 11 : Estimations et statistiques de tous les effets KOH : réponse Y2 : I2

Nom	Effet	F Inflation	Ecart-Type	t exp	Signif %
Cste	558.5	1.iiiiiuuon	10.6	52.87	< 0.01 ***
Al	4.6		10.6	0.43	67.6
A2	-4 6		10.6	-0.43	67.6
B1	-16.3		10.6	-1.54	14.9
B2	16.3		10.6	1.54	14.9
Cl	-107.0		10.7	-10.02	< 0.01 ***
C2	107.0		10.7	10.02	< 0.01 ***
D1	-7.7		19.3	-0.40	69.7
D2	14.2		19.3	0.74	48.1
D3	-115.6		17.5	-6.60	< 0.01 ***
D4	109.1		17.5	6.23	< 0.01 ***
A1-B1	-1.4		10.6	-0.14	88.9
A1-B2	1.4		10.6	0.14	88.9
A2-B1	1.4		10.6	0.14	88.9
A2-B2	-1.4		10.6	-0.14	88.9
A1-C1	5.6		10.7	0.52	61.7
A1-C2	-5.6		10.7	-0.52	61.7
A2-C1	-5.6		10.7	-0.52	61.7
A2-C2	5.6		10.7	0.52	61.7
B1-C1	-31.1		10.7	-2.92	1.36 *
B1-C2	31.1		10.7	2.92	1.36 *
B2-C1	31.1		10.7	2.92	1.36 *
B2-C2	-31.1		10.7	-2.92	1.36 *
A1-D1	-100.0		19.3	-5.19	0.0341 ***
A1-D2	27.4		19.3	1.42	18.0
A1-D3	27.6		17.5	1.57	14.1
A1-D4	45.1		17.5	2.57	2.50 *
A2-D1	100.0		19.3	5.19	0.0341 ***
A2-D2	-27.4		19.3	-1.42	18.0
A2-D3	-27.6		17.5	-1.57	14.1
A2-D4	-45.1		17.5	-2.57	2.50 *
B1-D1	19.2		19.3	1.00	34.2
B1-D2	-133.7		19.3	-6.93	< 0.01 ***
B1-D3	59.9		17.5	3.42	0.569 **
B1-D4	54.6		17.5	3.12	0.955 **
B2-D1	-19.2		19.3	-1.00	34.2
B2-D2	133.7		19.3	6.93	< 0.01 ***
B2-D3	-59.9		17.5	-3.42	0.569 **
B2-D4	-54.6		17.5	-3.12	0.955 **
C1-D1	-60.2		19.1	-3.15	0.901 **
C1-D2	45.5		19.1	2.38	3.51 *
C1-D3	9.1		17.6	0.52	61.9
C1-D4	5.6		17.6	0.32	75.3
C2-D1	60.2		19.1	3.15	0.901 **
C2-D2	-45.5		19.1	-2.38	3.51 *
C2-D3	-9.1		17.6	-0.52	61.9
C2-D4	-5.6		17.6	-0.32	75.3

# Annexe 12 : Estimations et statistiques de tous les effets KOH : réponse Y3 : BM

Ecart Type de la réponse	13.6
R2	0.990
R2A	0.961
R2 pred	1.000
PRESS	N.D.
Nombre de degrés de liberté	6

Nom	Effet	F.Inflation	Ecart-Type	t.exp.	Signif. %
Cste	124.6		3.2	38.77	< 0.01 ***
A1	-3.5		3.4	-1.03	34.4
A2	3.5		3.4	1.03	34.4
B1	-6.5		3.2	-2.03	8.7
B2	6.5		3.2	2.03	8.7
C1	-15.7		3.7	-4.25	0.569 **
C2	15.7		3.7	4.25	0.569 **
D1	71.3		4.7	15.22	< 0.01 ***
D2	-46.3		6.3	-7.39	0.0469 ***
D3	-15.1		5.6	-2.67	3.62 *
D4	-9.9		6.5	-1.53	17.6
A1-B1	-30.7		3.0	-10.31	0.0113 ***
A1-B2	30.7		3.0	10.31	0.0113 ***
A2-B1	30.7		3.0	10.31	0.0113 ***
A2-B2	-30.7		3.0	-10.31	0.0113 ***
A1-C1	3.0		3.3	0.90	40.4
A1-C2	-3.0		3.3	-0.90	40.4
A2-C1	-3.0		3.3	-0.90	40.4
A2-C2	3.0		3.3	0.90	40.4
B1-C1	11.7		3.4	3.45	1.37 *
B1-C2	-11.7		3.4	-3.45	1.37 *
B2-C1	-11.7		3.4	-3.45	1.37 *
B2-C2	11.7		3.4	3.45	1.37 *
A1-D1	17.4		4.8	3.61	1.15 *
A1-D2	-34.1		5.5	-6.17	0.106 **
A1-D3	25.3		5.6	4.55	0.419 **
A1-D4	-8.6		8.0	-1.08	32.5
A2-D1	-17.4		4.8	-3.61	1.15 *
A2-D2	34.1		5.5	6.17	0.106 **
A2-D3	-25.3		5.6	-4.55	0.419 **
A2-D4	8.6		8.0	1.08	32.5
B1-D1	2.7		4.7	0.57	59.5
B1-D2	27.5		6.3	4.39	0.492 **
B1-D3	0.5		5.4	0.10	92.3
B1-D4	-30.7		5.8	-5.30	0.210 **
B2-D1	-2.7		4.7	-0.57	59.5
B2-D2	-27.5		6.3	-4.39	0.492 **
B2-D3	-0.5		5.4	-0.10	92.3
B2-D4	30.7		5.8	5.30	0.210 **
C1-D1	-8.6		5.0	-1.71	13.5
C1-D2	4.2		6.5	0.65	54.5
C1-D3	10.5		5.6	1.89	10.5
C1-D4	-6.1		8.1	-0.75	48.4
C2-D1	8.6		5.0	1.71	13.5
C2-D2	-4.2		6.5	-0.65	54.5
C2-D3	-10.5		5.6	-1.89	10.5
C2-D4	6.1		8.1	0.75	48.4