

Biochars issus de roseau commun pour l'adsorption du méthylorange en solution aqueuse

Common reed biochars for the adsorption of methyl orange in aqueous solution

Soriya Melouki, Abdelbaki Reffas, Abdellah Merrouche, Laurence Reinert et
Laurent Duclaux

Volume 32, numéro 4, 2020

URI : <https://id.erudit.org/iderudit/1069570ar>
DOI : <https://doi.org/10.7202/1069570ar>

[Aller au sommaire du numéro](#)

Éditeur(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (imprimé)
1718-8598 (numérique)

[Découvrir la revue](#)

Citer cet article

Melouki, S., Reffas, A., Merrouche, A., Reinert, L. & Duclaux, L. (2020). Biochars issus de roseau commun pour l'adsorption du méthylorange en solution aqueuse / Common reed biochars for the adsorption of methyl orange in aqueous solution. *Revue des Sciences de l'Eau / Journal of Water Science*, 32 (4), 349–367. <https://doi.org/10.7202/1069570ar>

Résumé de l'article

L'industrie textile consomme de grandes quantités d'eau et utilise des colorants organiques pour teindre ses produits commerciaux. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux usées, ce qui nécessite de les traiter avant leur rejet. La plupart des colorants ne sont pas biodégradables et une fois rejetés provoquent une altération du milieu aquatique. Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption sur charbon actif est une technique facile à mettre en oeuvre et peu onéreuse. L'objectif de cette étude consiste en la préparation de biochars à partir de roseau commun afin d'obtenir un adsorbant applicable pour la décoloration des effluents de l'industrie textile. Le roseau commun (*Phragmites australis*) de la rivière de Sed-Ksob de M'sila (Algérie) a été valorisé et utilisé comme précurseur pour la fabrication de biochars par activation à l'acide phosphorique. La chimie de surface des matériaux a été caractérisée par titrage sélectif (dosage de Boehm), analyse thermogravimétrique (ATG) et mesure du point de charge nulle (pHpzc). La texture poreuse a été étudiée par l'adsorption du bleu de méthylène (BM) et la mesure de l'indice d'iode. Les résultats de l'analyse ATG et du dosage de Boehm montrent la présence de nombreux groupes fonctionnels de surface sur les biochars. Les teneurs en groupes fonctionnels oxygénés dépendent du rapport d'imprégnation en acide phosphorique, à l'exception de celui obtenu à un rapport d'imprégnation de 150 %. L'adsorption du BM et le test d'indice d'iode indiquent une augmentation de la surface spécifique lorsqu'on augmente le rapport d'imprégnation. Ceci est dû au développement de la microporosité et de la mésoporosité. Les biochars ont été testés pour leur performance d'adsorption vis-à-vis d'un colorant anionique, le méthylorange (MeO). L'influence de différents paramètres expérimentaux a été étudiée : la concentration, le temps de contact et la température. L'étude des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir décrit bien le processus de l'adsorption du MeO sur les biochars préparés. La cinétique d'adsorption peut être décrite par les modèles de pseudo-second ordre et de diffusion dans le film liquide. Le phénomène d'adsorption est de type physique et endothermique.

BIOCHARS ISSUS DE ROSEAU COMMUN POUR L'ADSORPTION DU MÉTHYLORANGE EN SOLUTION AQUEUSE

Common reed biochars for the adsorption of methyl orange in aqueous solution

SORIYA MELOUKI^{1*}, ABDELBAKI REFFAS¹, ABDELLAH MERROUCHE¹, LAURENCE REINERT², LAURENT DUCLAUX²

¹Laboratoire des Matériaux Inorganiques, Département de Chimie, Faculté des Sciences,
Université Mohamed Boudiaf-M'sila, 28000, Algérie

²Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie Mont-Blanc,
27, rue Marcoz, 73000 Chambéry, France

Reçu le 3 juillet 2019, accepté le 11 décembre 2019

RÉSUMÉ

L'industrie textile consomme de grandes quantités d'eau et utilise des colorants organiques pour teindre ses produits commerciaux. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux usées, ce qui nécessite de les traiter avant leur rejet. La plupart des colorants ne sont pas biodégradables et une fois rejetés provoquent une altération du milieu aquatique. Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption sur charbon actif est une technique facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. L'objectif de cette étude consiste en la préparation de biochars à partir de roseau commun afin d'obtenir un adsorbant applicable pour la décoloration des effluents de l'industrie textile. Le roseau commun (*Phragmites australis*) de la rivière de Sed-Ksob de M'sila (Algérie) a été valorisé et utilisé comme précurseur pour la fabrication de biochars par activation à l'acide phosphorique. La chimie de surface des matériaux a été caractérisée par titrage sélectif (dosage de Boehm), analyse thermogravimétrique (ATG) et mesure du point de charge nulle (pH_{pzc}). La texture poreuse a été étudiée par l'adsorption du bleu de méthylène (BM) et la mesure de l'indice d'iode. Les

résultats de l'analyse ATG et du dosage de Boehm montrent la présence de nombreux groupes fonctionnels de surface sur les biochars. Les teneurs en groupes fonctionnels oxygénés dépendent du rapport d'imprégnation en acide phosphorique, à l'exception de celui obtenu à un rapport d'imprégnation de 150 %. L'adsorption du BM et le test d'indice d'iode indiquent une augmentation de la surface spécifique lorsqu'on augmente le rapport d'imprégnation. Ceci est dû au développement de la microporosité et de la mésoporosité. Les biochars ont été testés pour leur performance d'adsorption vis-à-vis d'un colorant anionique, le méthylorange (MeO). L'influence de différents paramètres expérimentaux a été étudiée : la concentration, le temps de contact et la température. L'étude des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir décrit bien le processus de l'adsorption du MeO sur les biochars préparés. La cinétique d'adsorption peut être décrite par les modèles de pseudo-second ordre et de diffusion dans le film liquide. Le phénomène d'adsorption est de type physique et endothermique.

Mots-clés : *biochars, porosité, adsorption, groupes fonctionnels de surface, roseau commun.*

*Auteur pour correspondance :
Téléphone : +213 696 625 231
Courriel : souria28000@gmail.com

ABSTRACT

The textile industry uses large amount of water and organic dyes to tint their products. These synthetic dyes are toxic and cause water coloring. This results in colored wastewater that must be treated before being discharged. In addition, most dyes are not biodegradable, and once released they alter the aquatic environment. Among the processes for treating these effluents, adsorption is an easy and a cost-effective process to implement. The objective of this study is the preparation of biochars from common reed applicable for the discoloration of effluents used in the textile industry. Common reed (*Phragmites australis*) has been collected from the Sed-Ksob river of M'sila (Algeria) and used as precursor for the production of biochars activated by phosphoric acid. The surface chemistry of the prepared materials has been characterized using selective titration (Boehm assay), TGA analysis and pH of point zero charge (pH_{pzc}) measurements. The porous texture has been investigated by using methylene blue adsorption and iodine number measurements. The results of the TGA analysis and the Boehm assay show the presence of many superficial functional groups on the surface of the biochars. The amount of oxygenated functional groups on all the prepared biochars depends on the impregnation ratio of phosphoric acid, except for the one obtained at 150% impregnation ratio. The adsorption of methylene blue and the iodine test indicate an increase in the specific surface area with an increase in the impregnation ratio due to the development of the microporosity and the mesoporosity. The adsorption properties of methyl orange, an anionic dye, were studied on the prepared biochars as function of concentration, contact time, and temperature. The Langmuir model describes well the equilibrium adsorption of methyl orange on the prepared biochars. The adsorption kinetics are described by the pseudo-second order and the liquid film diffusion models. An endothermic physical adsorption of methyl orange on the prepared biochars has been highlighted.

Key words: *biochars, porosity, adsorption, functional surface groups, common reed.*

1. INTRODUCTION

L'industrie textile consomme des quantités importantes d'eau. PETRINIC *et al.* (2007) ont reporté que cette quantité est de l'ordre de $200 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ de produit textile fini. Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques (BATZIAS et SIDIRAS, 2007). Selon TAN *et al.* (2007) les colorants sont des substances toxiques et persistantes dans l'environnement. La production

mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes par année (MANSOUR *et al.*, 2011). Parmi les nombreuses familles de colorants synthétiques, les colorants azoïques solubles dans l'eau (CHEN-LU et MCGARRAHAN, 2006), sont les plus largement utilisés (60 à 70 %). Ces derniers sont très stables et non biodégradables (HOUAS *et al.*, 1999), notamment à cause de la présence de noyaux aromatiques dans leurs molécules. En l'absence de traitement efficace par des méthodes classiques (KACHA *et al.*, 1997), les eaux usées issues des bains de teinture sont parfois réutilisées en irrigation dans les pays dont les ressources hydriques sont limitées. Les colorants une fois rejetés dans le milieu aquatique sont très néfastes pour la faune et la flore et ont parfois un effet mutagène et cancérigène. C'est pourquoi les eaux usées contenant des colorants résiduels nécessitent un traitement qui peut être réalisé par des techniques physicochimiques (adsorption, coagulation/floculation, précipitation, etc.) (MANSOUR *et al.*, 2011). L'adsorption est un moyen peu onéreux et efficace de transférer la pollution.

Les adsorbants utilisés pour l'élimination des colorants sont soit issus de la biomasse (résidus agricoles, biopolymères, tourbe, etc.) ou bien des matériaux poreux (zéolites, aluminés activés, argiles, carbone activé, etc.).

Les adsorbants à base de polysaccharides (amidon, chitine, chitosane, alginates) sont de plus en plus utilisés dans le domaine de la préparation des complexes et de la fixation de molécules organiques ou d'ions métalliques (CRINI, 2005; CRINI, 2006; GUIBAL, 2004; ALLEN, 1996). Cependant, le carbone activé (ou charbon actif) reste le matériau le plus utilisé et le plus efficace pour l'élimination des polluants aromatiques du fait de sa grande surface spécifique et de sa distribution de taille de pore qui permet de piéger un très large spectre de molécules de différentes tailles.

De nombreux travaux antérieurs d'adsorption du méthylorange (MeO) sur des matériaux divers ont été rapportés. SUBBAIAH et KIM (2016) ont trouvé une capacité d'adsorption maximale en MeO de $200,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ sur de la poudre de graines de citrouille aminée. KHELIFI *et al.* (2018) ont testé un biosorbant à base de noyaux de mangue ayant une faible capacité d'adsorption maximale ($5,71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et un temps de contact relativement court (40 min). JALIL *et al.* (2010) ont obtenu une capacité d'adsorption maximale en MeO de $333,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ sur de la boue volcanique calcinée. BELLIFA *et al.* (2017) ont testé de la bentonite algérienne ($Q_{\text{max}} = 118 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) avec un temps de contact de 3 h. KONER *et al.* (2011) ont étudié l'adsorption de MeO sur un gel de silice et ils ont obtenu une faible capacité maximale d'adsorption de $45,45 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ à 303 K avec un temps de contact de 30 min.

Les biochars sont des carbonisats spécifiquement issus de la biomasse, connus depuis longtemps (CHEN *et al.*, 2011),

qui peuvent posséder une surface spécifique très développée et une porosité très élevée s'ils sont activés. Les biochars activés sont des carbones activés à pouvoir adsorbant très élevé, utilisés principalement dans la purification de l'air, la dépollution des effluents domestiques et industriels, la purification et la décoloration des produits alimentaires (AVOM *et al.*, 2001; HOUAS *et al.*, 1999). Ils peuvent être préparés par activation de toute matière solide contenant une grande proportion de carbone (SOLEIMANI et KAGHAZCHI, 2008; IOANNIDOU et ZABANIOTOU, 2007) tels que le bois, les coques de noyaux, les coques de noix de coco, etc., par un traitement de carbonisation suivi d'une activation chimique ou pratiquée simultanément avec une activation chimique (IOANNIDOU et ZABANIOTOU, 2007). Le roseau commun est une plante envahissante abondante en certains lieux qui constitue une source renouvelable et de faible coût. Les agents activateurs utilisés pour la préparation des biochars à partir de déchets de la biomasse (REFFAS *et al.*, 2010; BOUGUETTOUCHA *et al.*, 2016; LAKSACI *et al.*, 2017; BELHAMDI *et al.*, 2016) sont principalement H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH, etc. Parmi ces agents activateurs, H_3PO_4 offre plusieurs avantages (IOANNIDOU et ZABANIOTOU, 2007; SUHAS *et al.*, 2007; MARSH et RODRIGUEZ-REINOSO, 2006) : 1) c'est un agent non polluant (comparé à $ZnCl_2$), dont l'élimination est possible par lixiviation dans l'eau, 2) l'activation est réalisée en une seule étape à température modérée autour de 500 °C contrairement à l'activation par la potasse qui nécessite souvent deux étapes de traitement thermique et des températures finales d'au moins 700 °C. De plus, cette activation par l'acide phosphorique permet de développer des biochars à la fois microporeux et mésoporeux.

L'objectif de cette étude consiste en la décoloration de solutions aqueuses contenant du MeO par adsorption sur des biochars préparés par une activation chimique du roseau commun à l'acide phosphorique aux différents rapports d'imprégnation (en pourcentage massique) : 30 %, 60 %, 100 % et 150 %.

Les biochars ont été caractérisés d'une part vis-à-vis de leur chimie de surface par neutralisation sélective (titrage de Boehm), par des mesures de pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) et par analyse thermogravimétrique, et d'autre part, en ce qui concerne leur structure poreuse, par adsorption de bleu de méthylène (BM) et mesure de l'indice d'iode.

Les isothermes d'adsorption du méthylorange (MeO) ont été simulées en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. La cinétique d'adsorption du MeO a été étudiée et modélisée par les équations du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre, de diffusion intraparticulaire, du modèle d'Elovich et de diffusion dans le film liquide. L'effet de la température sur l'adsorption du colorant a été également étudié et les paramètres thermodynamiques et cinétiques ont été déterminés.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Colorant utilisé

Le MeO est un colorant anionique (acide). Il appartient à la famille des aminoazobenzènes (Figure 1). Il s'agit d'un indicateur coloré : l'hélianthine, très utilisée en chimie. Ses caractéristiques physicochimiques sont mentionnées dans le tableau 1. Les solutions ont été préparées dans l'eau distillée (HAIGHT Jr., 1965).

2.2 Préparation des biochars

Le roseau commun (*Phragmites australis*), récolté dans la localité de Sed el Ksob (région de M'sila, Algérie), a été utilisé comme matière première pour la fabrication des biochars. Il a été écrasé manuellement dans un mortier et tamisé afin d'obtenir des particules de diamètre inférieur à 800 μm qui ont été lavées plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les impuretés, et séchées dans une étuve à 50 °C pendant 48 h. Ce granulat (20 g) a été imprégné par une masse donnée d'acide phosphorique (H_3PO_4) en solution aqueuse (60 mL) pendant 4 h à 20 °C (les suspensions ont été préalablement traitées par une sonde à ultrasons [40 kHz] pendant 10 min) pour former une barbotine. Les rapports d'imprégnation ont été variés dans la gamme suivante : $X_p = 30 \%$, 60 %, 100 % et 150 %, X_p exprimé en pourcentage massique étant 100 fois le rapport de la masse de H_3PO_4 sur la masse de précurseur ($100 \times m_{H_3PO_4} [g] / m_{Roseau} [g]$), et ce, afin d'obtenir des biochars de porosité variable.

Puis, les suspensions ont été évaporées dans une étuve à 110 °C pendant 24 h. Les échantillons imprégnés et secs ont ensuite été activés pendant 2 h à 450 °C dans un four à calcination (Carbolite) de type AAF 11/3 (vitesse de chauffage : 17 °C.min⁻¹). En effet, des études antérieures (GIRGIS et EL-HENDAWY, 2002; LAINE *et al.*, 1989; JAGTOYEN et DERBYSHIRE, 1998; MOLINA-SABIO et RODRÍGUEZ-REINOSO, 2004) ont montré que les biochars issus de biomasse peuvent être préparés dans l'intervalle de température 450-500 °C.

Les résidus d'acide phosphorique ont été éliminés des biochars par lavage à l'eau distillée bouillante dans un entonnoir en verre fritté. Le lavage est effectué jusqu'à ce que les ions de phosphate ne soient plus détectés dans l'eau en utilisant un test au nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ (0,1 mol.L⁻¹). Après séchage à 110 °C pendant 3 h, les matériaux récupérés ont été broyés et tamisés pour obtenir des particules de diamètre <75 μm (Figure 2). Les biochars (CAPs) préparés avec $X_p = 30 \%$, 60 %, 100 % et 150 % ont été respectivement nommés CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150.

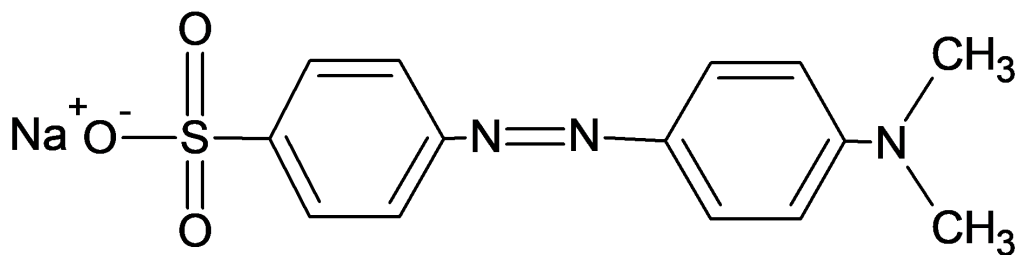


Figure 1. Formule développée du méthylorange (hélianthine).
Developed formula of methyl orange (helianthine).

Tableau 1. Caractéristiques physicochimiques du méthylorange.
Table 1. Physico-chemical characteristics of methyl orange.

Paramètre	Méthylorange
Noms chimiques	Acide 4-, benzène sulfonique (forme acide) 4-, benzène sulfonate de sodium (sel de sodium)
Nombre de CAS	547-58-0
Indice de couleur (CI)	CI Acid Orange 52
Formule chimique	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ SNa
Masse molaire (g·mol ⁻¹)	327,33
λ_{max} ^a (nm)	463
pK_a ^b	3,30
Solubilité dans l'eau à 20 °C (g·L ⁻¹)	5,20
Taille moléculaire ^c (Å ³)	14,38 × 6,56 × 4,04

^a Longueur d'onde maximale

^b Constante logarithmique d'acidité

^c Valeur estimée par le logiciel de modèle 3D (JSmol)

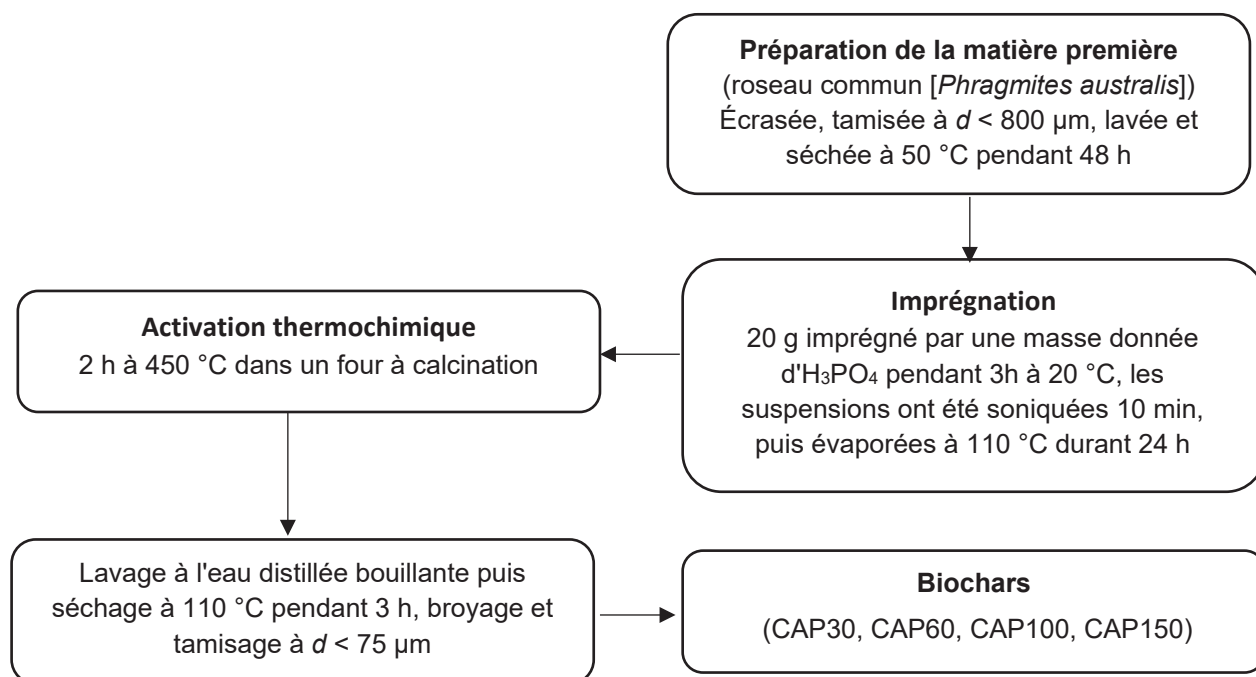


Figure 2. Diagramme schématique du processus de production des biochars (CAPs).
Schematic diagram of the biochars production process (PACs).

2.3 Méthodes de caractérisation

2.3.1 Adsorption en batch

L'adsorption a été étudiée en *batch* (cuve agitée) dans des erlenmeyers agités à 300 tr.min⁻¹, à température ambiante (25 °C) et au pH du milieu réactionnel égal à 4 pour le MeO et 6 pour le BM. Après la séparation de la phase liquide et de l'adsorbant par filtration à l'aide de filtres en microfibres de verre (pores de 1 µm), l'évolution de la concentration des filtrats aux différents temps de contact a été suivie à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible de type Shimadzu UV-2401 PC à la longueur d'onde 463 nm pour le MeO (Tableau 1) et 665 nm pour le BM. Le calcul de la quantité adsorbée est donné par l'équation 1 :

$$Q_e (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

où C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiales et à l'équilibre (mg.L⁻¹), m est la masse de l'adsorbant (g) et V le volume de soluté (L) (AARFANE *et al.*, 2014).

Les cinétiques d'adsorption de MeO ont été étudiées à la concentration initiale de 50 mg.L⁻¹ en contact avec une masse de biochars de 0,05 g (conditions expérimentales : volume de la solution = 50 mL; $T = 25$ °C; vitesse d'agitation = 300 tr.min⁻¹).

Les isothermes d'adsorption ont été obtenues pour une quantité des biochars de 0,05 g en faisant varier la concentration en MeO et BM entre 50 et 1 000 mg.L⁻¹. Les isothermes d'adsorption ont été étudiées dans des erlenmeyers fermés contenant 50 mL de solution en MeO ou BM à 25 °C, sous une agitation de 300 tr.min⁻¹ à pH 4 et 6 respectivement. Le temps de contact a été fixé à 24 h pour s'assurer de l'établissement d'un équilibre d'adsorption. La quantité de MeO (ou BM) adsorbée à l'équilibre (Q_e), exprimé en mg.g⁻¹, a été calculée par l'équation 1.

Nous avons aussi étudié l'effet de la température sur l'adsorption de MeO. Pour cela, le MeO est mis au contact des CAPs (CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150) aux températures de 17, 25 et 45 °C dans les conditions expérimentales : pH = 4, concentration de MeO = 50-1 000 mg.L⁻¹, $V = 50$ mL, $m(\text{CAP}) = 0,05$ g.

2.3.2 Détermination de l'indice de l'iode

L'indice d'iode donne des informations sur les surfaces des micropores (surfaces internes) accessibles pour les molécules de petite taille et les métaux. Dans un erlenmeyer de 250 mL, 0,2 g de biochar sec est mis en contact avec 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 %, le tout est agité et ensuite porté à ébullition pendant 30 s environ. Puis, 20 mL d'une solution d'iode de concentration 0,1 N est introduit dans la

dispersion. Celle-ci est agitée pendant environ 30 s et filtrée sur microfibres de verre (1 µm). Un volume de 10 mL prélevé du filtrat est titré par une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N. L'empois d'amidon a été utilisé comme indicateur de fin de dosage.

L'indice d'iode (NKO'O ABUIBOTO *et al.*, 2016) est donné par la relation suivante :

$$\text{Indice d'iode (mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{\left[C_0 - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] M_{I_2} V_{abs}}{m_{CA}} \quad (2)$$

où C_0 est la concentration de la solution initiale d'iode (0,1 mol.L⁻¹), C_n : la concentration de la solution de thiosulfate de sodium (mol.L⁻¹), V_n : le volume de la solution de thiosulfate de sodium à l'équivalence (mL), V_{I_2} : le volume de solution d'iode dosé (10 mL), M_{I_2} : la masse molaire moléculaire de l'iode (254 g.mol⁻¹), V_{abs} : le volume de la solution d'iode adsorbée (20 mL) et m_{CA} : la masse de biochar (g).

2.3.3 Neutralisation sélective (titrage de Boehm)

Un poids de 0,15 g de chaque échantillon a été mélangé avec 50 mL d'une solution aqueuse de 0,1 mol.L⁻¹ de réactif (NaOH, ou Na₂CO₃, ou NaHCO₃, ou HCl). Dans le cas de NaOC₂H₅, seulement 0,1 g de biochar a été ajouté dans 50 mL de solution d'éthanol de concentration 0,1 mol.L⁻¹. Les dispersions ont été agitées pendant 48 h avec une vitesse de 300 tr.min⁻¹ à 25 °C. Par la suite, elles ont été filtrées sur des filtres en microfibres de verre de diamètre <1 µm. Pour déterminer les teneurs en groupes oxygénés et en groupes basiques, des titrages en retour du filtrat (30 mL) ont été réalisés respectivement avec une solution de HCl (0,1 mol.L⁻¹) et de NaOH (0,1 mol.L⁻¹). Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA pH210).

2.3.4 Détermination du pH de point de charge nulle

Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) de chacun des adsorbants (CAP30, CAP60, CAP100, CAP150) a été déterminé comme suit. Des solutions 0,01 mol.L⁻¹ de NaCl (50 mL) placées dans des erlenmeyers distincts ont été ajustées respectivement aux pH de 2, 4, 6, 8, 10 et 12, par ajout de 0,1 mol.L⁻¹ de HCl ou de NaOH. Ensuite 0,15 g d'adsorbant (CAP) a été ajouté à chaque solution et agité pendant 48 h à 25 °C. Le pH final de chaque solution a ensuite été déterminé. Par détermination graphique, le pH_{pzc} est le point où la courbe pH_{final} en fonction de $\text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne droite $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ (LOPEZ-RAMON *et al.*, 1999).

2.3.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de déterminer l'effet d'imprégnation d'acide phosphorique sur la perte de masse, les échantillons des CAPs

ont été caractérisés par ATG en utilisant un thermogravimètre, de marque SETARAM. 50 mg d'échantillon ont été chauffés de 31 à 1 033 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹ sous un débit d'azote constant.

3. ÉTUDE STATISTIQUE

La vérification de la pertinence des modèles proposés pour décrire les cinétiques d'adsorption et les isothermes d'adsorption se fait à partir des valeurs du coefficient de détermination (R^2), de l'erreur standard (SE), et de la somme des erreurs de prédiction au carré (SSE) :

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\mathcal{Q}_{e,exp} - \mathcal{Q}_{e,cal})^2}{df}}, df = N - n \quad (3)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (\mathcal{Q}_{e,exp} - \mathcal{Q}_{e,cal})^2 \quad (4)$$

où $\mathcal{Q}_{e,exp}$ est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g⁻¹) obtenue à partir des données expérimentales et $\mathcal{Q}_{e,cal}$ est la capacité d'adsorption à l'équilibre obtenue par le modèle (mg.g⁻¹), N le nombre des points expérimentaux et n le nombre des variables de chaque modèle. Le logiciel OriginPro 8.6 a été utilisé pour effectuer les calculs.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Rendement de fabrication et perte de masse (burn off)

Les rendements d'activation thermochimique des biochars fabriqués sont situés dans la gamme 59,6-26,5 % (Tableau 2). Ces rendements indiquent que la décomposition du précurseur est très importante suite à l'augmentation du rapport d'imprégnation en acide phosphorique (X_p). La diminution du rendement de 59,6 % (40,4 % par *burn off*) à 26,5 % (73,5 % par *burn off*) avec l'augmentation du rapport d'imprégnation de 30 à 150 % est attribuée à l'augmentation de la combustion du carbone par l'excès de H_3PO_4 qui conduit à un élargissement des micropores en mésopores. La surface des matériaux déterminée par adsorption de BM (S_{BM}) augmente avec l'augmentation du *burn off* (S_{BM} est une fonction croissante de la perte de masse) (Figure 3).

Tableau 2. Rendement de fabrication et perte de masse (*burn off*) de l'activation chimique des biochars (CAPs) en fonction du rapport d'imprégnation en acide phosphorique (X_p).

Table 2. Production yield and mass loss (*burn off*) of the chemical activation of the biochars (PACs) versus the phosphoric acid impregnation ratio (X_p).

X_p (% massique)	Rendement de fabrication de biochars (%)	Perte de masse ou <i>burn off</i> (%)
30	59,6	40,4
60	44,5	55,5
100	39	61
150	26,5	73,5

4.2 Caractérisation des adsorbants

Les caractéristiques des biochars CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 sont présentées dans le tableau 3.

4.2.1 Surface spécifique des adsorbants et indice d'iode

En raison de sa taille (1,43 x 0,1 x 0,40 nm³), le colorant cationique bleu de méthylène est couramment utilisé pour sonder le volume mésoporeux des biochars par des expériences d'adsorption (PELEKANI et SNOEYINK, 2000). L'indice du bleu de méthylène des carbones activés donne aussi des informations sur les surfaces des mésopores (surfaces externes) accessibles pour les molécules de taille moyenne. Des isothermes d'adsorption du BM ont été simulées par le modèle de Langmuir en utilisant l'équation linéaire de Langmuir (LANGMUIR, 1918) :

$$\frac{C_e}{\mathcal{Q}_e} = \frac{1}{K_L \mathcal{Q}_{max}} + \frac{C_e}{\mathcal{Q}_{max}} \quad (5)$$

où C_e : concentration résiduelle en solution à l'équilibre d'adsorption (mg.L⁻¹), $\mathcal{Q}_e$: quantité d'adsorbant adsorbée en équilibre (mg.g⁻¹), K_L : constante d'équilibre d'adsorption pour le couple soluté/adsorbant de Langmuir (L.mg⁻¹) et $\mathcal{Q}_{max}$: quantité maximale adsorbée (mg.g⁻¹).

La quantité maximale de BM adsorbé permet l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de BM (S_{BM}) à partir de l'équation 6 :

$$S_{BM} = \mathcal{Q}_{max} A_{BM} \left(\frac{6,02 \times 10^{23}}{M_{BM}} \right) \quad (6)$$

avec une surface moléculaire du BM (A_{BM}) de 1,30 nm² et une masse molaire (M_{BM}) de 319,85 g.mol⁻¹ (HANG et BRINDLEY, 1970).

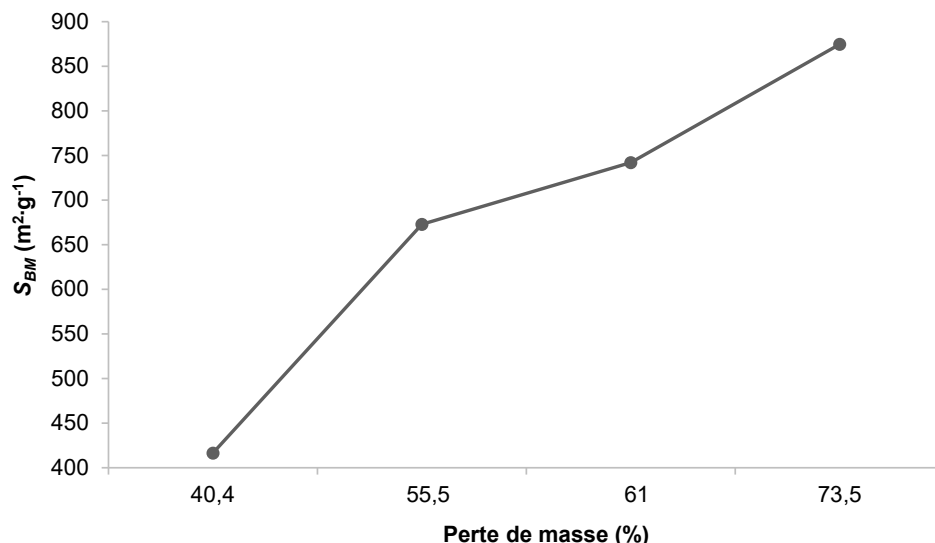


Figure 3. Évolution de la surface des biochars déterminée par adsorption du bleu de méthylène (S_{BM}) en fonction de la perte de masse (*burn off*).
*Evolution of the surface area of biochars determined by adsorption of methylene blue (S_{BM}) versus the mass loss (*burn off*).*

Tableau 3. Caractéristiques chimiques de surface des biochars préparés.
Table 3. Surface chemical characteristics of the prepared biochars.

Caractéristiques de surface	Biochars			
	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
Groupes carboxyliques ($meq \cdot g^{-1}$)	0,002	0,006	0,007	0,003
Groupes phénoliques ($meq \cdot g^{-1}$)	0,009	0,011	0,0105	0,0107
Groupes lactones ($meq \cdot g^{-1}$)	0	0	0	0
Groupes carbonyles ($meq \cdot g^{-1}$)	0	0	0	0
Groupes oxygénés totaux ($meq \cdot g^{-1}$)	0,011	0,017	0,0174	0,013
Groupes basiques totaux ($meq \cdot g^{-1}$)	0,0075	0,0037	0,007	0,008
pH _{pzc}	6,66	7,35	6,93	6,86
Surface spécifique S_{BM} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	416,53	672,86	742,18	874,71
Indice d'iode ($mg \cdot g^{-1}$)	400,60	450,30	476,25	501,65
Groupes fonctionnels oxygénés (%)	7,6	9,9	8,1	7,7

Les valeurs des surfaces spécifiques (S_{BM}) (SANTAMARINA *et al.*, 2002) déterminées à partir des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sont respectivement : 416, 673, 742 et 875 $m^2 \cdot g^{-1}$ pour CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150. La surface spécifique des adsorbants augmente avec l'augmentation du rapport d'activation chimique. De plus, la surface spécifique obtenue par le test d'iode suit la tendance CAP30 > CAP60 > CAP100 > CAP150 (Tableau 3) et augmente avec la concentration en acide phosphorique comme rapporté dans la littérature (QADEER et AKHTAR, 2005; REFFAS *et al.*, 2010).

Les surfaces spécifiques des matériaux étudiés ont été comparées à celles d'autres matériaux issus de la bibliographie

(Tableau 4). Il a été observé que les CAP60, CAP100 et CAP150 présentent des surfaces spécifiques beaucoup plus élevées que celles d'autres adsorbants citées dans le tableau 4.

4.2.2 Groupements fonctionnels de surface

D'après le tableau 3, le pourcentage en groupes fonctionnels oxygénés dans l'adsorbant préparé chimiquement augmente avec l'augmentation de la concentration en agent d'imprégnation. Pour CAP30, CAP60 et CAP100, les pourcentages en groupes fonctionnels oxygénés sont respectivement de 7,56 %, 9,89 % et 8,14 % tandis que pour CAP150, la valeur est de 7,71 %. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues pour l'activation phosphorique de marc de café (REFFAS *et al.*, 2010). En effet, la génération de groupes fonctionnels oxygénés ou sulfurés

Tableau 4. Comparaison des surfaces spécifiques déterminées par adsorption de bleu de méthylène (S_{BM}) avec celles de la littérature.

Table 4. Comparison of the specific surface areas determined by adsorption of methylene blue (S_{BM}) with others from the literature.

Adsorbants	S_{BM} ($m^2.g^{-1}$)	Référence
Biochar CAP30	264	REFFAS <i>et al.</i> , 2010
CAP60	357	
L'os de taille (mm) :		JIA <i>et al.</i> , 2018
0,25-0,5	119	
0,5-0,8	116	
0,8-1	113	
Bioadsorbant issu de déchets agricoles de <i>Cucumeropsis mannii</i> Naudin	252	KIFUANI <i>et al.</i> , 2018
Carbones activés issus de deux variétés d'acacia (<i>auriculiformis</i> et <i>mangium</i>) (CA-A1-400)	528	KRA <i>et al.</i> , 2015
Biochar CAP30	416	Présente étude
CAP60	673	
CAP100	742	
CAP150	875	

sur une surface adsorbante peut augmenter les propriétés d'adsorption en augmentant le nombre de sites (REFFAS *et al.*, 2010; BENADDI *et al.*, 1998; ABIA et ASUQUO, 2006).

Les titrages de Boehm des CAPs obtenus à partir des rapports d'imprégnation 30 %, 60 %, 100 % et 150 % (Tableau 3) montrent moins de groupes basiques que de groupes acides (des groupes carboxyliques et phénoliques), ce qui confirme leurs caractères légèrement acides.

L'augmentation du rapport d'imprégnation jusqu'à 150 % en masse produit une augmentation légère de la teneur en groupes phénoliques. Ainsi, le biochar CAP150 est plus riche en groupes basiques de surface. Ce biochar est moins acide ($pH_{pzc} = 6,86$) que le biochar fabriqué avec un rapport d'imprégnation plus faible (c'est-à-dire CAP30). D'autre part, l'augmentation du rapport d'imprégnation à 150 % conduit à une teneur nulle en groupes lactones et une valeur nulle de la teneur en groupes carbonyles (Tableau 3).

4.2.3 Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) des adsorbants

Les valeurs de point de charge nulle (pH_{pzc}) des adsorbants sont présentées dans le tableau 3. L'adsorption des cations sur tous les adsorbants sera favorable aux valeurs de pH supérieures au pH_{pzc} , alors que l'adsorption des anions sera favorisée aux valeurs de pH inférieures au pH_{pzc} (NOMANBHAY et PALANISAMY, 2005). Ceci s'explique par le fait qu'à un pH de milieu inférieur au pH_{pzc} , la surface du biochar est protonée

(acide), elle est chargée positivement. En revanche, à un pH de milieu supérieur au pH_{pzc} , la surface de biochar est déprotonée (basique) : elle est chargée négativement.

Suite à l'activation chimique, le pH_{pzc} augmente progressivement et proportionnellement au taux d'activation respectivement de 5,8 (roseau commun brut) à 6,66, 7,35, 6,93 et 6,86 pour CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 (Tableau 3).

4.2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes d'ATG des CAPs (Figures 4a et 4b) montrent une première perte de masse au-dessous de 200 °C, attribuée à l'élimination de l'eau liée (eau physisorbée dans les microspores et les mésopores). Cette perte de masse est respectivement égale à 15,47 %, 17,34 % et 19,06 % pour un rapport d'imprégnation égal à 30 %, 60 %, et 100 %. Elle atteint 15,79 % pour le biochar CAP150 confirmant que ce dernier est moins hydrophile, car il contient moins de groupes oxygénés de surface par rapport à CAP60 et CAP100 et plus de groupes basiques de surface par rapport à CAP30, CAP60 et CAP100 (Tableau 3). La deuxième faible perte de masse mesurée sur le plateau entre 200 et 600 °C peut être interprétée en termes de décomposition des groupes oxygénés de surface. Les pertes de masse correspondantes sont respectivement égales à 7,56 %, 9,89 % et 8,14 % pour les biochars CAP30, CAP60 et CAP100. La faible perte de masse de 7,71 % mesurée dans la même plage de température pour le biochar CAP150 est en accord avec la faible quantité de groupes fonctionnels oxygénés

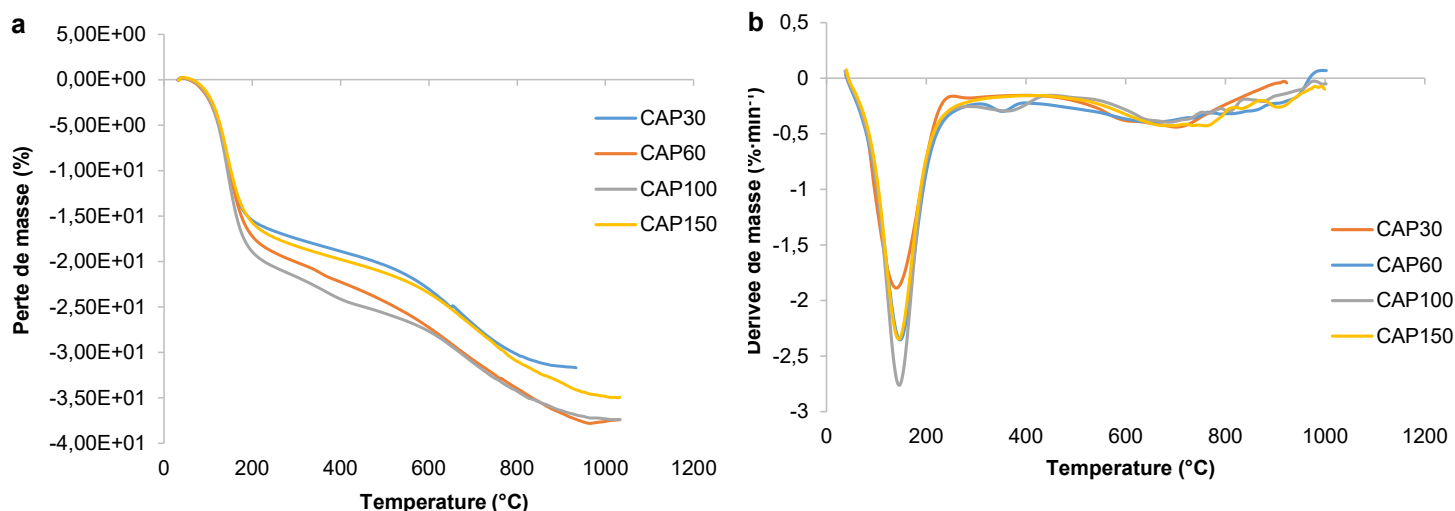


Figure 4. a) Analyse thermogravimétrique des biochars (CAPs) préparés; b) analyse thermogravimétrique différentielle des biochars préparés.
a) Thermogravimetric analysis of the prepared biochars (PACs); b) differential thermogravimetric analysis of the prepared biochars.

déterminée sur ce biochar ($0,013 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$) et la teneur la plus grande en groupes basiques (Tableau 3).

4.3 Isothermes d'adsorption de MeO

La figure 5 illustre la variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration d'équilibre ($Q_e = f(C_e)$). Les résultats obtenus montrent que l'isotherme est de type L, selon la classification de GILES *et al.* (1974).

Les transformées linéaires des modèles d'isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin et Radushkevich sont obtenues par les équations 5, 8, 9 et 10. Le facteur de séparation R_L (sans dimension) est calculé par l'équation 7 :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

où K_L est constante d'équilibre d'adsorption pour le couple soluté/adsorbant de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) et C_0 est la concentration initiale ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Freundlich (FREUNDLICH, 1909) :

$$\log Q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (8)$$

où K_f et n sont les constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un soluté donné.

Temkin (TEMKIN, 1941) :

$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (9)$$

où A (sans dimension) et B ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$) sont les constantes de Temkin.

Dubinin et Radushkevich (D-R) (DUBININ, 1960) :

$$\ln Q_e = \ln Q_{DR} - B\varepsilon^2 \quad (10)$$

où Q_{DR} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) et B ($\text{mol}^2\cdot\text{J}^{-2}$) sont les constantes de Dubinin et Radushkevich et ε est le potentiel de Polanyi exprimé par la relation suivante :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (11)$$

Les constantes empiriques K_f et n de Freundlich sont difficilement exploitables. Elles donnent respectivement une indication relative à la capacité d'adsorption et une indication sur l'intensité de la réaction d'adsorption. Les valeurs des coefficients de détermination des modèles étudiés (Tableau 5) indiquent que le modèle de Langmuir décrit très bien le processus d'adsorption du colorant. Les valeurs de coefficient de corrélation sont de 0,99 quels que soient les CAPs. Les quantités maximales adsorbées obtenues par le modèle de Langmuir pour CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 sont respectivement égales à 123, 165, 226 et 302 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Les valeurs des facteurs de séparation de Langmuir appartiennent au domaine de validité (entre 0 et 1). Les valeurs de Q_{max} du modèle de Langmuir augmentent avec l'augmentation du rapport d'imprégnation, confirmant de ce fait que la surface spécifique augmente en fonction du rapport d'imprégnation.

Le paramètre n du modèle de Freundlich, représentant l'hétérogénéité de surface d'après la littérature, s'étend de 0 à 1 (AHMARUZZAMAN et SHARMA, 2005), ce qui signifierait que la surface de l'adsorbant présenterait une texture de plus

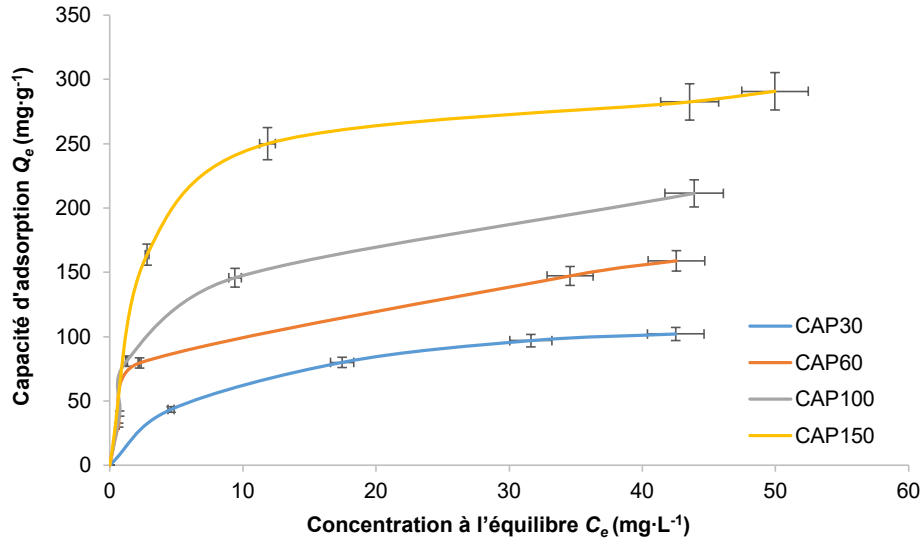


Figure 5. Isothermes d'adsorption du méthylorange sur les biochars (CAP) à 25 °C
Adsorption isotherms of methyl orange on biochars (PACs) at 25°C.

en plus hétérogène pour les biochars dans l'ordre suivant : CAP30 > CAP60, CAP100 > CAP150 (REFFAS *et al.*, 2010). Lorsque l'exposant de Freundlich $n > 1$, ceci indique que l'adsorbat est faiblement lié à l'adsorbant, ce qui se caractérise par une faible variation de l'énergie libre d'adsorption. Dans cette étude l'exposant $n < 1$ indiquerait une forte interaction adsorbat-adsorbant.

Dans le modèle d'adsorption de D-R, la capacité d'adsorption Q_{DR} (mg.g⁻¹) s'accroît également avec l'augmentation du rapport d'imprégnation, ce qui indique que l'activation par H₃PO₄ augmente l'aire de la surface et le volume des pores des biochars préparés. La constante d'isotherme de Temkin dans le tableau 5 montre que la constante (B) liée à la chaleur d'adsorption augmente avec l'augmentation du rapport d'imprégnation, indiquant la croissance de l'aire de la surface et du volume des pores des biochars préparés (REFFAS *et al.*, 2010).

La capacité d'adsorption du colorant MeO sur les biochars suit l'ordre suivant : CAP150 > CAP100 > CAP60 > CAP30 (Tableau 5). Les différentes capacités d'adsorption peuvent être attribuées aux différentes textures de ces adsorbants. Il faut noter que toutes les valeurs de capacité Q_{max} déduites du modèle de Langmuir et rapportées dans des études antérieures sont généralement inférieures à celles obtenues (CAP100 et CAP150) dans le présent travail (Tableau 6).

4.4. Cinétique d'adsorption du MeO (effet de temps du contact)

La figure 6 montre que le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 240 min (4 h) pour

les quatre CAPs étudiés et que $Q_{max} \text{ CAP150} > Q_{max} \text{ CAP100} > Q_{max} \text{ CAP60} > Q_{max} \text{ CAP30}$. Ceci traduit que la performance de l'adsorbant est liée au rapport d'imprégnation.

4.4.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les cinq modèles suivants ont été appliqués sur les cinétiques d'adsorption du MeO par les biochars :

1. La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (HU et HU, 2013) :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (12)$$

2. La forme linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre (HO et MCKAY, 1999) :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (13)$$

3. La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire (WEBER et MORRIS, 1963) :

$$Q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (14)$$

4. La forme linéaire du modèle cinétique d'Elovich (LOW, 1960) :

$$Q_t = \left(\frac{1}{b} \right) \ln(t + t_0) - \left(\frac{1}{b} \right) \ln t_0 \text{ où } t_0 = (1/ab) \text{ et } t \gg t_0 \quad (15)$$

5. La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion dans le film liquide (AYRACI et HODA, 2005) :

$$\ln(1 - F) = -K_{fd} t \text{ où } F = \frac{Q_t}{Q_e} \quad (16)$$

Tableau 5. Valeurs des paramètres des isothermes d'adsorption de méthylorange ajustées par différents modèles (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin et Radushkevich).

Table 5. Parameter values of methyl orange adsorption isotherms adjusted by different models (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin and Radushkevich).

Paramètre ^a	Biochar			
	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
Isotherme de Langmuir				
Q_{max} (mg·g ⁻¹)	123,15	165,01	226,75	302,11
K_L (L·mg ⁻¹)	0,11	0,35	0,28	0,40
R_L	0,14	0,05	0,06	0,04
ΔG° (kJ·mol ⁻¹)	-11,7	-14,5	-13,9	-14,8
R^2	0,99	0,99	0,99	0,99
SE	1,48 x 10 ⁻⁴	2,11 x 10 ⁻⁴	1,88 x 10 ⁻⁴	4,46 x 10 ⁻⁵
SSE	3,62 x 10 ⁻⁵	1,26 x 10 ⁻⁴	8,85 x 10 ⁻⁵	6,45 x 10 ⁻⁶
Isotherme de Freundlich				
n	0,39	0,35	0,36	0,19
K_f	24,31	44,26	57,74	141,12
R^2	0,97	0,87	0,86	0,90
SE	3,4 x 10 ⁻²	7 x 10 ⁻²	8 x 10 ⁻²	3,5 x 10 ⁻²
SSE	1,2 x 10 ⁻³	26 x 10 ⁻³	27 x 10 ⁻³	2,5 x 10 ⁻³
Isotherme de Temkin				
B (L·g ⁻¹)	26,88	29,13	39,76	42,36
A	1,10	5,20	4,54	20,64
R^2	0,99	0,98	0,98	0,94
SE	0,08	0,21	0,31	0,60
SSE	0,01	0,11	0,21	0,40
Isotherme de Dubinin et Radushkevich				
Q_{DR} (mg·g ⁻¹)	95,72	135,88	174,73	278,26
B (mol ² ·J ⁻²)	0,33 10 ⁻⁷	2,99 10 ⁻⁷	3,38 10 ⁻⁷	9,38 10 ⁻⁷
ε (kJ·mol ⁻¹)	74,22	835,43	737,49	266,46
R^2	0,93	0,89	0,93	0,94
SE	6 x 10 ⁻²	14 x 10 ⁻²	12 x 10 ⁻²	3,5 x 10 ⁻²
SSE	2 x 10 ⁻²	11 x 10 ⁻²	6 x 10 ⁻²	0,7 x 10 ⁻²

^a Q_m : quantité maximale adsorbée; K_L : constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir; R_L : facteur de séparation; ΔG° : énergie libre d'adsorption; SE : erreur standard; SSE : somme des erreurs de prédiction au carré; n et K_f : constantes de Freundlich; B et A : constantes de Temkin; Q_{DR} et B : constantes de Dubinin et Radushkevich; ε : potentiel de Polanyi.

où K_1 (min⁻¹), K_2 (g·mg⁻¹·min⁻¹), K_{int} (mg·g⁻¹·min^{1/2}) et K_{fd} (min⁻¹) sont respectivement les constantes cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et diffusion dans le film liquide; Q_t : la capacité d'adsorption au temps t et Q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre. Dans la relation d'Elovitch, b (g·mg⁻¹) est lié à la surface recouverte et à l'énergie d'activation et a (mg·g⁻¹·min⁻¹) est le taux d'adsorption initiale.

La validité des modèles cinétiques est examinée à partir de la valeur du coefficient de détermination linéaire R^2 et des quantités théoriques adsorbées calculées ($Q_{e,the}$) reportées dans le tableau 7. Pour le modèle de diffusion intraparticulaire et l'équation d'Elovitch, la valeur du coefficient de détermination

obtenue est entre 0,93 et 0,98, ce qui indique une corrélation relativement faible. En revanche, l'application du modèle de pseudo-premier ordre conduit à des coefficients de détermination de l'ordre de 0,95. Par contre, les valeurs des coefficients de détermination du modèle cinétique de pseudo-second ordre sont entre 0,98 et 0,99 et ceux du modèle de diffusion dans le film liquide sont de l'ordre de 0,99 et donc plus proche de 1 que pour tous les autres modèles.

Les valeurs estimées de $Q_{e,the}$ par les modèles cinétiques de premier ordre, de diffusion intraparticulaire et d'Elovitch (Tableau 7) ont donnés des valeurs différentes par rapport aux valeurs expérimentales. Cependant, pour le modèle de diffusion dans le film liquide, la quantité de matière ($Q_{e,the}$)

Tableau 6. Comparaison de la capacité d'adsorption (Q_{max}) en méthylorange par les adsorbants préparés avec différents adsorbants.

Table 6. Comparison of methyl orange adsorption capacity (Q_{max}) by prepared adsorbents with different adsorbents..

Adsorbant	Q_{max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Référence
Liège	16,7	KRIKA et BENLAHBIB, 2015
Chitosane réticulé protoné	89,23	HUANG <i>et al.</i> , 2017
Son de blé	12,3	ALZAYDIEN, 2015
Balle de riz	1,3	TCHUIFON <i>et al.</i> , 2014
Nanotubes de carbone multi-parois fonctionnalisés par un groupe carboxylate	5	RAJABI <i>et al.</i> , 2015
Biochar préparé à partir de <i>Prosopis juliflora</i>	10,3	KUMAR et TAMILARASAN, 2013
Montmorillonite intercalée de chitosane	70,4	UMPUCH et SAKAEW, 2013
Bentonite	118	BELLIFA <i>et al.</i> , 2017
Pelures d'égousi	13,8	TCHUIFON <i>et al.</i> , 2014
Biochar CAP30	123,1	Présente étude
CAP60	165	
CAP100	226,7	
CAP150	302,1	

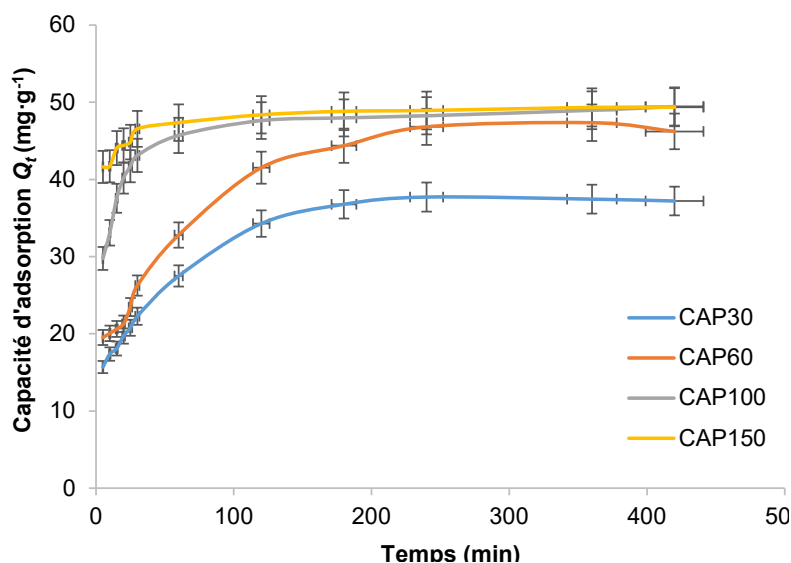


Figure 6. Cinétiques d'adsorption du méthylorange sur les biochars (CAPs) préparés.
Adsorption kinetics of methyl orange on the prepared biochars (PACs).

augmente avec l'augmentation du rapport d'imprégnation des biochars. Pour le modèle de pseudo-second ordre, la valeur de la vitesse d'adsorption (b) croît avec l'augmentation du rapport d'imprégnation. Par contre, les valeurs des quantités adsorbées $Q_{e,the}$ calculées par les deux modèles (pseudo-second ordre et diffusion dans le film liquide) sont comparables aux valeurs expérimentales $Q_{e,exp}$. Ceci montre que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo-second ordre et celui de diffusion dans le film liquide pour

les CAPs étudiés (Figure 7). L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo-second ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption de colorant méthylorange sur le biochar (ABOUA *et al.*, 2018). Les valeurs de l'ordonnée à l'origine C (Tableau 7) donnent une idée de l'épaisseur de la couche limite. En effet, plus celles-ci sont grandes et plus l'effet de la couche limite est important. Les courbes $Q_t = f(t^{1/2})$ ne passant pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré

Tableau 7. Comparaison des paramètres des modèles cinétiques pour les différents biochars (CAPs) préparés.**Table 7. Comparison of the parameters of the kinetic models for the prepared biochars (PACs).**

Paramètre ^a	Biochar			
	CAP30	CAP60	CAP100	CAP150
$Q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	37,71	46,81	48,25	48,93
Cinétique pseudo-premier ordre				
$Q_{e,the}$ (mg·g ⁻¹)	25,95	31,91	14,03	7,13
K_1 (min ⁻¹)	0,017	0,014	0,023	0,022
R^2	0,99	0,99	0,95	0,97
SE	1,7 x 10 ⁻²	1,1 x 10 ⁻²	6 x 10 ⁻²	4 x 10 ⁻²
SSE	10 ⁻²	0,4 x 10 ⁻²	12,3 x 10 ⁻²	5,8 x 10 ⁻²
Cinétique pseudo-second ordre				
$Q_{e,the}$ (mg·g ⁻¹)	39,63	48,47	49,16	49,23
K_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	0,001	0,001	0,004	0,010
h (mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	2,17	2,36	11,40	26,39
R^2	0,99	0,98	0,99	0,99
SE	9,4 x 10 ⁻⁴	8,98 x 10 ⁻⁴	6,157 x 10 ⁻⁵	6,159 x 10 ⁻⁵
SSE	0,17	0,16	7,60 x 10 ⁻⁴	7,61 x 10 ⁻⁴
Diffusion intraparticulaire Weber et Morris				
$Q_{e,the}$ (mg·g ⁻¹)	31,16	39,04	22,73	10,04
K_{int}	2,01	2,52	1,46	0,64
C	11,01	11,99	31,56	41,24
R^2	0,98	0,97	0,71	0,80
SE	7,6 x 10 ⁻²	14,9 x 10 ⁻²	31,6 x 10 ⁻²	10 x 10 ⁻²
SSE	0,17	0,22	0,45	0,20
Modèle d'Elovich				
$Q_{e,the}$ (mg·g ⁻¹)	75,43	93,63	127,90	146,78
a	151806,42	24893934342	4,13	2,22
b	0,31	0,51	0,03	0,01
R^2	0,93	0,88	0,91	0,92
SE	59 x 10 ⁻²	98 x 10 ⁻²	57 x 10 ⁻²	21 x 10 ⁻²
SSE	0,54	0,80	0,52	0,23
Diffusion dans le film liquide				
$Q_{e,the}$ (mg·g ⁻¹)	37,70	46,78	48,25	48,93
K_{fd}	-0,017	-0,014	-0,026	-0,023
I	-0,37	-0,38	-1,15	-1,90
R^2	0,99	0,99	0,98	0,99
SE	5,25 x 10 ⁻⁴	3,31 x 10 ⁻⁴	15 x 10 ⁻⁴	6,05 x 10 ⁻⁴
SSE	5,5 x 10 ⁻²	2,1 x 10 ⁻²	50 x 10 ⁻²	3 x 10 ⁻²

^a $Q_{e,exp}$: quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre; $Q_{e,the}$: quantité théorique adsorbée calculée; K_1 et K_2 : constantes cinétiques des modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordre; SE : erreur standard; SSE : somme des erreurs de prédiction au carré; h : vitesse d'adsorption; K_{int} et C : constante et ordonnée à l'origine (indiquant l'épaisseur de la couche limite) du modèle de diffusion intraparticulaire; a et b : taux d'adsorption initiale et constante liée à la surface recouverte et à l'énergie d'activation dans la relation d'Elovitch; K_{fd} et I : constante et ordonnée à l'origine du modèle de diffusion dans le film liquide.

de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante. Dans ce cas, d'autres phénomènes cinétiques qui s'ajoutent à la diffusion interparticulaire peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine (Tableau 7) pour le modèle de diffusion dans le film liquide augmentent avec l'augmentation du rapport d'imprégnation des biochars.

Les vitesses d'adsorption (K_2 , tableau 7) obtenues dans le présent travail sont plus rapides comparées à celles rapportées respectivement dans la littérature par CHEN *et al.* (2010) ($K_2 = 2,7 \times 10^{-5}$ g·mg⁻¹·min⁻¹) et YAKOUT *et al.* (2019) ($K_2 = 9,8 \times 10^{-4}$ g·mg⁻¹·min⁻¹) pour l'adsorption de MeO sur le charbon actif issu de *Phragmites australis* et *Pinus strobus*.

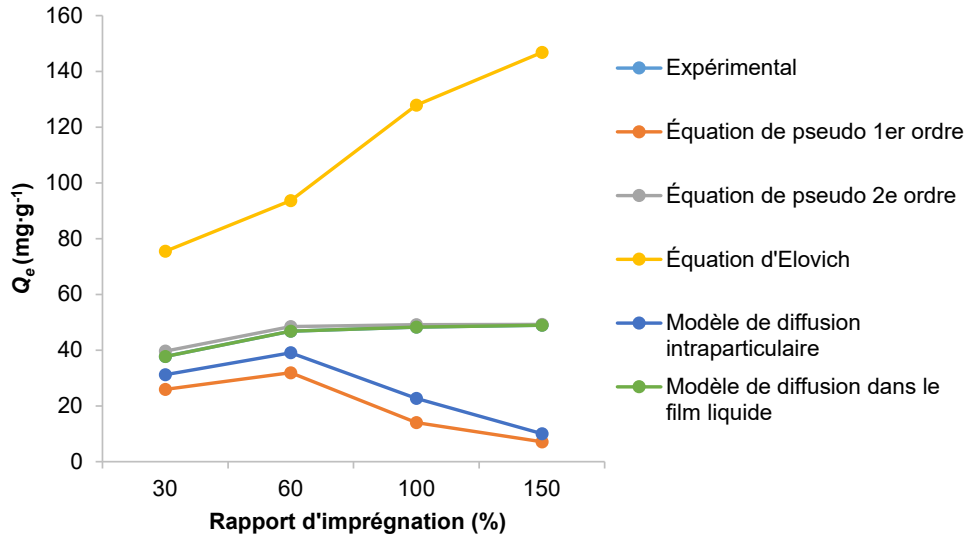


Figure 7. Comparaison entre les capacités d'adsorption expérimentales ($Q_{e,exp}$) et calculées ($Q_{e,the}$) par différents modèles pour l'adsorption du méthylorange sur les biochars préparés.
Comparison between experimental ($Q_{e,exp}$) and calculated ($Q_{e,the}$) adsorption capacities by different models for methyl orange adsorption on the prepared biochars.

4.5 Effet de la température

Les paramètres thermodynamiques, tels que l'enthalpie d'adsorption ($\Delta_{ads}H_T$), l'entropie d'adsorption ($\Delta_{ads}S_T$) et l'énergie libre d'adsorption (énergie de Gibbs : $\Delta_{ads}G_T$) (Tableau 8), ont été déterminés en traçant $\ln K_L$ en fonction de $1/T$ et à l'aide des équations 17, 18 et 19 suivantes (ELASS *et al.*, 2010; ABBAZ *et al.*, 2014) :

$$\ln K_L = \frac{\Delta_{ads}S_T}{R} - \frac{\Delta_{ads}H_T}{RT} \quad (17)$$

$$K_L = \frac{Q_e}{C_e} \quad (18)$$

$$\Delta_{ads}G_T = -RT \ln K_L \quad (19)$$

où K_L est la constante de Langmuir ($L \cdot g^{-1}$); T est la température en K et R la constante des gaz parfaits : $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Les résultats ont révélé que la capacité d'adsorption augmente pour une température croissante, donc l'adsorption est de nature endothermique ($\Delta_{ads}H_T > 0$) et le processus d'adsorption est de type physique ($\Delta_{ads}H_T$ compris entre 5 et $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (ABBAZ *et al.*, 2014). Les valeurs négatives de $\Delta_{ads}G_T$ indiquent la nature spontanée d'adsorption de MeO sur les biochars fabriqués. Il convient de noter que la grandeur des valeurs de $\Delta_{ads}G_T$ n'est pas dans la gamme d'adsorption multicouche pour laquelle $\Delta_{ads}G_T$ est généralement supérieure à $-20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (SERPEN *et al.*, 2007; BEKCI *et al.*, 2006).

Les faibles valeurs positives des variations de l'entropie $\Delta_{ads}S_T$ indiqueraient une augmentation du désordre lors de l'adsorption de MeO qui pourrait résulter du déplacement de l'eau adsorbée.

4.6 Discussion des résultats d'adsorption sur la base des propriétés texturales des échantillons

L'adsorption de colorant pour les différents biochars peut être expliquée presque entièrement par les différences de texture des échantillons préparés. Une corrélation significative a été établie entre les propriétés de texture des biochars et l'élimination de la couleur de MeO. Par exemple, pour les échantillons CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150, l'élimination de colorant augmente avec l'augmentation de S_{BM} ($S_{més}$) à 25°C (Figure 8) ($R = 0,93586$). Un comportement similaire est observé pour les échantillons CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150, par rapport à S_{micro} « indice d'iode » (25°C). Ces observations démontrent que les propriétés texturales des matériaux étudiés peuvent expliquer le comportement de ces adsorbants envers le colorant acide méthylorange.

Le point (0,0) n'est pas sur la droite de corrélation de la figure 8, cela indique une mauvaise corrélation du fait qu'un échantillon de volume microporeux significatif pourrait ne pas adsorber le méthylorange. En réalité, c'est seulement une fraction des microspores qui participe à l'adsorption de MeO. En revanche, de fortes corrélations entre S_{micro} « indice d'iode » et la capacité d'adsorption maximale pour le colorant basique (BM) sont clairement illustrées à la figure 9.

Tableau 8. Paramètres thermodynamiques des différents biochars (CAPs) préparés.
Table 8. Thermodynamic parameters of the prepared biochars (PACs).

Biochar	$\Delta_{ads}H_T^a$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta_{ads}S_T^b$ (kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	$\Delta_{ads}G_T^c$ (kJ·mol ⁻¹)			Q_{max}^d (mg·g ⁻¹)		
			17 °C	25 °C	45 °C	17 °C	25 °C	45 °C
CAP30	17,23	0,09	-10,52	-11,72	-13,32	133,86	123,15	131,92
CAP60	21,10	0,11	-12,67	-14,57	-16,18	141,84	165,01	187,26
CAP100	9,74	0,07	-12,89	-13,97	-15,19	177,93	226,75	273,97
CAP150	12,43	0,09	-13,87	-14,89	-16,49	198,41	302,11	340,13

^a $\Delta_{ads}H_T$: enthalpie d'adsorption

^b $\Delta_{ads}S_T$: entropie d'adsorption

^c $\Delta_{ads}G_T$: énergie libre d'adsorption

^d Q_{max} : quantité maximale adsorbée

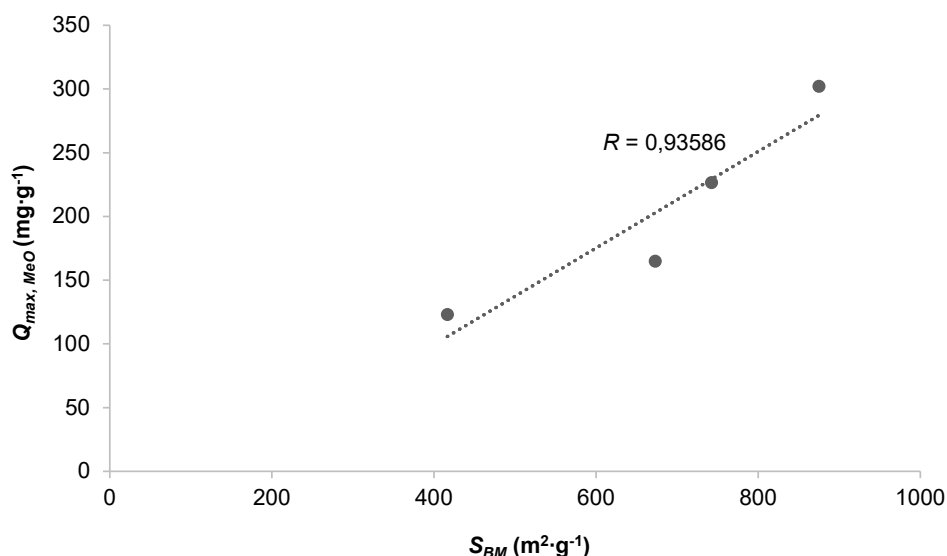


Figure 8. Capacité d'adsorption maximale (Q_{max}) en méthylorange (MeO) par les échantillons de biochars (CAPs) préparés en fonction de la surface du bleu de méthylène (S_{BM}).
Maximum adsorption capacity (Q_{max}) in methyl orange by the prepared biochars (PACs) samples versus the surface area of the methylene blue (S_{BM}).

Par exemple, pour les échantillons CAP30, CAP60, CAP100 et CAP150 l'élimination du colorant 25 °C ($R = 0,99477$) a augmenté respectivement avec l'augmentation de (S_{micro}) « indice d'iode » à 25 °C (Figure 9), ce qui indique qu'une certaine fraction des micropores est également occupée par des molécules de BM. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Graham qui a indiqué une taille minimale de pore de 1,33 nm indispensable pour l'adsorption du BM (GRAHAM, 1955) et les travaux de KASAOKA *et al.*, 1987, qui ont rapporté que l'adsorption peut avoir lieu seulement quand le diamètre de pore est environ 1,7 fois plus grand que la largeur des molécules (> 1 nm pour la molécule de BM). Ainsi, le BM qui n'est pas généralement considéré comme étant capable d'entrer dans les pores d'un diamètre moyen plus petit que 1,0 nm peut entrer dans des supermicropores (micropores plus larges) qui sont présents dans les biochars préparés. C'est

probablement l'une des raisons principales de la capacité d'adsorption plus élevée du BM dans les biochars préparés par rapport au colorant MeO.

5. CONCLUSION

Les propriétés physicochimiques des biochars fabriqués par activation phosphorique de roseau commun (*Phragmites australis*) et en particulier les propriétés texturales (surface mesurée par BM et indice d'iode) dépendent fortement du rapport d'imprégnation en acide phosphorique. Les valeurs les plus élevées de la surface spécifique (874 m²·g⁻¹) et de l'indice de l'iode (501 mg·g⁻¹) ont été obtenues pour un rapport d'imprégnation de 150 %.

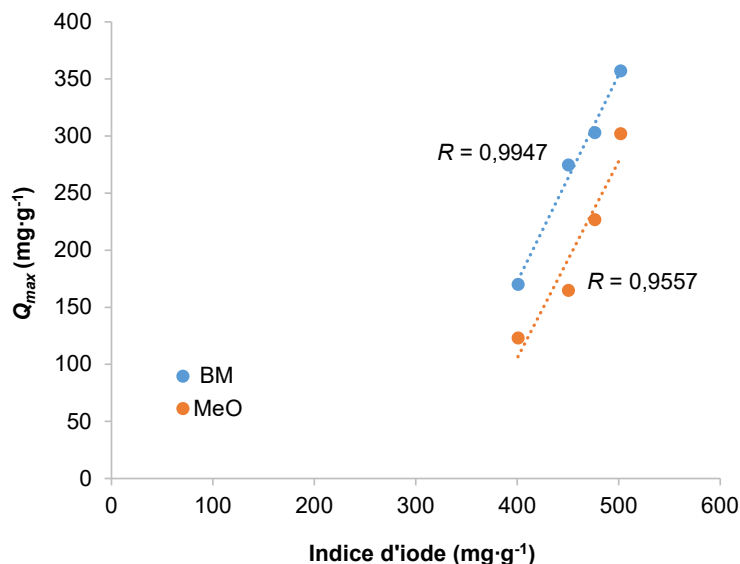


Figure 9. Capacité d'adsorption maximale (Q_{max}) du colorant basique bleu de méthylène (BM) et du colorant acide méthylorange (MeO) des biochars préparés en fonction de l'indice d'iode.
Maximum adsorption capacity (Q_{max}) of the basic dye methylene blue (BM) and the acid dye methyl orange (MeO) of the prepared biochars versus the iodine index.

Les valeurs de pH_{pzc} de la majorité des biochars préparés sont inférieures à 7, indiquant la nature légèrement acide de la surface de ces matériaux. Le titrage sélectif (dosage de Boehm) a montré que l'activation phosphorique favorise la formation de groupes chimiques, principalement groupes phénoliques et carboxyliques.

Les études des isothermes d'adsorption du méthylorange (MeO) sur les biochars préparés à partir de roseau commun indiquent que le modèle de Langmuir décrit très bien le processus d'adsorption à l'équilibre.

La cinétique d'adsorption de MeO est décrite par un modèle du second ordre et de diffusion dans le film liquide. Les interactions de diffusion favorisent la fixation de colorant sur les biochars préparés. L'étude thermodynamique révèle que l'augmentation de la température favorise l'adsorption de MeO et le processus d'adsorption est endothermique et de type physique.

Les différences dans les propriétés texturales des biochars peuvent expliquer l'adsorption de colorants sur les échantillons, indiquant que la texture joue un rôle clé dans le processus d'adsorption.

Les biochars fabriqués à partir du roseau commun (*Phragmites australis*) activés par H_3PO_4 sont des adsorbants efficaces. Vu les quantités adsorbées et les cinétiques rapides, ces matériaux sont applicables dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AARFANE A., A. SALHI, M. EL KRATI, S. TAHIRI, M. MONKADE, EK. LHADI et M. BENSITEL (2014). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers. *J. Mater. Environ. Sci.*, 5, 1927-1939.
- ABBAZ M., R. ABA AAKI, R. EL HAOUTI, S. ET-TALEB, M. EZ-ZAHERY, S. LHANAFI et N. EL ALEM (2014). Élimination du bleu de méthylène dans l'eau par adsorption sur le sable titanifère. *J. Mater. Environ. Sci.*, 5, 2418-2425.
- ABIA A.A. et E.D. ASUQUO (2006). Lead (II) and nickel (II) adsorption kinetics from aqueous metal solutions using chemically modified and unmodified agricultural adsorbents. *Afr. J. Biotechnol.*, 5, 1475-1482.
- ABOUA K.N., D.B. SORO, M. DIARRA, K. DIBI, K.R. N'GUETTIA et K.S. TRAORE (2018). Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux: influence de la concentration de l'agent chimique d'activation. *Afr. Sci.*, 14, 322-331.
- AHMARUZZAMAN M. et D.K. SHARMA (2005). Adsorption of phenols from wastewater. *J. Colloid Interface Sci.*, 287, 14-24.

- ALLEN S.J. (1996). Types of adsorbent materials. Dans : *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. MCKAY G. (éd.), CRC Press, Boca Raton, États-Unis, chap. 5, pp. 59-97.
- ALZAYDIEN A.S. (2015). Adsorption behavior of methyl orange onto wheat bran: Role of surface and pH. *Orient. J. Chem.*, 31, 643-651.
- AVOM J., J. KETCHA MBADCAM, M.R.L. MATIP et P. GERMAIN (2001). Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *Afr. J. Sci. Technol.*, 2, 1-7.
- AYRACI E. et N. HODA (2005). Adsorption kinetics and isotherms of pesticides onto activated carbon-cloth. *Chemosphere*, 60, 1600-1607.
- BATZIAS F.A. et D.K. SIDIRAS (2007). Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 98, 1208-1217.
- BEKCI Z., Y. SEKI et M.K. YURDAKOC (2006). Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF. *J. Hazard. Mater.*, 133, 233-242.
- BELHAMDI B., Z. MERZOUGUI, M. TRARI et A. ADDOUN (2016). A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of L-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones). *J. Appl. Res. Tech.*, 14, 354-366.
- BELLIFA A., M. MAKHLOUF et B.Z.H. HECHEMI (2017). Comparative study of the adsorption of methyl orange by bentonite and activated carbon. *Acta. Phys. Pol. A.*, 132, 466-468.
- BENADDI H., D. LEGRAS, J.N. ROUZAUD et F. BEGUIN (1998). Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid. *Carbon*, 36, 306-309.
- BOUGUETTOUCHA A., A. REFFAS, D. CHEBLI, T. MEKHALIF et A. AMRANE (2016). Novel activated carbon prepared from an agricultural waste, *Stipa tenacissima*, based on $ZnCl_2$ activation-characterization and application to the removal of methylene blue. *Desalin. Water Treat.*, 57, 24056-24069.
- CHEN-LU Y. et J. MCGARRAHAN (2006). Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. *J. Hazard. Mater.*, B127, 40-47.
- CHEN S., J. ZHANG, C. ZHANG, Q. YUE, Y. LI et C. LI (2010). Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from phragmites australis. *Desalination*, 252, 149-156.
- CHEN Y., Y. ZHU, Z. WANG, Y. LI, L. WANG, L. DING, X. GAO, Y. MA et Y. GUO (2011). Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 163, 39-52.
- CRINI G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.*, 30, 38-70.
- CRINI G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal. *Bioresour. Technol.*, 97, 1061-1085.
- DUBININ M.M. (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface. *Chem. Rev.*, 60, 235-266.
- ELASS K., A. LAACHACH, A. ALAOUI AND M. AZZI (2010). Removal of methylene blue from aqueous solution using ghassoul, a low-cost adsorbent. *Appl. Ecol. Env. Res.*, 8, 153-163.
- FREUNDLICH H. (1909). *Kapillarchemie: eine darstellung der chemie der kolloide und verwandter gebiete*. 4^e édition, Akademische verlagsgesellschaft, Leipzig, Allemagne, 591 p.
- GILES C.H., D. SMITH et A. HUITSON (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. *Theoretical. J. Colloid Interface Sci.*, 47, 755-765.
- GIRGIS B.S. et A.N.A. EL-HENDAWY (2002). Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 52, 105-117.
- GRAHAM D. (1955). Characterization of physical adsorption systems III. The separate effects of pore size and surface acidity upon the adsorbent capacities of activated carbons. *J. Phys. Chem.*, 59, 896-900.
- GUIBAL E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents. *Sep. Purif. Technol.*, 38, 43-74.
- HAIGHT Jr. G.P. (1965). The tin (II)-methyl orange reaction: A kinetics experiment for introductory chemistry. *J. Chem. Educ.*, 42, 478.
- HANG P.T. et G.W. BRINDLEY (1970). Methylene blue adsorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays Clay Miner.*, 18, 203-212.

- HO Y.S. et G. MCKAY (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34, 451-465.
- HOUAS A., I. BAKIR, M. KSIBI et E. ELALOUI (1999). Étude de l'élimination du bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA40. *J. Chim. Phys.*, 96, 479-486.
- HU S.H. et S.H. HU (2013). Pyrolysis of paper sludge and utilization for ionic dye adsorption. *Bioresources*, 8, 1028-1042.
- HUANG R., Q. LIU, J. HUO et B. YANG (2017). Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan. *Arab. J. Chem.*, 10, 24-32.
- IOANNIDOU O. et A. ZABANIOTOU (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 11, 1966-2005.
- JAGTOYEN M. et F. DERBYSHIRE (1998). Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation. *Carbon*, 36, 1085-1097.
- JALIL A.A., S. TRIWAHYONO, S.H. ADAM, N.D. RAHIM, M.A. AZIZ, N.H. HAIROM, N.A. RAZALI, M.A. ABIDIN et M.K. MOHAMADIAH (2010). Adsorption of methyl orange from aqueous solution on to calcined Lapindo volcanic mud. *J. Hazard. Mater.*, 181, 755-762.
- JIA P., H. TAN, K. LIU et W. GAO (2018). Removal of methylene blue from aqueous solution by bone char. *Appl. Sci.*, 8, 1903, 1-11.
- KACHA S., M.S. OUALI et S. ELMALEH (1997). Élimination des colorants des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium. *J. Water Sci.*, 10, 233-248.
- KASAOKA S., Y. SAKATA, E. TANAKA et R. NAITOH (1987). Preparation of activated fibrous carbon from phenolic fabric and its molecular sieving properties. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1987, 990-1000.
- KIFUANI K.M., A.K.K. MAYEKO, P.N. VESITULUTA, B.I. LOPAKA, G.E. BAKAMBO, B.M. MAVINGA et J.M. LUNGUYA (2018). Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 12, 558-575.
- KHELIFI O., I. MEHREZ, M. YOUNSI, M. NACEF et A.M. AFFOUNE (2018). Adsorption du méthylorange sur un biosorbant à base de noyaux de mangue. *Larhyss J.*, 36, 145-156.
- KONER S., B. KUMAR SAHA, R. KUMAR et A. ADAK (2011). Adsorption kinetics and mechanism of methyl orange dye on modified silica gel factory waste. *Int. J. Curr. Res.*, 3, 128-133.
- KRAD.O., N.A. KOUADIO, G.P. ATHEBA, B. COULIBALY, A.N. BLAISE, G. GILDAS et A. TROKOUREY (2015). Modélisation des propriétés adsorbantes de charbons activés issus de deux variétés d'Acacia (*auriculiformis* et *mangium*). *Int. J. Innov. Sci. Res.*, 13, 542-553.
- KRIKA F. et O.F. BENLAHBIB (2015). Removal of methyl orange from aqueous solution via adsorption on cork as a natural and low-cost adsorbent: equilibrium, kinetic and thermodynamic study of removal process. *Desalin. Water Treat.*, 53, 3711-3723.
- KUMAR M. et R. TAMILARASAN (2013). Modeling of experimental data for the adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from *Prosopis juliflora*. *Pol. J. Chem. Technol.*, 15, 29-39.
- LAINE J., A. CALAFAT et M. LABADY (1989). Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated. *Carbon*, 27, 191-195.
- LAKSACI H., A. KHELIFI, M. TRARI et A. ADDOUN (2017). Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. *J. Clean. Prod.*, 147, 254-262.
- LANGMUIR I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- LOPEZ-RAMON M.V., F. STOECKLI, C. MORENO-CASTILLA et F. CARRASCO-MARIN (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37, 1215-1221.
- LOW M.J.D. (1960). Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chem. Rev.*, 60, 267-312.
- MANSOUR H., O. BOUGHZALA, D. DRIDI, D. BARILLIER, L. CHEKIR-GHEDIRA et R. MOSRATI (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *J. Water Sci.*, 24, 209-238.
- MARSH H. et F. RODRIGUEZ-REINOSO (2006). *Activated carbon*. 1^{re} édition, Elsevier Science, Paris, France, 554 p.

- MOLINA-SABIO M. et F. RODRÍGUEZ-REINOSO (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloid. Surface A*, 241, 15-25.
- NOMANBHAY S.M. et K. PALANISAMY (2005). Removal of heavy metal from industrial waste using chitosan coated oil palm shell charcoal. *Electron. J. Biotechn.*, 8, 43-53.
- NKO'O ABUIBOTO M.C., J. AVOM et R. MPON (2016). Évaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de Moabi (*Baillonella toxisperma* Pierre) par adsorption d'iode en solution aqueuse. *J. Water Sci.*, 29, 51-60.
- PELEKANI C. et V.L. SNOEYINK (2000). Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, 38, 1423-1436.
- PETRINIC I., N.P. RAJ ANDERSEN, S. SOSTAR-TURK et A.M. LE MARECHAL (2007). The removal of reactive dye printing compounds using nanofiltration. *Dyes Pigm.*, 74, 512-518.
- QADEER R. et S. AKHTAR (2005). Kinetics study of lead ion adsorption on active carbon. *Turk. J. Chem.*, 29, 95-99.
- RAJABI M., O. MORADI et A. MAZLOMIFAR (2015). Adsorption of methyl orange dye from water solutions by carboxylate group functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Int. J. Nano. Dimens.*, 6, 227-240.
- REFFAS A., V. BERNARDET, B. DAVID, L. REINERT, M. DUBOIS, M. BENCHEIKHLECINE et L. DUCLAUX (2010). Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: characterization and adsorption of methylene blue and nylosan red N-2RBL. *J. Hazard. Mater.*, 175, 779-788.
- SANTAMARINA J.C., K.A. KLEIN, Y.H. WANG et E. PRENCKE (2002). Specific surface: determination and relevance. *Can. Geotech. J.*, 39, 233-241.
- SERPEN A., B. ATAC et V. GBKMEN (2007). Adsorption of Maillard reaction products from aqueous solutions and sugar syrups using adsorbent resin. *J. Food Eng.*, 82, 342-350.
- SOLEIMANI M. et T. KAGHAZCHI (2008). Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones - An agricultural waste. *Bioresour. Technol.*, 99, 5374-5383.
- SUBBAIAH M.V. et D.S. KIM (2016). Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 128, 109-117.
- SUHAS, P.J.M. CARROTT et M.M.L. RIBEIRO CARROTT (2007). Lignin from natural adsorbent to activated carbon. *Bioresour. Technol.*, 98, 2301-2312.
- TAN I.A.W., B.H. HAMEED et A.L. AHMAD (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chem. Eng.*, 127, 111-119.
- TCHUIFON D.R., S.G. ANAGHO, E. NJANJA, J.N. GHOGOMU, N.G. NDIFOR-ANGWAFOR et T. KAMGAING (2014). Equilibrium and kinetic modelling of methyl orange adsorption from aqueous solution using rice husk and egussi peeling. *Int. J. Chem. Sci.*, 12, 741-761.
- TEMKIN M.I. (1941). Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules. *J. Phys. Chem.*, 15, 296-332.
- UMPUCH C. et S. SAKAEW (2013). Removal of methyl orange from aqueous solutions by adsorption using chitosan intercalated montmorillonite. *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, 35, 451-459.
- WEBER W.J. et J.C. MORRIS (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *J. Sanit. Eng. Div.*, 89, 31-60.
- YAKOUT S.M., M.R. HASSAN, M.E. EL-ZAIDY, O.H. SHAIR et A.M. SALIH (2019). Kinetic study of methyl orange adsorption on activated carbon derived from pine (*Pinus strobus*) sawdust. *Bioresources*, 14, 4560-4574.