

République Algérienne Démocratique et Populaire Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Boudiaf M'SILA

Faculté des sciences

Département de chimie

Numéro de série :.....



Thèse

Présenté pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT LMD

Filière : Chimie

Spécialité : chimie organique

THÈME

*Réactivité de composés organiques azoïques sur des surfaces
modifiées de carbones activés biosourcés*

Présenté par :

DJABER Sabah

Soutenu publiquement le 30/04/2025

Devant le jury composé de :

| | | | |
|------------------------|------------|------------------------------|------------|
| Mr. MERROUCHE Abdellah | Professeur | Université de M'sila | Président |
| Mr. REFFAS Abdelbaki | Professeur | Université de M'sila | Rapporteur |
| Mr. DEBIH Elhadi | Professeur | Université de M'sila | Examineur |
| Mr. TELLI Laid | Professeur | Université de M'sila | Examineur |
| Mr. BENMEKHBI Lotfi | Professeur | Université de Constantine3 | Examineur |
| Mr. CHERIET Thamer | Professeur | Université de Oum-El-Bouaghi | Examineur |

Année universitaire : 2024/2025.

Dedicaces

A mon mère (حفظها الله)

A mon père (رحمه الله),

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura leur exprimer la profondeur de mes sentiments.

Remerciement

Avant tout, je tiens à remercier ALLAH, le Tout-Puissant, qui m'a donné l'envie, la force et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à mon pays, l'Algérie, pour ses efforts constants en matière de soutien à l'éducation et à la recherche scientifique. Je remercie également l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, véritable pilier de ma formation académique, pour m'avoir offert les meilleures conditions possibles pour réussir ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire Matériaux Inorganiques (L.M.I.) de l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur **Mokrani Cheikh**, Directeur du Laboratoire Matériaux Inorganiques, pour m'avoir accueillie au sein de ce Laboratoire, ainsi qu'à Monsieur **Kheniche Abdelhakim**, Chef du Département de Chimie, pour son soutien précieux.

Je souhaite également adresser mes sincères remerciements à Monsieur **Ouali Ameur** pour son aide constante et son soutien indéfectible.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude et reconnaissance à mon encadrant, Monsieur **Reffas Abdelbaki**, Professeur à l'Université de M'sila, qui a bien voulu accepter l'encadrement de cette thèse et m'accompagner avec sagesse et soutien indéfectible tout au long de ce travail. Son encadrement a été une véritable source d'inspiration, me fournissant des orientations précieuses qui ont contribué au développement de mes compétences de recherche et m'ont permis de surmonter les défis rencontrés. J'apprécie profondément son engagement et sa vigilance, ce qui a permis d'améliorer la qualité de ce travail et d'obtenir des résultats remarquables. Aucun mot ne saurait exprimer pleinement ma reconnaissance pour le soutien scientifique et humain qu'il m'a apporté.

Mes remerciements vont également à Monsieur **El-Shafey I. E.-S.**, Professeur à l'Université de Muscat, pour son aide généreuse, ainsi que pour ses conseils fructueux et

ses orientations toujours judicieuses. Il a su m'apporter un soutien scientifique et moral constant, et grâce à lui, j'ai appris à ne jamais baisser la tête devant l'adversité.

Je suis profondément reconnaissante à Monsieur **Merrouche A.**, Professeur à l'Université de M'sila, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'à Monsieur **Debih El.**, Professeur à l'Université de M'sila, qui a bien voulu juger ce travail. Je remercie également Monsieur **Telli L.**, Professeur à l'Université de M'sila, pour sa participation au jury.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur **Benmekhebi L.**, Professeur à l'Université de Constantine, pour avoir accepté de faire partie du jury, ainsi qu'à Monsieur **Cheriet Th.**, Professeur à l'Université de Oum-El-Bouaghi, pour sa contribution au jury.

Je remercie également Monsieur **Dakhouche A.**, Monsieur **Ladeghem D.J.**, Madame **Benaïche G.H.**, Madame **Belhadad O.** et Madame **Mereitet F.** pour leur soutien.

Un grand merci à Monsieur **Selmane T.**, Maître de Conférences B à l'Université de Ghardaïa, ainsi qu'à Monsieur **Zeghode L.**, Maître de Conférences A à l'Université d'El-Oued.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur **Zokal A.**, Directeur Technique au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) de Laghouat, pour la réalisation de toutes les caractérisations, ainsi que Madame **Bahloul S.**, Directrice Technique au CRAPC de Batna, Monsieur **Ait Merzeg F.**, Directeur Technique au CRAPC de Béjaïa, et Monsieur **Sahnoune D.**, Maître de Recherche au CRAPC de Biskra.

Je remercie également les ingénieurs du laboratoire de chimie de l'Université de Muscat, ainsi que les doctorants **Shahad Al-H.**, **Aisha Al-M.**, **Houda Al-Sh.** et **Dr. NaheedS.**. Mes remerciements vont également à **Arioua N.**, **Seghiri K.**, **Ameur S.**, **Abderaouf KH.** et aux ingénieurs des laboratoires de l'Université de M'sila pour leur aide précieuse et leur disponibilité constante.

Un immense merci à mes amis et à toutes les personnes qui m'ont aidée, de près ou de loin, dans l'élaboration de ce travail. Je remercie aussi **Zohra Baassou**, **Nadjma Lahmer**, **Lamia Dhouadi**, **Sarra Merabet** et **Marwa Bachiri** à l'Université de M'sila, **Khadidja H.** à

l'Université de Biskra, **Souad F.** à l'Université de Tlemcen, **Chaima A.** à l'Université d'El-Oued pour les moments partagés de travail et de convivialité.

Enfin, je ne saurais comment remercier ceux qui ont été à l'origine de tout : ma famille. Je ne pourrai jamais leur rendre ne serait-ce qu'une infime partie de ce qu'ils ont fait et continuent de faire pour moi. J'espère que ce travail témoigne de toute ma reconnaissance et de mon estime à leur égard.

Liste des Figures

Chapitre I. Revue bibliographique

| | |
|---|----|
| Figure 1. Classification de l'UICPA des isothermes d'adsorption..... | 24 |
| Figure 2. Types de boucles d'hystérésis classés par l'IUPAC..... | 25 |
| Figure 3. Structure générale du carbone activé | 31 |
| Figure 4. Mécanisme des adsorptions..... | 36 |

Chapitre II. Methodes de preparation des carbones activés, techniques de caracerisation et protocoles d'adsorption et de desorption

| | |
|---|----|
| Figure 5. Les spathes du pollen du palmier dattier..... | 41 |
| Figure 6. Représentation schématique de la préparation des carbones activés non modifiés..... | 45 |
| Figure 7. Représentation schématique de la préparation des carbones activés modifiés (CAO, CAR et CAOR)..... | 45 |

Chapitre III. Résultats et discussions de caractérisation des carbones activés

| | |
|---|----|
| Figure 8. Photographies MEB du carbone activé (Image transversale)..... | 64 |
| Figure 9. Photographies MEB de du carbone activé (Image longitudinale)..... | 65 |
| Figure 10. DRX des carbones activés non modifiée..... | 67 |
| Figure 11. DRX des carbones activés modifiées et non modifiées..... | 67 |
| Figure 12. Spectres EDS des carbones activés non modifiés..... | 70 |
| Figure 13. Spectres EDS des carbones activés modifiés..... | 71 |
| Figure 14. Analyse thermogravimétrique (ATG) des carbones activés non modifiées sous atmosphère d'azote..... | 74 |
| Figure 15. Analyse thermogravimétrique (ATG) des carbones activés modifiées sous atmosphère d'azote | 75 |
| Figure 16. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) des carbones actifs modifiés | 77 |

| | |
|--|-----|
| Figure 17. (a) Spectres de IRTF des carbones activés non modifiés, (b) Spectres de IRTF des carbones activés modifiés..... | 81 |
| Figure 18-a. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) des carbones activés non modifiés..... | 84 |
| Figure 18-b. Spectres XPS de surface des CAR, CAO et CAOR..... | 87 |
| Figure 19. pH_{PZC} des carbones activés non modifiés..... | 89 |
| Figure 20. Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K des carbones activés non modifiés et modifiés..... | 93 |
| Figure 21. Distribution de la taille des pores à partir de la méthode BJH pour les carbones activés non modifiés et modifiés..... | 95 |
| <u>Chapitre IV. Résultats et discussions : adsorption des colorants azotiques sur les carbones actives modifiées et non modifiées</u> | |
| Figure 22. Effet de la masse d'adsorbant des carbones activés non modifiés sur le colorant RC. | 98 |
| Figure 23. Effet du pH sur l'adsorption du colorant RC | 99 |
| Figure 24. Effet de la salinité sur l'adsorption du colorant RC..... | 101 |
| Figure 25. La cinétique d'adsorption du RC sur les carbones activés non modifiés..... | 105 |
| Figure 26. Isotherme d'adsorption à l'équilibre du RC sur les carbones activés non modifiés. | 108 |
| Figure 27. Effet du pH sur l'adsorption du RC et GJB sur les types de carbones activés modifiés..... | 112 |
| Figure 28. Cinétique d'adsorption du RC et GJB sur les carbones activés modifiés..... | 117 |
| Figure 29. Effet de salinité sur La cinétique d'adsorption du RC et GJB sur les carbones activés modifiée..... | 118 |
| Figure 30. Isotherme d'adsorption a l'équilibre du RC et GJB sur les carbones activés modifiés..... | 123 |
| Figure 31. Isotherme d'adsorption à l'équilibre du RC et GJB sur les carbones activés (CA150, CAR, CAO et CAOR) à 40°C..... | 124 |
| Figure 32. IRTF après l'adsorption (a) RC et (b) GJB sur des carbones activés modifiés..... | 128 |

| | |
|--|-----|
| Figure 33. pH final en fonction du pH initial de l'adsorption du RC et GJB sur des carbones activés modifiés..... | 129 |
| Figure 34. Mécanisme d'adsorption des colorants RC et GJB sur le carbone activé..... | 130 |
| Figure 35. Désorption du RC et GJB adsorbés préalablement sur les carbones activés modifiés..... | 135 |
| Figure 36. Mécanisme de désorption par le solvant DMF des colorants RC et GJB adsorbés préalablement sur le carbone activé..... | 135 |

Liste des tableaux

Chapitre 1. Revue bibliographique

Tableau 1. Equations et paramètres des modèles isothermes29

Tableau 2. Equations et paramètres des modèles cinétiques.....31

Chapitre II. Méthodes de préparation des carbones activés, techniques de caractérisation et protocoles d'adsorption et de désorption

Tableau 3. Les caractéristiques physico-chimiques du RC et GJB.....54

Chapitre III. Résultats et discussions : de caractérisation des carbones activés

Tableau 4. Caractérisation des carbones activés.....62

Tableau 5. Analyse EDS et analyse élémentaire des carbones activés non modifiés et modifiés.....69

Tableau 6-a : Analyse élémentaire de la surface des carbones activés non modifiés par XPS...82

Tableau 6-b : Analyse élémentaire de surface des CA150, CAO et de leurs formes réduites.....85

Tableau 7. Analyse chimique de surface des carbones activés.....89

Tableau 8. Texture de surface des carbones activés non modifiés et modifiés.....92

Chapitre IV. Résultats et discussions : Adsorption des colorants azoïques sur les carbones actives modifiés et non modifiés

Tableau 9. Paramètres cinétiques de l'adsorption du RC sur les carbones actives non modifiés.....104

Tableau 10. Paramètres d'isothermes d'adsorption à l'équilibre du RC sur les carbones actives non modifiés.....109

Tableau 11. Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du RC sur des carbones activés non modifiés.....110

Tableau 12. Paramètres de cinétiques de l'adsorption RC et GJB sur les carbones activés.....116

| | |
|---|-----|
| Tableau 13. Paramètres d'isothermes d'adsorption à l'équilibre du RC et GJB sur les carbones activés modifiés..... | 122 |
| Tableau 14. Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du RC et GJB sur les carbones activés modifiés..... | 126 |

Liste des symboles et des abréviations

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BET: Brunauer, Emmett et Teller

BJH : Barret, Joyner et Halenda'

CAs : Carbones Activés

CAR: Carbone Activé Réduit

CAO : Carbone Activé Oxydé

CAOR : Carbone Activé Oxydé Réduit

C.H.N : Carbon.Hydrogen.Nitrogen

DIP : Distribution Intra-Particule

DRX : Diffraction des Rayons X

DTG : Differential Thermogravimetric

DSC : Différentiel Scanning Calorimetry

Ea : Energie d'Activation

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy

g : gramme

GJB : Green Janus B

IRTF : Spectoscopie Infrarouge a Transformée de Fourier

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

M : Molaire

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

PPO : Pseudo-Premier Ordre

PDO : Pseudo- Deuxième Ordre

pH : Potentiel d'Hydrogène

pH_{pzc}: **pH of the Point of Zero Charge**

R : Constante des gaz parfaits

RC : Rouge Congo

SPPD : Spathe du Pollen du Palmier Dattier

T : Température

UV : Ultraviolet-Visible

XPS : X Ray Photoelectrons Spectroscopy

Xp : Rapport d'imprégnation

ΔG^0 : Energie de Gibbs standard

ΔH^0 : Enthalpie standard

ΔS^0 : Entropie standard

Sommaire

| | |
|--|----|
| Chapitre I. Revue bibliographique..... | 19 |
| I.1 Adsorption..... | 20 |
| I.2 Dynamiques d'adsorption sur charbon actif..... | 20 |
| I.3 Les forces adsorption..... | 21 |
| I.3.1 Forces de Van der Waals..... | 21 |
| I.3.2 Forces électrostatiques..... | 22 |
| I.3.3 Liaison hydrogène..... | 22 |
| I.3.4 Interactions hydrophobes..... | 22 |
| I.4 Classification des isothermes d'adsorption..... | 23 |
| I.4.1 Classification de l'IUPAC..... | 23 |
| I.4.2 Classification des d'hystérésis..... | 25 |
| I.5 Théorie de l'équilibre d'adsorption..... | 26 |
| I.5.1 Modèle de Langmuir..... | 26 |
| I.5.2 Modèle de Freundlich..... | 26 |
| I.5.3 Modèle de Sips..... | 26 |
| I.5.4 Modèle de Redlich-Peterson..... | 27 |
| I.5.5 Modèle de Temkin..... | 27 |
| I.5.6 Modèle de Toth..... | 27 |
| I.5.7 Modèle BET..... | 28 |
| I.6 Cinétique d'adsorption..... | 30 |
| I.6.1 Modèle de diffusion poreuse..... | 30 |
| I.6.2 Modèle de pseudo-first ordre..... | 30 |
| I.6.3 Modèle de pseudo-second ordre..... | 31 |
| I.7 Charbon actif et modification de la surface (fonctionnalisation de surface)..... | 32 |
| I.7.1 Charbon actif..... | 32 |

| | |
|---|----|
| I.7.2 Production de charbon actif | 33 |
| I.8 Modification de la surface (fonctionnalisation de surface)..... | 34 |
| I.9 Mécanisme d'adsorption | 35 |
| I.10 Résultats de quelques travaux sur l'adsorption des colorants azoïques..... | 36 |
| Chapitre II. Méthodes de préparation des carbones activés, techniques de caractérisation et protocoles d'adsorption et de désorption..... | 40 |
| II.1 Préparation et caractérisation des carbones activés | 41 |
| II.1.1 biomasses..... | 41 |
| II.1.2 Matériel..... | 42 |
| II.1.3 Préparation et fonctionnalisation des carbones activés | 42 |
| II.1.4 Caractérisation physicochimique des adsorbants | 45 |
| II.2 Adsorption des colorants d'une solution aqueuse sur les carbones activés préparés | 50 |
| II.2.1 Materials | 50 |
| II.2.2 Préparation des solutions pour l'adsorption | 53 |
| II.2.3 Etude paramétrique..... | 53 |
| Chapitre III. Résultats et discussions de caractérisation des carbones activés | 57 |
| III.1 Caractérisation des carbones activés..... | 58 |
| III.1.1 Effet de température d'activation et le taux d'acide phosphorique sur les propriétés des carbones activés | 58 |
| III.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 61 |
| III.1.3 Diffraction des rayons X (DRX) | 64 |
| III.1.4 Analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et analyse C.H.N | 66 |
| III.1.5 Analyse thermogravimétrique (ATG) | 70 |
| III.1.6 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)..... | 74 |
| III.1.7 Analyses par infra-rouge à transformée de Fourier(IRTf)..... | 76 |
| III.1.8 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) | 80 |
| III.1.9 Le pH du point de charge nulle (pH _{PZC}) et les groupes fonctionnels de surface..... | 85 |
| III.1.10 Surface spécifique et porosité..... | 88 |

| | |
|--|-----|
| Chapitre IV. Résultats et discussions : Adsorption des colorants azoïques sur les carbones actifs modifiés et non modifiés | 94 |
| IV.1 Adsorption de colorant anionique rouge congo sur les carbones activés non modifiés..... | 95 |
| IV.1.1 Effet de la masse des adsorbants sur l'adsorption de colorant rouge congo | 95 |
| IV.1.2 Effet du pH de la solution sur l'adsorption du rouge congo..... | 97 |
| IV.1.3 Effets de la salinité..... | 98 |
| IV.1.4 Cinétique d'adsorption..... | 100 |
| IV.1.5 Isotherme d'adsorption à l'équilibre | 104 |
| IV.1.6 Thermodynamique | 107 |
| IV.2. Adsorption des colorants anioniques (RC) et cationique (GJB) sur les carbones activés modifiés | 109 |
| IV.2.1 Effet du pH sur l'adsorption | 109 |
| IV.2.2 Cinétique d'adsorption..... | 111 |
| IV.2.3 Spectroscopie infrarouge après adsorption (IRTF)..... | 125 |
| IV.2.4 pH après adsorption | 127 |
| IV.3 Mécanisme d'adsorption des colorants RC et GJB sur le carbone activé..... | 128 |
| IV.2.6 Etude de désorption du RC et GJB | 130 |
| Conclusion générale | 134 |
| Références | 142 |

Introduction

Les procédés d'adsorption pour le traitement de l'eau ont une longue et riche histoire. L'utilisation du charbon actif pour la purification de l'eau remonte à 2000 avant J.-C., où il était utilisé à des fins médicales par les anciens Égyptiens, sous la forme de charbon de bois. Les propriétés d'adsorption du charbon pour les gaz ont été signalées pour la première fois par Scheele en 1733, puis par Fontana en 1777. En 1785, Lowitz a observé la capacité du charbon de bois à décolorer de nombreux liquides.

De plus, Lowitz a été le premier à utiliser expérimentalement du charbon de bois en poudre pour éliminer les mauvaises odeurs de l'eau entre 1789 et 1790. Les premières applications du charbon dans une station de traitement de l'eau pour éliminer les odeurs phénoliques chlorées ont été rapportées par Baylis aux États-Unis et Sierp en Allemagne en 1929. La même année, la Hackensack Water Company (New Jersey) a utilisé du charbon actif en poudre (CAP) pour éliminer les odeurs de l'eau causées par les déchets d'une usine de dénaturation de l'alcool. En 1932, 400 stations de traitement de l'eau utilisaient du charbon pour contrôler les odeurs dans l'eau potable.

Aujourd'hui, le charbon actif en poudre et granulaire est largement utilisé dans le monde entier dans l'industrie du traitement de l'eau et des eaux usées. Les objectifs actuels vont bien au-delà du simple traitement des goûts et des odeurs, avec un accent croissant sur l'élimination des composés organiques qui peuvent être cancérigènes pour l'homme. Il est certain que la technologie d'adsorption continuera à jouer un rôle majeur dans le traitement de l'eau potable et des eaux usées.

Les colorants azoïques sont des substances synthétiques qui posent un grave risque environnemental en raison de leur toxicité élevée. Ils appartiennent à une catégorie de colorants organiques connus pour leur forte résistance à la dégradation naturelle. Malheureusement, l'inefficacité ou l'insuffisance des traitements des eaux usées a entraîné le déversement de grandes quantités de ces colorants dans les cours d'eau [1]. Actuellement, le rouge congo est largement utilisé dans diverses applications, telles que les tests de laboratoire, les indicateurs de pH, les colorations histologiques et dans l'industrie textile [2]. Les colorants, en plus de nuire à l'apparence visuelle de l'eau, réduisent la transmission de la lumière et perturbent la photosynthèse, ce qui bouleverse l'écosystème aquatique. De plus, bon nombre de ces colorants sont toxiques et représentent un danger pour les communautés aquatiques ainsi que pour la santé humaine, affectant notamment le système nerveux central, le système reproducteur, les reins, le

cerveau et le foie. Ces substances peuvent avoir des effets graves, tels que le cancer, des anomalies congénitales, des mutations génétiques, et d'autres problèmes de santé [3],[4].

L'adsorption par le charbon actif s'est révélée être une méthode très efficace et rapide pour l'élimination des polluants, grâce à son fonctionnement simple et efficace [5],[6]. Par conséquent, il est nécessaire de disposer d'un charbon actif avec une grande capacité d'adsorption et une cinétique d'adsorption rapide. Le choix d'un précurseur approprié pour la préparation du charbon actif et la méthode d'activation sont essentiels pour obtenir un charbon actif avec de hautes performances d'adsorption [7]. Les résidus agricoles et les sous-produits sont considérés comme des alternatives prometteuses pour la production de charbon actif. De nombreux matériaux ont été utilisés pour préparer du charbon actif destiné à l'élimination des colorants, tels que le marc de café [8], les folioles de palmier [9], Feuilles de figuier [10], Déchets de plante de pomme de terre [11], les rafles de maïs [12], les déchets de pelures de mangoustan [13], le Cocos nucifera [14]. Les spathes de palmier-dattier constituent l'un des déchets de biomasse les plus disponibles en Algérie en raison du grand nombre de palmiers en Algérie, avec une production annuelle moyenne d'environ 500 000 tonnes de dattes par an [15]. Ce type de déchet de palmier n'a pas encore été utilisé pour la production de charbon actif. Cette étude est la première de son genre au niveau de l'Algérie à utiliser les spathes de palmier dattier comme source pour la production de charbon actif, car les recherches précédentes n'ont pas porté sur ce type de déchet. En raison de leur abondance et de leur disponibilité facile, les spathes de palmier dattier offrent une opportunité idéale pour développer des matériaux de charbon actif avec une grande efficacité d'adsorption des polluants, notamment les colorants rouge congo (RC) et vert janus B (GJB). L'acide phosphorique est utilisé dans le processus d'activation du charbon actif en tant qu'agent fondamental pour développer la structure poreuse de ce charbon actif [12], augmentant ainsi sa surface spécifique et améliorant sa capacité d'adsorption. Cette innovation représente une étape importante vers l'utilisation durable et efficace des ressources locales, augmentant leur valeur économique et environnementale, et soutenant les efforts pour développer des solutions durables et innovantes de traitement de l'eau. Cette étude vise à produire du charbon actif à partir de spathes de palmier-dattier à une température de 450°C en utilisant l'activation par l'acide phosphorique, et à évaluer son efficacité dans l'élimination du colorant rouge congo (RC) et vert janus B (GJB) des solutions aqueuses sous différentes conditions de cinétiques et d'équilibre. Le type de charbon actif ayant une capacité d'adsorption élevée est sélectionné pour subir des modifications de surface à travers des processus d'oxydation, de réduction et d'oxydation puis réduction. La réduction est une technique nouvelle dans le domaine du charbon actif, ayant été

précédemment utilisée pour contribuer à restaurer la structure conductrice du graphite dans l'oxyde de graphène réduit [16]. Dans cette étude, l'activité des carbones activés a été évaluée en examinant ses interactions avec deux types de colorants azoïques, l'un anionique et l'autre cationique, afin de comprendre les réactions sur la surface des carbones activés dans ses états réduits et oxydés.

Cette thèse est structurée en deux parties principales. La première partie présente une revue bibliographique approfondie sur l'adsorption, en couvrant la dynamique du processus, les forces impliquées, la classification des isothermes, ainsi que les modèles d'équilibre et de cinétique d'adsorption. Elle explore également les différentes méthodes de production du charbon actif, les modifications de surface, et les mécanismes d'adsorption associés. Cette partie met en exergue les résultats d'études antérieures sur l'adsorption des colorants azoïques.

La deuxième partie consacrée à l'étude expérimentale et est subdivisée en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré aux matériaux et aux méthodes utilisées pour la préparation des carbones activés à partir des résidus végétaux (SPPD), ainsi aux techniques de qu'à la caractérisation des matériaux obtenus. Ce chapitre traite également l'étude expérimentale de l'élimination des deux types de colorants azoïques en phase liquide par des carbones activés préparés. Le deuxième et troisième chapitre sont dédiés à la présentation détaillée des résultats obtenus et à leurs description et discussion approfondie.

Chapitre I

Revue bibliographique

I.1 Adsorption

Le processus d'adsorption désigne la condensation de molécules, présentes dans une phase liquide et appelées adsorbats, à la surface d'un support de matériau solide, nommé adsorbant. Ce phénomène varie selon plusieurs facteurs, tels que les différences de charge électrique, les réactions chimiques, les effets de taille et la forme moléculaire [17].

On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique « physiosorption » et l'adsorption chimique « chimisorption ».

I.2 Dynamiques d'adsorption sur charbon actif

L'efficacité du charbon actif comme adsorbant est considérablement influencée par la chimie de sa surface [18], ainsi que par sa porosité [19]. Une compréhension globale de la chimie de surface du charbon actif est d'une grande importance dans les processus d'adsorption, surtout que l'oxygène domine comme élément hétérogène sur la surface externe. La surface du charbon actif peut être hydrophobe en l'absence de groupes de surface contenant de l'oxygène, et elle peut adopter un caractère hydrophile en augmentant la présence de ces groupes de surface. La composition de ces groupes dépend du mode de préparation de la surface d'adsorbant. L'adsorption désigne un phénomène de surface dans lequel des atomes, des molécules ou des ions s'accumulent à la surface d'une phase solide (charbon actif) [20]. Le processus d'adsorption peut être principalement divisé en deux catégories principales en fonction de la nature de l'interaction qui a lieu entre la surface des adsorbants et les espèces adsorbées : l'adsorption physique (énergie entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹) et l'adsorption chimique (énergie excédant 100 kJ.mol⁻¹) [21], on peut distinguer :

➤ Adsorption physique

La physiosorption, un processus gouverné par des forces non spécifiques, telles que les forces de Van der Waals, ne provoque aucune modification chimique des molécules adsorbées. De plus, la chaleur d'adsorption associée à ce processus est relativement faible. Étant principalement un phénomène physique, la physiosorption est généralement réversible en modifiant la température ou la pression. Dans ce type d'adsorption, les molécules se superposent en plusieurs couches, où les molécules de la première couche servent de sites d'adsorption pour celles de la deuxième couche [22]. Dans ce type les sites de physiosorption sont non spécifiques. Les interactions entre molécules se manifestent sous forme de liaisons de Van der Waals, sont de faibles niveaux d'énergie peut être supérieure à 20 kJ/mol [17].

➤ **Adsorption chimique**

La chimisorption implique la création de liaisons chimiques, ce qui signifie que la chaleur générée lors de l'adsorption est similaire à la chaleur produite lors de réactions chimiques. Dans ce processus, une seule couche moléculaire appelée monocouche (les molécules chimisorbées sont fixées à des sites spécifiques), se forme, et il est généralement caractérisé par sa réversibilité difficile avec des vitesses d'adsorption et de désorption très lentes [23]. Ont une forte énergie (supérieure à 100 kJ.mol^{-1}) [17].

I.3 Les forces adsorption

Plusieurs types d'interactions sont impliqués entre la surface de l'adsorbant et les adsorbats, y compris les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques, les liaisons hydrogène et les liaisons hydrophobes.

I.3.1 Forces de Van der Waals

Ces forces sont faibles et sont responsables de l'adsorption physique des adsorbats sur la surface. Trois contributions sont impliquées dans les forces d'attraction de Van der Waals et sont introduites ci-dessous par ordre de leur force d'attraction relative [24]

✓ **Contributions électrostatiques (interactions dipôle-dipôle) :**

Une interaction électrostatique se produit entre les molécules ayant des dipôles permanents, ce qui conduit à une orientation particulière des molécules d'adsorbats et des sites dipôles sur l'adsorbant pour maximiser leur attraction [17].

✓ **Contribution d'induction (interactions dipôle-dipôle induit) :**

Cela est causé par une polarisation induite de molécules non polaires en raison de leur proximité avec un dipôle permanent. Le champ électrique du dipôle déforme la charge électronique. Distribution des autres espèces produisant un dipôle induit, entraînant à nouveau une force attractive [17].

✓ **Contributions de dispersion (forces de dispersion de London) :**

Les forces de dispersion de London constituent une contribution majeure aux forces d'attraction de Van der Waals parmi les molécules non polaires. Ces forces existent pour tous les types de matière et agissent toujours comme une force attractive entre les atomes et molécules adjacents [17].

Le mouvement électronique dans un atome ou une molécule est continu, ce qui fait que la densité électronique fluctue dans le temps et l'espace. À tout moment, il y a un manque de symétrie des électrons autour des noyaux, ce qui forme un dipôle électrique instantané. Ce dipôle oscille avec la variation de la densité électronique. Lorsqu'il est proche d'une surface solide, chaque dipôle instantané d'une molécule approchante induira un dipôle

instantané dans une molécule de surface. Ces deux dipôles interagissent pour produire une attraction instantanée [17]. En plus de ces forces d'attraction, il existe également une force de répulsion, qui se manifeste lorsqu'une molécule adsorbée s'approche très près d'une molécule de surface solide en raison d'un certain degré d'interpénétration de leurs nuages électroniques répulsifs.

I.3.2 Forces électrostatiques

L'attraction électrostatique entre des ions chargés et des sites chargés sur l'adsorbant engendre un phénomène connu sous le nom d'adsorption par échange [25]. Dans ce contexte, les cations entrants, par exemple, se dirigent vers des sites chargés négativement à la surface et échangent leur place avec les cations déjà présents sur ces sites chargés négativement. Ce processus, appelé échange d'ions, implique un transfert des ions de la phase de solution à la phase de surface, ce qui en fait un type spécifique d'adsorption [25].

I.3.3 Liaison hydrogène

La liaison hydrogène se forme entre un groupe donneur de protons AH et un groupe accepteur de protons B, où B est un atome électronégatif tel que l'oxygène, l'azote ou le fluor, ce qui entraîne la formation d'une liaison chimique faible par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène. Les groupes accepteurs de protons peuvent être une paire d'électrons libres d'un atome électronégatif ou une orbitale électronique dans un système insaturé [25].

I.3.4 Interactions hydrophobes

Certaines molécules organiques, telles que les savons, les détergents et les alcools à longue chaîne, présentent des propriétés doubles : elles possèdent une nature hydrophobe en raison des chaînes hydrocarbonées et une nature hydrophile due aux parties ioniques de la molécule. Lorsqu'elles sont ajoutées à l'eau, les groupes hydrophiles forment des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, tandis que les chaînes hydrophobes cherchent à s'éloigner du milieu aqueux. Cela entraîne l'accumulation de ces molécules à l'interface air-eau, ou, lorsque cette interface est saturée, elles se regroupent dans la solution aqueuse sous forme de micelles, où les chaînes hydrophobes s'associent entre elles, loin des molécules d'eau. Ce comportement d'auto-agrégation des chaînes hydrophobes est connu sous le nom d'interaction hydrophobe [25].

I.4 Classification des isothermes d'adsorption

I.4.1 Classification de l'IUPAC

Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées suivant six classes :

- Les isothermes de type I indiquent la formation d'une monocouche, où l'adsorbat se dispose en une seule couche à la surface de l'adsorbant. Ces isothermes sont couramment utilisés pour décrire l'adsorption de substances sur des adsorbants microporeux en raison de leur augmentation initiale rapide de l'adsorption, qui diminue ensuite progressivement à mesure que la surface s'approche de la saturation [26].
- Les isothermes de type II impliquent l'adsorption sur des surfaces solides, qui peuvent être non poreuses ou macroporeuses. Cette adsorption continue d'augmenter avec l'augmentation de la pression ou de la concentration et n'a pas de point de saturation bien défini, principalement en raison des fortes interactions entre les molécules adsorbées [26].
- Les isothermes de type III non poreux ou macroporeux avec fortes interactions adsorbat-adsorbat et formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption et avant que la surface ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. Un tel comportement suggère que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses. Le type III assez rare, met en évidence l'absence de toute zone plane et indique également la formation immédiate de multiples couches d'adsorption. Cela indique le manque d'attraction entre l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que des interactions significatives entre les molécules adsorbées elles-mêmes [26].
- Les isothermes de types IV (fréquent) et V (très rares) peut être le résultat de la création de couches successives d'adsorbant à la surface du solide lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées elles-mêmes. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la deuxième couche ne commencent à se remplir que lorsque la première couche est presque terminée, et des boucles d'hystérésis apparaissent dans les deux types [27]. Il distingue l'adsorption sur les matériaux mésoporeux [28].
- L'isotherme de type VI se démarque en tant qu'un cas spécial, illustrant une adsorption multicouche progressive sur une surface uniforme et non poreuse [29]. Cette isotherme n'a été décrite que récemment.

La classification de l'IUPAC est perçue comme une extension et un approfondissement de la classification de Giles, mettant davantage l'accent sur la précision et le détail dans la caractérisation des isothermes.

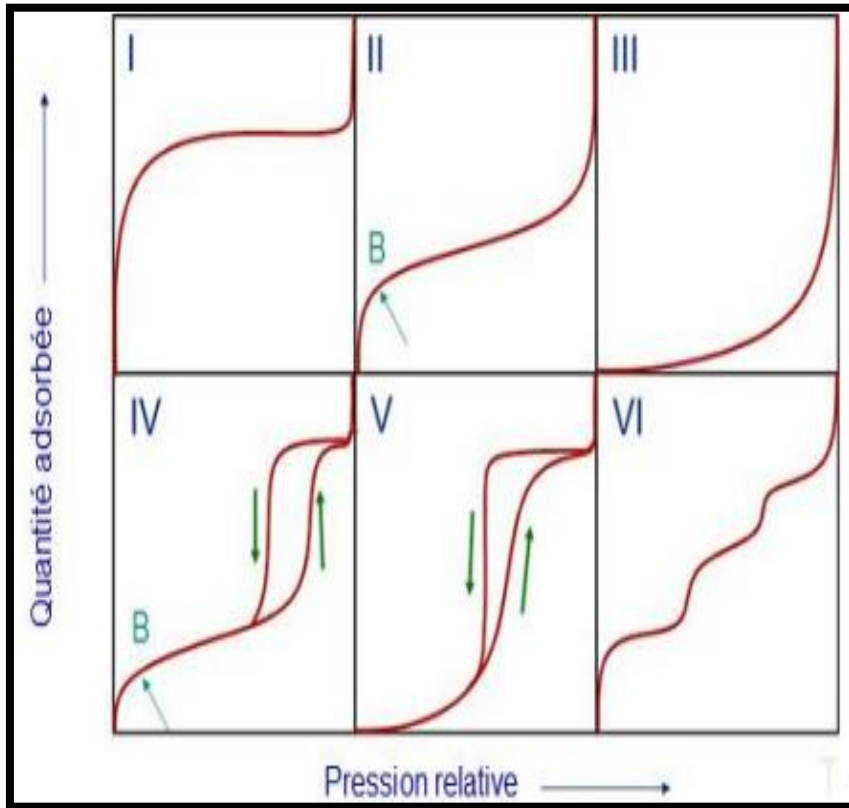


Figure 1. Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption [26]

I.4.2 Classification des d'hystérésis

La classification de l'IUPAC de 1985 a identifié les types H1, H2, H3 et H4. Chacun de ces quatre types uniques est étroitement associé à des caractéristiques spécifiques de la structure des pores et au mécanisme d'adsorption sous-jacent.

- ✓ Le type de boucle H1 est présent dans les matériaux qui présentent une gamme limitée et cohérente de mésopores [30]. Il indique des matériaux poreux présentant une répartition limitée des pores cylindriques [28]
- ✓ La présence d'anneaux de type H2 témoigne du manque de définition claire de la taille et de la forme des pores [31].
- ✓ Les types H3 et H4 sont observés comme adsorbants avec des pores fendus ou des particules en forme de feuille (H3). Dans le cas de H4, la distribution de la taille des pores se situe principalement dans la plage des petits pores [31]. Dans ce cas, l'adsorbant est la structure principale des micropores, et il est recommandé d'observer ce type d'hystérésis dans les parties actives du charbon actif [29], [28].

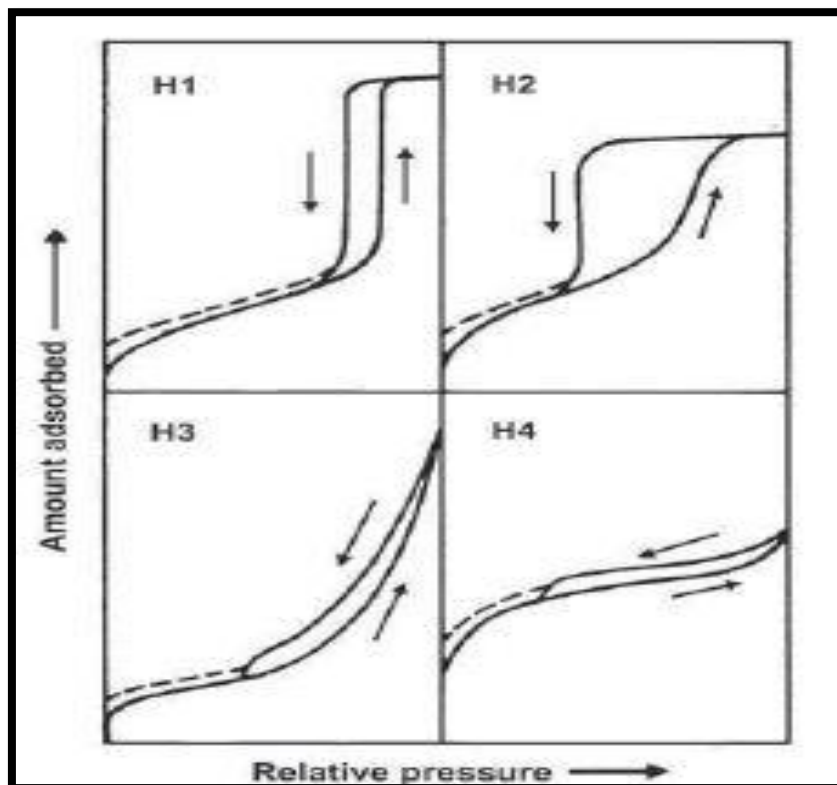


Figure 2. Types de boucles d'hystérésis classés par l'IUPAC [26]

I.5 Théorie de l'équilibre d'adsorption

Quand un adsorbant est exposé à une solution, les substances adsorbées commencent à s'accumuler à la surface de l'adsorbant. Initialement, le taux d'adsorption est considérablement élevé, mais au cours du temps, les substances adsorbées se détachent de la surface d'adsorbant et retournent dans la solution. Ce processus d'adsorption suivi de désorption se poursuit jusqu'à ce que les taux des deux processus deviennent équivalents. Cette phase est communément appelée l'équilibre dynamique ou simplement "équilibre". À l'équilibre, il est possible de calculer la quantité adsorbée en observant la diminution de la concentration de l'adsorbat tout en prenant en considération le volume d'adsorption et la quantité d'adsorbant utilisée [32].

I.5.1 Modèle de Langmuir

En 1918, Langmuir a proposé que l'adsorption se produit exclusivement sur des sites locaux bien définis à la surface du charbon actif. Chacun de ces sites ne peut accueillir qu'un seul atome ou molécule, et il n'y a aucune interaction entre atomes ou molécules adjacents (pas de migration de molécules d'un site à un autre). Cette hypothèse repose sur l'hypothèse d'homogénéité énergétique de la surface [33]. De plus, le modèle suppose qu'à l'équilibre, tous les sites d'adsorption disponibles seront entièrement occupés, conduisant à la formation d'une monocouche complète d'adsorbat sur l'adsorbant. Le comportement d'adsorption monocouche peut être décrit mathématiquement à l'aide de l'équation de Langmuir (Tableau 1).

I.5.2 Modèle de Freundlich

En 1907, Freundlich a introduit un modèle d'adsorption largement utilisé pour élucider l'équilibre d'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Ce modèle repose sur la notion de distribution exponentielle des sites actifs et de leurs énergies correspondantes. Selon la théorie de Freundlich, les molécules d'adsorbat occupent sélectivement les sites de liaison les plus forts à la surface de l'adsorbant et, à mesure que ces sites se remplissent, les forces de liaison entre l'adsorbat et la surface qui diminuent progressivement [34]. Cette idée est mathématiquement représentée par une équation empirique comme suit (Tableau1).

I.5.3 Modèle de Sips

L'isotherme de Sips, ou l'isotherme combinée de Langmuir-Freundlich (un modèle à trois paramètres), suppose que la surface est homogène, mais que l'adsorption est un processus coopératif influencé par les interactions entre les molécules d'adsorbat. Ce modèle est adapté pour prédire l'adsorption sur des surfaces diverses, en évitant les limitations liées aux concentrations élevées d'adsorbat généralement observées dans le modèle de Freundlich. Ainsi, à

de faibles concentrations d'adsorbat, ce modèle converge vers le modèle de Freundlich, tandis qu'à des concentrations d'adsorbat élevées, il se rapproche du modèle de Langmuir, qui décrit l'adsorption en monocouche [35], [36]. Cela est exprimé par l'équation dans le Tableau 1.

I.5.4 Modèle de Redlich-Peterson

En 1959, Redlich et Peterson ont introduit une équation d'isotherme d'adsorption à trois paramètres, connue sous le nom de modèle d'isotherme de Redlich-Peterson. Ce modèle a été développé en réponse aux limitations observées dans certains systèmes d'adsorption, qui ne peuvent pas être décrites de manière adéquate par les équations d'isothermes à deux paramètres de Langmuir et Freundlich. L'isotherme de Redlich-Peterson est un modèle polyvalent et dérivé de manière empirique, capable de caractériser à la fois les processus d'adsorption monocouche et multicouche. Il représente une approche hybride qui intègre des éléments de l'isotherme de Langmuir et Freundlich, et par conséquent, il a acquis une applicabilité étendue dans divers processus d'adsorption, qu'ils se produisent dans des environnements homogènes ou hétérogènes [37]. Cela est exprimé par l'équation dans le Tableau 1.

I.5.5 Modèle de Temkin

En 1940, Temkin et Pyzhev ont introduit un modèle qui postule un processus d'adsorption multicouche, exclut la prise en compte de concentrations d'adsorbats extrêmement élevées et faibles dans la phase liquide et suggère que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules au sein de la couche diminue linéairement plutôt que logarithmiquement. Ce modèle intègre également les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbat [38], qui peuvent être décrites par l'équation dans le Tableau 1.

I.5.6 Modèle de Toth

En 1971, József Tóth a développé le modèle d'isotherme de Toth, qui constitue une équation empirique alternative visant à améliorer l'ajustement des données expérimentales aux isothermes de Langmuir. Ce modèle s'avère particulièrement précieux pour la caractérisation des systèmes d'adsorption hétérogènes et offre une représentation précise des limites de concentration à la fois en basse et haute extrémité. Cette approche repose sur l'hypothèse que les énergies d'adsorption de la plupart des sites d'adsorption sont inférieures à l'énergie moyenne [39]. Cela est exprimé par l'équation dans le Tableau 1.

I.5.7 Modèle BET

En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller ont développé ce modèle particulièrement intéressant pour expliquer l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces solides, comme l'adsorption d'azote sur des matériaux poreux. Est une méthode pour examiner les structures poreuses et les propriétés de surface [40]. Elle représente une extension de l'isotherme de Langmuir et repose sur l'hypothèse d'un processus d'adsorption multicouche. Le modèle BET (Tableau1), une variante du modèle de Langmuir, intègre plusieurs hypothèses supplémentaires. Il s'agit notamment de :

- ✓ Considérer un processus d'adsorption homogène multicouche,
- ✓ Maintenir une énergie d'adsorption constante pour la première couche, les couches suivantes ayant la même énergie, équivalente à la chaleur de condensation, qui n'est pas affectée par les interactions entre l'adsorbant et adsorbat,
- ✓ En supposant un équilibre entre le taux d'adsorption et le taux de désorption, comme discuté par Al-Ghouti et Wang [41], [42].

Tableau 1. Equations et paramètres des modèles d'isothermes

| | Nom du modèle | Equations d'isotherme | Paramètres des modèles | Références |
|---|------------------|---|---|------------|
| 1 | Langmuir | $q_e = \frac{q_{L\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$ $R_L = \frac{1}{1 - K_L \times C_0}$ | K_L , $q_{L\max}$ R_L : separation factor $1 > R_L > 0$: favorable $R_L > 1$: unfavorable $R_L = 1$: linear | [42] |
| 2 | Freundlich | $q_e = K_F \times C_e^{n_F}$ | K_F , n_F | [42] |
| 3 | Temkin | $q_e = (b_T) \times \ln(K_T \times C_e)$ | b_T , K_T , | [42] |
| 4 | Toth | $q_e = \frac{q_{Th\max} \times K_{Th} \times C_e}{(1 + (K_{Th} \times C_e)^t)^{\frac{1}{t}}}$ | K_{Th} , t , $q_{Th\max}$ | [42] |
| 5 | Redlich-peterson | $q_e = \frac{K_{RP} \times C_e}{(1 + A_{RP} \times C_e)}$ | K_{RP} , $q_{m,RP}$, A_{RP} , n_{RP} | [42] |
| 6 | Sips | $q_e = \frac{q_{SP\max} \times K_{SP} \times C_e^{n_{SP}}}{(1 + A_{SP} \times C_e^{n_{SP}})}$ | K_{SP} , n_{SP} , $q_{SP\max}$ | [42] |
| 7 | BET | $\frac{P}{(P^0 - P)V} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m} \cdot \frac{P}{P^0}$ | Où, V : est le volume d'azote adsorbé exprimé en centimètres cubes par unité de poids de surface solide en grammes (cm^3/g) V_m : est la capacité de monocouche du solide P est la pression d'équilibre de l'azote, P^0 est la pression de vapeur saturée du nitrogène standard, (P/P^0) est la pression relative C : est la constante de BET. | [42] |

Où : C_0 est la concentration initiale, $q_{L\max}$ (mg/g), $q_{Th\max}$ (mg/g) et $q_{SP\max}$ (mg/g) représentent la capacité maximale d'adsorption en monocouche. K_L (L/mg) est la constante de Langmuir et R_L est un coefficient lié à l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé. K_F est la constante de Freundlich et n_F est le facteur d'hétérogénéité ($0 < n_F < 1$). K_T est la constante d'équilibre de Temkin (L/mg), et b_T (J/mol) est un facteur lié à la chaleur d'adsorption. K_{RP} et A_{RP} sont les constantes du modèle de Redlich-Peterson et n_{RP} est l'exposant du modèle de Redlich-Peterson. K_{SP} est la constante du modèle d'isotherme de Sips et n_{SP} est l'exposant du modèle de Sips. k_{Th} est la constante de Toth et t est l'exposant du modèle de Toth.

I.6 Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption joue un rôle crucial dans la régulation du taux d'adsorption, qui détermine à son tour le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans le processus d'adsorption. Les modèles de cinétiques fournissent un aperçu des voies d'adsorption et des mécanismes probables en jeu. Les processus à la frontière entre les phases solide et liquide impliquent de décrire l'adsorption et la disponibilité des sites d'adsorption à travers les étapes suivantes :

I.6.1 Modèle de diffusion poreuse

La disposition des pores d'un charbon actif est souvent un facteur crucial pour influencer ses performances lors de son utilisation, car la diffusion des pores joue souvent un rôle important dans le comportement cinétique global d'un charbon actif. En 1962, Weber et Morris ont introduit le modèle de diffusion intra-particulaire (DIP). Le processus d'adsorption comporte quatre étapes [43].

- ✓ L'adsorption est rapide sur la surface extérieure.
- ✓ Diffusion progressive au sein des particules.
- ✓ Au cours de la dernière étape, une adsorption lente se produit lorsque le soluté se déplace des macropores vers les micropores.
- ✓ La fixation avec les sites de surface peut se produire par adsorption physique ou chimique. Dans les situations impliquant une adsorption réversible, il est important de prendre également en compte la désorption de l'adsorbant de la surface de l'adsorbant [44].

Prédire ou contrôler la durée de la deuxième étape est difficile en raison de l'influence de variables du système telles que la concentration du soluté, la température et la taille des particules adsorbés. Le modèle de la diffusion intra-particulaire a pour but d'étudier l'existence du mécanisme de diffusion lors de l'adsorption, et il est basé sur l'équation donnée par Weber et Morris (1962) (Tableau 2).

I.6.2 Modèle de pseudo-première ordre

En 1898, Lagergren a été le pionnier de l'introduction du modèle de pseudo- première ordre comme moyen d'élucider la cinétique d'adsorption des solutés à partir de solutions aqueuses. Ce modèle repose sur la corrélation linéaire entre la quantité de soluté fixée sur la surface d'un matériau et le temps. De nombreux chercheurs ont largement utilisé ce modèle cinétique pour élucider l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes.

Largement reconnu, ce modèle s'impose comme l'un des choix les plus importants dans l'exploration de la cinétique d'adsorption [45]. L'équation représentant la cinétique du pseudo-première ordre donnée par Lagergren est mentionnée dans le Tableau 2.

1.6.3 Modèle de pseudo-deuxième ordre

Le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre convient parfaitement pour décrire le processus d'adsorption sur toute la plage de temps de contact, en particulier lorsque l'étape déterminant la vitesse implique une chemisorption. L'équation, décrites par [46] est mentionnée dans le Tableau 2.

Tableau 2. Equations et paramètres des modèles de cinétiques d'adsorption

| | Nom du modèle | Equation de cinétique | Paramètre de modèle | Références |
|---|---------------------------------|---|---------------------|------------|
| 1 | Pseudo- première ordre (PPO) | $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$ | k_1, q_e | [47] |
| 2 | Pseudo-deuxième ordre (PDO) | $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$ | k_2, q_e | [47] |
| 3 | Diffusion intra-particule (DIP) | $q_t = (k_{int} t^{0.5} + c)$ | B, k_{int} | [47] |
| <p>Où : q_t (mg/g) et q_e (mg/g) représentent la quantité d'adsorbant adsorbée par unité de poids d'adsorbant à tout moment t (min) et à l'équilibre respectivement. k_1 (min^{-1}), k_2 (g/mg/min) et k_{int} ($\text{mg/g} \times \text{min}^{-0,5}$) sont les constantes de vitesse liées aux modèles de cinétiques de pseudo-première ordre (PPO), pseudo-deuxième ordre (PDO) et à la diffusion intra-particule (DIP), respectivement. C (mg/g) représente l'épaisseur de la couche limite.</p> | | | | |

I.7 Charbon actif et modification de la surface (fonctionnalisation de surface)

I.7.1 Charbon actif

Environ 1500 avant JC, les anciens Égyptiens ont été les premiers à utiliser le charbon actif pour purifier l'huile et à des fins médicinales. Les caractéristiques d'adsorption du charbon (charbon de bois) ont été initialement explorées par le chimiste suédois Karl Wilhelm Scheele en 1773, et en 1785, l'académicien russe Lovitz a réalisé le premier test sur le charbon de bois pour éliminer la couleur des solutions aqueuses. Au XIXe siècle, en Angleterre, le charbon de bois et d'os était utilisé pour purifier et décolorer le sucre de canne. Ce procédé impliquait l'utilisation de précurseurs d'origine végétale activés au CO₂ ou à la vapeur en présence de chlorure métallique. Dans le contexte de la première Guerre mondiale, le charbon actif a trouvé une application pratique dans les appareils respiratoires (masques) destinés à protéger les humains de l'exposition aux gaz. Il est remarquable qu'elle continue à remplir cet objectif aujourd'hui [48]. La polyvalence du charbon actif est évidente dans ses nombreuses applications, fonctionnant comme un adsorbant. Il s'avère précieux dans les environnements domestiques et industriels pour éliminer les odeurs, les goûts, les couleurs indésirables, ainsi que les impuretés organiques et inorganiques dans les eaux usées, la transformation des aliments, la récupération des solvants, la purification de l'air, les industries chimiques, le contrôle de la pollution et la purification des produits chimiques, et produits alimentaires. De plus, il contribue à éliminer les contaminants provenant de diverses industries, notamment les usines d'engrais, les véhicules, le pétrole, les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les textiles [49].

En hydrométallurgie, le charbon actif joue un rôle crucial dans la récupération de l'or [50], de l'argent et d'autres métaux [51]; [52]. De plus, dans le domaine médical, il est utilisé pour éliminer les toxines et les infections bactériennes associées à certaines maladies. Le charbon actif sert également de support catalyseur [53] ; [54].

Divers déchets agricoles et matériaux lignocellulosiques [55], ont été utilisés dans la fabrication du charbon actif. Comme l'épi de maïs [56], la coquille de noisette [57], la coquille de noix de coco [58], le bois [59], le bambou [60], la bagasse de canne à sucre [61] et les folioles du palmier dattier [62] et Marc de café [63]. De plus, divers autres précurseurs tels que le charbon, la tourbe, le lignite, la sciure de bois et le polychlorure de vinyle ont été utilisés. Des matières premières telles que les déchets de palmier à huile [64], les déchets de thé [65], les coquilles d'arachide [66], les noyaux de dattes [67]. [68].

Le charbon actif trouve une application répandue dans la technologie d'adsorption, grâce à sa capacité d'adsorption élevée due à sa structure hautement poreuse, sa grande surface spécifique et sa réactivité de surface accrue [69]. Les structures carbonées contiennent des groupes

fonctionnels clés tels que le carboxyle, carbonyle, phényle, lactone et quinone, contribuant tous à l'adsorption des contaminants[70]. Le charbon actif peut être préparé en utilisant deux méthodes : l'activation physique ou l'activation chimique. L'activation chimique est caractérisée par un processus en une seule étape à des températures relativement basses par rapport à l'activation physique. Outre l'influence des propriétés physiques et chimiques du précurseur (matériau de départ) et les conditions de préparation comme l'agent activateur, le temps d'activation et la température jouent un rôle majeur en influençant les propriétés structurales du charbon actif obtenu [71].

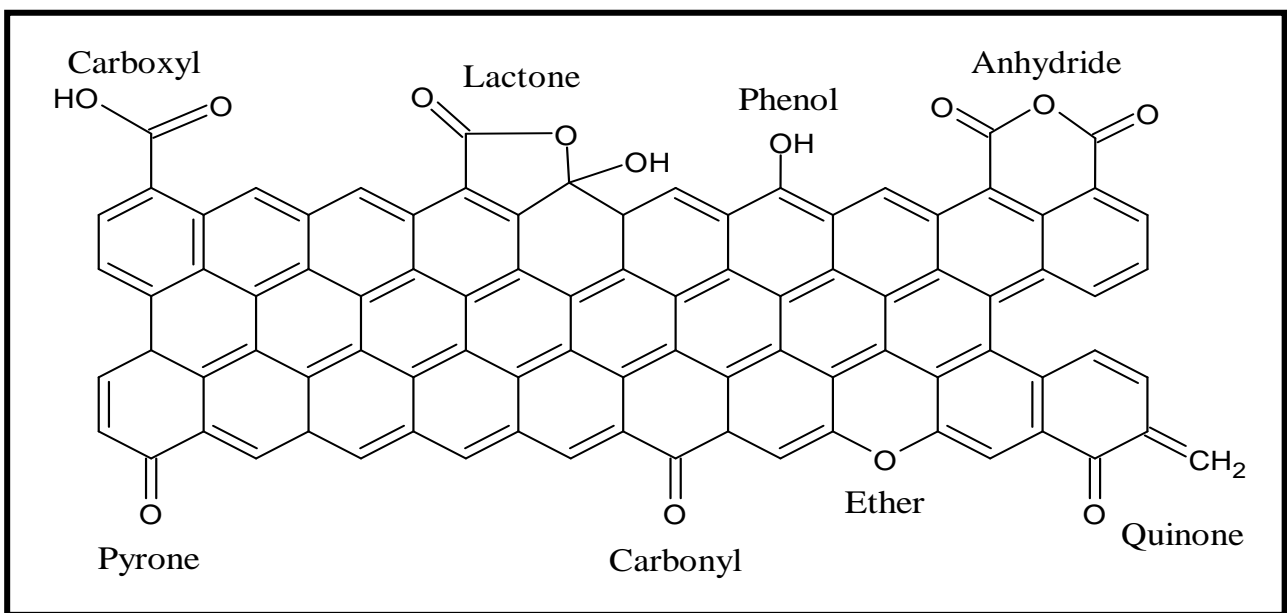


Figure 3. Structure du charbon actif [71].

I.7.2 Production de charbon actif

I.7.2.1 Activation chimique

Au cours du processus d'activation chimique, les matières premières carbonées sont imprégnées de produits chimiques tels que $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 et $NaOH$. Il est ensuite soumis à un traitement thermique dans une atmosphère inerte dans une plage de température de 450 à 700°C. Après activation, l'agent activateur est éliminé par lavage à l'eau, le produit est séparé et séché [72].

I.7.2.2 Activation physique

L'activation physique est une procédure en deux étapes comprenant la carbonisation d'un matériau carboné, suivie de l'activation du charbon obtenu à haute température. Cette activation est obtenue en utilisant des gaz oxydants appropriés comme le dioxyde de carbone, la vapeur ou l'air comme agents activants, contrairement à l'activation chimique [73].

I.8 Modification de la surface (fonctionnalisation de surface)

Plusieurs études ont évalué l'efficacité de l'adsorption sur charbon actif sur un large éventail de polluants, affirmant sa capacité en tant que méthode efficace et écologique pour éliminer divers contaminants. Le charbon actif possède de nombreux avantages qui le positionnent comme une solution optimale pour les applications impliquant l'élimination de polluants.

La modification de la structure du charbon actif a le potentiel d'augmenter sa capacité d'adsorption ou d'élimination de contaminants spécifiques, en utilisant des méthodes chimiques ou physiques (y compris des modifications de température, le choix de la matière première, l'agent activateur et la durée du traitement) [74], [75], [76].

Le traitement acide du charbon actif est un procédé oxydé qui modifie les caractéristiques de surface du charbon actif. Ce procédé aboutit à la génération de groupes de surface acides actifs supplémentaires (surface hydrophile), tels que des groupes carboxyles. En générale ce procédé est utilisé pour améliorer l'adsorption des polluants cationiques via des interactions électrostatiques adsorbat-adsorbant et amélioration de l'élimination des métaux lourds [62]. La capacité d'adsorption de l'ibuprofène a diminué en raison du traitement au $NaOCl$, qui a augmenté le nombre de sites acides tout en diminuant la surface spécifique [77]. Le charbon actif oxydé avec l'acide nitrique oxydant a entraîné une diminution de la surface spécifique, ce qui a entraîné une diminution de l'adsorption du colorant bleu de méthylène (colorant cationique) [62]. La réduction est une procédure qui entraîne une modification des caractéristiques ayant un impact sur les performances d'un matériau [78]. [79].

Les fonctionnalités de surface ont été modifiées lorsque l'hydrazine a été utilisée comme agent réducteur sur l'oxyde de graphène. Cela a abouti à la synthèse d'oxyde de graphène réduit, ce qui a diminué la surface spécifique et la capacité à l'adsorber le colorant bleu de méthylène. Par

conséquent, l'utilisation d'oxyde de graphène plutôt que d'oxyde de graphène réduit est la méthode préférée pour éliminer les contaminants cationiques [80].

La méthode de précipitation a été utilisée en ajoutant de l'acide citrique pour réduire l'effet de la centrifugeuse, tout en réglant la température de réduction à 368 K. Après lavage et séchage, elle a été utilisée pour éliminer le colorant bleu de méthylène et l'ion mercure. L'agent réducteur a maintenu une bonne efficacité d'adsorption, supérieure aux études précédentes [81].

Wang a appliqué l'hydrazine comme agent de référence pour la réduction chimique de l'oxyde de graphène et a utilisé un flux de N_2 à $500^\circ C$ pour la réduction de ce matériau comme méthode alternative. Cette procédure a réussi à éliminer le naphthalène, le 1-naphtol et le Cd^{2+} . L'étude a révélé que l'oxyde de graphène réduit a une capacité d'adsorption plus élevée que l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène après recuit. L'oxyde de graphène réduit se révèle ainsi comme un composé carboné utile qui améliore les capacités d'adsorption [82].

I.9 Mécanisme d'adsorption

La capacité du charbon actif à adsorber le colorant ne consiste pas seulement à éliminer de l'eau, mais constitue plutôt un processus complexe régi par de multiples forces. Ces forces comprennent les forces de Van der Waals [83], les interactions hydrophobes entre les molécules de colorant non polaires et la surface du charbon actif [84], ainsi que les interactions π - π entre les cycles aromatiques du colorant et du charbon actif [85]. L'importance des liaisons chimiques dans l'adsorption des colorants chargés est soulignée, car les groupes hydroxyles à la surface du charbon actif interagissent avec les groupes amines ou carboxyles des molécules de colorant, conduisant à la formation de fortes liaisons hydrogènes [86]. Le processus d'échange d'ions joue également un rôle important, car les ions sodium ou potassium présents à la surface du charbon actif échangent avec les ions présents sur les molécules de colorant ou métaux lourds [87].

Les propriétés du charbon actif (la surface spécifique et la porosité), la nature du colorant et les propriétés de la solution (pH, force ionique et température) sont les facteurs les plus importants contrôlant la capacité d'adsorption [88].

Comprendre le mécanisme d'adsorption des colorants sur le charbon actif ouvrent la porte à de vastes applications dans les domaines du traitement de l'eau.

Lorsque vous voyez un morceau de charbon actif, rappelez-vous sa capacité unique à adsorber des molécules grâce à ce processus complexe. Rappelons également que cette propriété peut être utilisée dans de nombreuses applications comme le traitement des eaux, les industries textiles, les industries pharmaceutiquesetc. [89]. Le charbon actif n'est pas seulement un solide, c'est un trésor caché doté d'énormes pouvoirs qu'il faut découvrir.

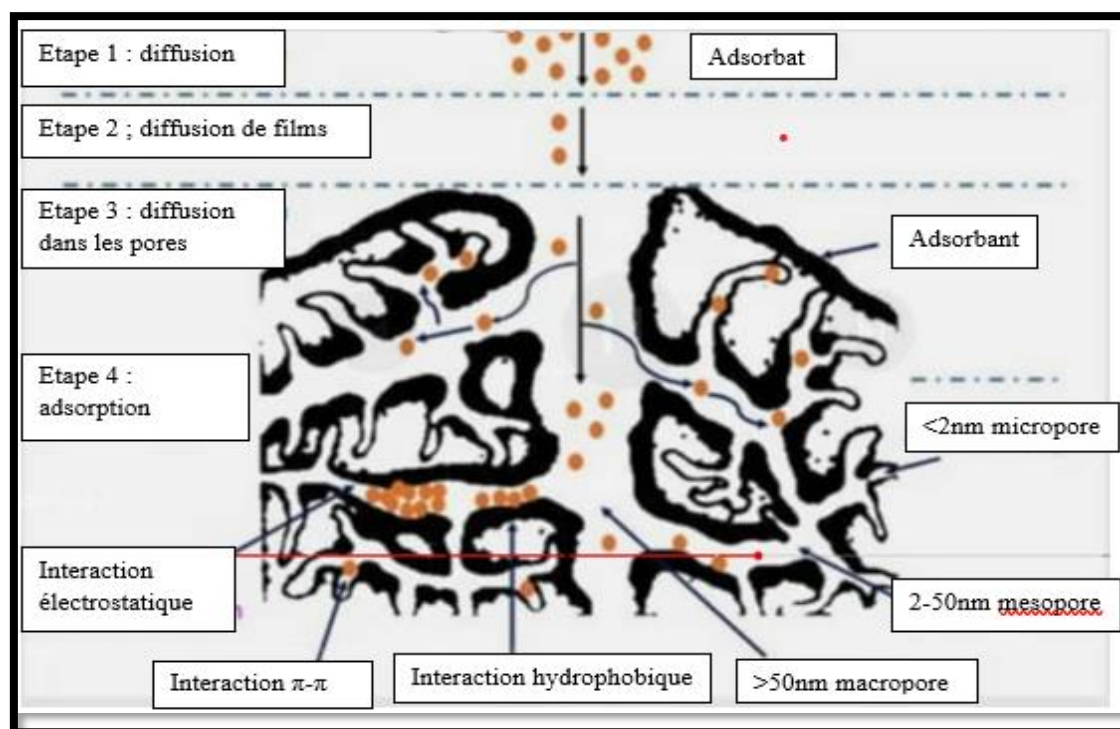


Figure 4. Mécanisme d'adsorption

I.10 Résultats de quelques travaux sur l'adsorption des colorants azoïques

L'adsorption est une méthode d'élimination des polluants des solutions aqueuses, englobant les composés inorganiques entre autres les métaux lourds, produits pharmaceutiques, les colorants et tous les composés organiques. La contamination par les colorants est devenue une préoccupation majeure dans le domaine de la pollution mondiale de l'eau. Les colorants azoïques, qui représentent plus des deux tiers des colorants synthétiques, jouent un rôle important. La production mondiale de colorants azoïques destinés aux industries de la teinture textile, des produits pharmaceutiques et du papier dépasse les 900 000 tonnes, englobant environ 2 000 types différents. Cependant, une fraction importante, environ 10 à 15 %, reste inutilisée et est rejetée dans l'environnement par les eaux usées [90].

L'adsorption est la méthode la plus couramment utilisée pour éliminer les colorants. Elle a démontré sa supériorité sur les techniques alternatives en termes de flexibilité, de simplicité de conception et de coût. De plus, l'adsorption empêche la génération de substances nocives. L'efficacité du processus est influencée par divers facteurs, notamment les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, la surface de l'adsorbant, le rapport adsorbant/adsorbat, la taille des particules de l'adsorbant, la température, le pH de milieu et le temps de contact.

➤ Le charbon actif dérivé de la peau de litchi a subi une modification et une activation à l'aide de réactifs de chlorure de calcium dihydraté ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), chlorure de chrome

(III) ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,) et d'hydroxyde de sodium (NaOH), entraînant la formation d'un complexe de biocharbon activé à base de la peau de litchi. Ce complexe a servi d'adsorbant pour adsorber le rouge congo (RC) dans cette étude. Le composite présentait une surface spécifique BET de $297,18 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. L'adsorption du colorant toxique RC sur le composite a été étudiée, révélant une capacité d'adsorption stable dans la plage de pH de 4 à 9. Des études de cinétiques d'adsorption ont indiqué que le profil de cinétique observé était mieux décrit par le modèle d'Elovich. Les résultats expérimentaux ont démontré une transition d'un système plus homogène (Langmuir) à un système plus hétérogène (Sips) avec une augmentation de la température. Selon le modèle Sips, la valeur maximale de capacité d'adsorption atteinte $631,1 \text{ mg g}^{-1}$ à 50°C [91].

➤ Grâce à une approche nouvelle, respectueuse de l'environnement et facilement disponible, les membranes nanofibres en polyuréthane thermoplastique (MNF-PUT) ont été fabriqués par filage électrostatique, puis modifiés à l'aide d'un co-assemblage polydopamine / polyetherimide (PDA/PEI), ce qui a abouti à une dénaturation de composite connue sous le nom de MNF PDA/PEI- PUT. Les capacités d'adsorption maximales de RC, Sunset Yellow (SY) et MO à pH = 7 ont été déterminées comme étant respectivement de 263, 17 et 23 mg/g. L'effet combiné des liaisons hydrogènes et des interactions électrostatiques devraient être le principal élément contribuant à l'adsorption réussie de RC sur des MNF PDA/PEI- PUT. Les MNF PDA/PEI- PUT sont prometteurs en tant qu'adsorbants potentiels pour le traitement des eaux usées [92].

➤ Une immobilisation réussie a été obtenue en incorporant des nanoparticules d'hématite dans une matrice CS-SDS, comme l'ont démontré certains chercheurs. Les résultats expérimentaux révèlent que l'adsorbant de composite résultant présente une stabilité élevée dans les milieux acides et démontre une capacité d'adsorption considérablement améliorée pour le rouge congo par rapport aux capsules d'hydrogel de chitosane originales en solution aqueuse. Notamment, la capacité d'adsorption de ce composite ($4\,705 \text{ mg/g}$) dépasse celle de nombreux autres adsorbants rapportés dans la littérature. Cependant, il a été observé que le processus d'adsorption implique des mécanismes d'adsorption à la fois physiques et chimiques. Les données de cinétiques d'adsorption pour les capsules d'hydrogel de chitosane s'alignent bien avec un modèle de pseudo-premier ordre, tandis que les données pour le composite résultant sont décrites plus précisément par un modèle de pseudo-second ordre. Ces résultats suggèrent que ce composite constitue un adsorbant alternatif prometteur doté d'une capacité d'adsorption remarquable, ce qui en fait un candidat potentiel pour le traitement des eaux usées. De plus,

l'utilisation de ce composite peut atténuer la toxicité potentielle associée au adsorbant, améliorant ainsi son adéquation aux applications environnementales [93] et plus spécialement les colorants azoïques.

➤ Medjdoubi et al, étudié l'adsorption de colorant cationique Janus Green B (JGB) sur un matériau naturel peu coûteux. La diatomite était utilisée comme adsorbant naturel et était modifiée par un simple traitement acide. Toutes les analyses physiques et chimiques ont été réalisées en utilisant différentes techniques. Les résultats ont montré que l'adsorption du colorant Janus Green B (JGB) a été relativement rapide, l'équilibre a été atteint après 90 minutes et la valeur maximale d'adsorption a été enregistrée à 39,89 mg/g. Cela en fait un bon adsorbant et peu coûteux [94].

➤ L'étude menée par le chercheur Dakhil Nassir Taha a montré que l'argile minérale naturelle irakienne (palygorskite) est une matière efficace pour éliminer le colorant cationique JGB. Selon les résultats du modèle de Langmuir, la quantité de colorant adsorbé atteinte 125 mg/g, et l'équilibre est atteint après environ 20 minutes. Cela fait du palygorskite un bon adsorbant peu coûteux, d'autant plus qu'il est disponible en grandes quantités. Il est à noter que le palygorskite (également connu sous le nom d'attapulgite) est un silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, et il possède des charges négatives permanentes sur sa surface [95].

➤ Hussain et al, ont synthétisé un nanocomposite de NiFe₂O₄/polythiophène par polymérisation oxydative chimique in situ du thiophène en présence de nanoparticules de NiFe₂O₄. Les analyses physiques et chimiques ont été réalisées en utilisant différentes techniques et l'effet de divers facteurs sur l'adsorption des colorants Janus Green B (JGB) et Fuchsine basique (FB) a été étudié. Le modèle de Langmuir était le plus approprié, avec une capacité d'adsorption maximale de 143 et 498 mg/g à 303 K pour JGB et FB, respectivement. Il a été démontré que les interactions dominantes dans le phénomène d'adsorption sont les interactions π - π et les interactions électrostatiques. Par conséquent, il a été conclu que ce nanocomposite est un adsorbant attrayant pour l'adsorption des colorants JGB et FB dans l'environnement aquatique [96].

Chapitre II.

Méthodes de préparation des carbones activés, techniques de caractérisation et protocoles d'adsorption et de désorption

II.1 Préparation et caractérisation des carbones activés

II.1.1 biomasses

Les spathes de palmier dattier (SPPD) sont l'un des déchets de biomasse les plus disponibles en Algérie, en raison du grand nombre de palmiers dattiers dans le pays, avec une production annuelle moyenne d'environ 500 000 tonnes de dattes [97]. Les spathes de palmier dattier présentent l'avantage d'avoir une teneur élevée en cellulose (42,5 %) [98], avec une grande cristallinité [99]. Ce type de déchet de palmier dattier n'a jamais été utilisé auparavant pour la production de charbon actif, à l'exception d'une seule étude portant sur la préparation de carbone activé à l'aide d'une méthode par micro-ondes [100]. Ce travail vise à produire des carbones activés à partir de spathes de palmier dattier à 450°C en utilisant une activation à l'acide phosphorique, et d'étudier sa capacité d'éliminer le RC et GJB de solutions aqueuses dans différentes conditions de cinétique et d'équilibre.

La surface du carbone activé est modifiée à l'aide d'un processus d'oxydoréduction, où l'oxydation contribue à transformer la surface hydrophobe à une surface hydrophile, ce qui devrait accroître l'efficacité du carbone activé dans l'adsorption des colorants azoïques. La méthode de réduction est considérée comme une approche novatrice dans la préparation du carbone activé réduit, et cette étude pourrait être la première à explorer cette méthode de préparation.



Figure 5. Les spathes du pollen du palmier dattier

II.1.2 Matériel

Les noms des fournisseurs de tous les produits chimiques et matériaux réactifs utilisés dans ce travail de recherche sont répertoriés ci-dessous, et les produits étaient purs à 95-99,5 %. Avant le début des travaux en laboratoire, les fiches signalétiques de tous les produits chimiques et réactifs sont soigneusement étudiées et comprises. Le colorant cationique vert janus B (GJB), provenait des laboratoires de chimie de l'Université Sultan Qaboos-Muscat, tandis que le colorant anionique, rouge congo (RC), provenait des laboratoires de l'Université Mohammed Boudiaf-M'sila. Chaque produit chimique utilisé n'a pas subi de purification supplémentaire ; l'hydroxyde de sodium NaOH, l'acide chlorhydrique HCl (36,5-38%), l'acide phosphorique H₃PO₄ (85%). Le chlorure de baryum BaCl₂ (99%) et l'hydrazine (99%) ont été fournis par BDH Laboratory Supplies (Angleterre). Le bicarbonate de sodium NaHCO₃ (99,5%) et le carbonate de sodium Na₂CO₃ (99,5%) ont été obtenus auprès de Fluka Chemicals. L'acide oxalique HOOC-COOH (99,5%) de Qualigens Fine Chemicals et le persulfate de potassium K₂S₂O₈ (98%) auprès de DAEJUNG. Le solvant N,N-Diméthylformamide (DMF) auprès de BIOCHEM.

La SPPD a été collectée dans des plantations de palmiers dattiers voisines situées dans la Wilaya de Biskra. Pour éliminer tout défaut de surface, la SPPD séchée a d'abord été nettoyée à l'eau du robinet, puis à l'eau déminéralisée et à la fin séché à température ambiante. Après l'avoir coupé en petits morceaux de, il a été utilisé pour préparer des carbones activés.

II.1.3 Préparation et fonctionnalisation des carbones activés

II.1.3.1 Préparation des carbones activés

La procédure suivante a été utilisée pour fabriquer du carbones activés en utilisant la méthode d'activation thermo-chimique à l'acide phosphorique H₃PO₄ [63].

Pour l'activation, la SPPD bien lavé et séché à température ambiante a été immergé dans l'acide phosphorique pour plusieurs rapports d'imprégnation 30%, 60%, 100% et 150% [63], laissé au repos toute la nuit, puis séché dans une étuve réglée à 105°C. Après avoir été transféré dans un four à moufle professionnel Nabertherm LE 2/11/R6, le mélange sec a été soumis à une activation thermique pendant 2h à 450°C à une vitesse de chauffe : de 8,6°C/min. Puis, les carbones activés ont été soigneusement lavés avec de l'eau déminéralisée bouillante pour éliminer toute acidité restante (l'excès de H₃PO₄). La molécule PO₄³⁻ dans l'eau de lavage a été détectée à l'aide d'une solution de Pb(NO₃)₂ de 0,1M. Après avoir été séchés à 105°C pendant une nuit, les carbones activés fabriqués avec différents rapports d'imprégnation de Xp : 30, 60,

100 et 150 % en poids (respectivement dénommés CA30, CA60, CA100 et CA150) ont été caractérisés et appliqués (Figure 6).

II.1.3.2 Oxydation du carbone activé CA150

Pour améliorer l'hydrophilie et créer des groupes fonctionnels de surface détectables par IRTF, EDS, analyse élémentaire C.H.N, et XPS un traitement avec le persulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration 5M a été effectué sur le matériau CA150. Ce traitement est considéré comme un processus d'oxydation de fonctions de surface du CA150. Au cours de ce processus, 8 g d'échantillon de CA150 ont été oxydés avec 400 mL d'une solution de $K_2S_2O_8$ à 100°C dans une fiole à jauge pendant 4h. Le matériau a ensuite été soumis à plusieurs lavages avec de l'eau déminéralisée jusqu'à ce que le filtrat soit exempt d'ions SO_4^{2-} en utilisant un test d'une solution de chlorure de baryum par l'ajout de quelques gouttes. Le carbone activé CA150 modifié a ensuite été séché à 120°C pendant une nuit, pour obtenir un échantillon de CAO. Une fois refroidit dans un dessiccateur, il a été passé à travers un tamis de 80 μm pour obtenir une homogénéité. Puis conservé dans un récipient en polyéthylène sec et bien fermé.

II.1.3.3 Réduction du carbone activé CA150

Pour des expériences ultérieures sur une surface de carbone activé, nous avons proposé de réaliser le processus de réduction et d'observer les groupes fonctionnels superficiels par une procédure chimique (disparition ou formation) et nous pouvons les détecter par IRTF, analyse élémentaire C.H.N et EDS et XPS. 3 g de chaque carbone activé de CA150 et de CAO ont été transférés séparément dans un ballon rodé de 250 mL, auquel ont été ajoutés 60 mL d'eau déminéralisée. Le mélange a été exposé aux ultrasons pendant 2 h, après quoi 90 mL d'hydrate d'hydrazine N_2H_4 (de concentration 4M) ont été introduits ce mélange. Ce traitement est considéré comme un processus de réduction de fonctions de surface des CA150 et CAO. Le mélange a ensuite été placé dans un bain d'huile pendant 24 h à 100°C. Après la filtration, les échantillons obtenus, étiquetés CAR et CAOR, respectivement, ont été soumis à un lavage supplémentaire avec de l'eau déminéralisée et laisser sécher à 120°C pendant une nuit.

Une représentation visuelle des processus de réduction, et d'oxydation de surface pour les carbones activés choisis est illustrée dans la Figure 7. Une fois refroidit dans un dessiccateur, il a été passé à travers un tamis de 80 μm pour obtenir une homogénéité. Puis conservé dans un récipient en polyéthylène sec et bien fermé.

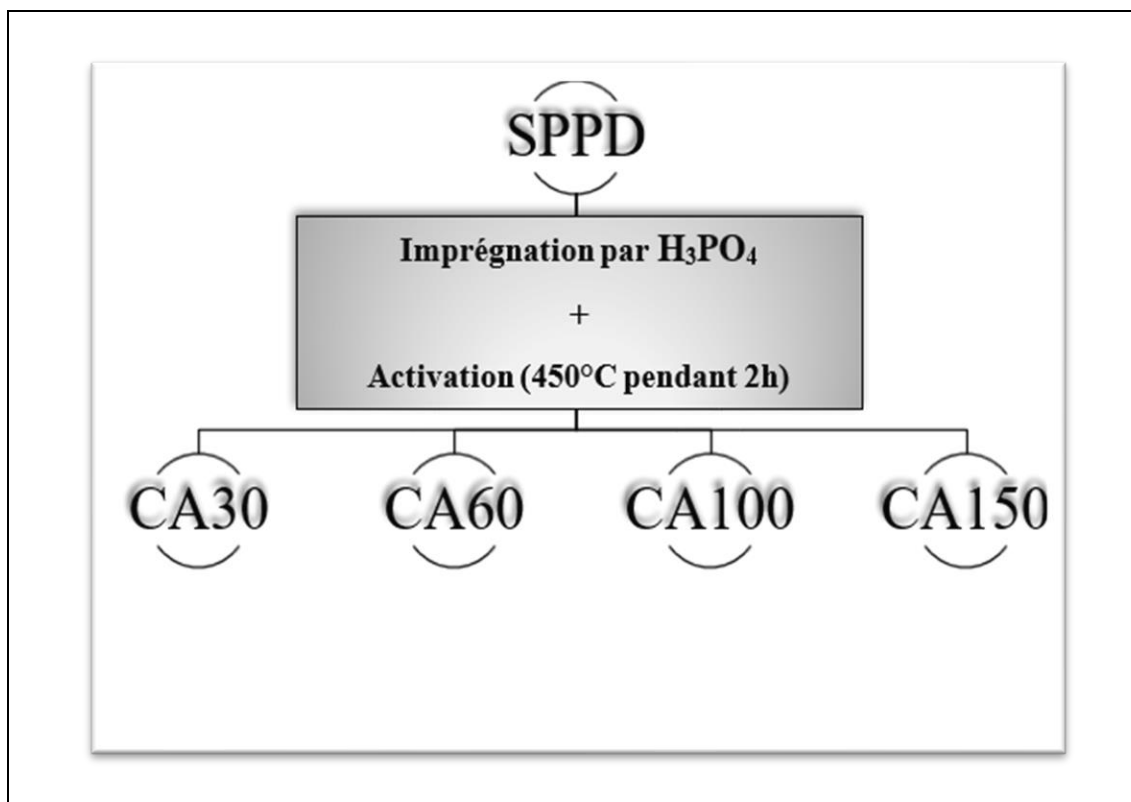


Figure 6. Représentation schématique de la préparation des carbones activés non modifiés

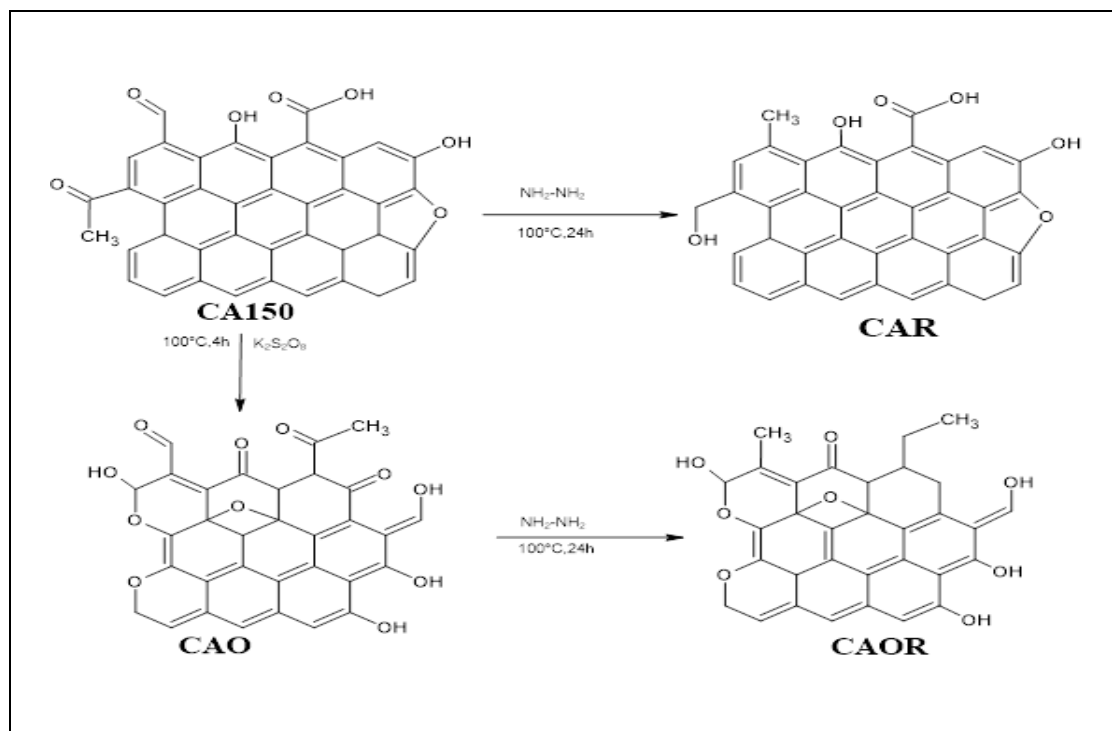


Figure 7. Représentation schématique de la préparation des carbones activés modifiés (CAO, CAR et CAOR)

II.1.4 Caractérisation physicochimique des adsorbants

II.1.4.1 Densité apparente

Un entonnoir en verre a été utilisé pour transférer le carbone activé sec dans une éprouvette en verre gradué propre et sec de 10 mL afin d'évaluer sa densité apparente. Pour assurer un remplissage uniforme du carbone activé, l'éprouvette en verre a été légèrement tapoté, puis le volume de carbone activé a été déterminé et repesé. La densité apparente peut être calculée en divisant la masse de carbone activé (g) par son volume (mL).

II.1.4.2 Rendement et burn-off (perte de masse)

Le rendement en carbone activé est déterminé comme le rapport entre le poids du carbone activé produit et le poids de la biomasse sèche [101].

$$\text{rendement } \% = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (1)$$

m_f : poids finale après activation ;

m_i : poids initial de la biomasse sèche ;

La burn-off du carbone activé est définie comme suit [102]:

$$\text{burn-off } \% = 100\% - \text{rendement } \% \quad (2)$$

II.1.4.3 Teneur en cendres

La teneur en cendres a été mesurée à l'aide d'un four à moufle. Un échantillon de 1 g de carbone activé a été placé dans un creuset préchauffé et inséré dans le four, réglé à une température allant jusqu'à 650°C [103]. L'échantillon est retiré une fois que le poids constant est atteint. La teneur en cendres (%) a ensuite été calculée en utilisant l'équation 3 [101]

$$\text{Teneur de cendre } (\%) = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

m_f : poids de l'échantillon après le processus de la cendre.

m_i : poids de l'échantillon avant le traitement de la cendre.

II.1.4.4 Teneur en humidité

Cette évaluation est cruciale car le produit a la capacité d'absorber l'humidité pendant le transport ou l'exposition dans des environnements non réglementés [104]. Un échantillon de 1 g de carbone activé a été placé dans un étuve à une température de 150°C pendant 3 h, puis pesé afin de déterminer la teneur en humidité [103]. Le calcul de la teneur en humidité est donné dans l'équation 4.

$$\text{Teneur d'humidité (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_f} \times 100 \quad (4)$$

m_i : Poids de l'échantillon avant séchage;

m_f : Poids de l'échantillon après séchage.

II.1.4.5 Surface spécifique et porosité

La surface spécifique de tous les échantillons de carbone activé a été déterminée par adsorption d'azote à 77 K à l'aide d'un instrument (Micrometrics ASAP20, USA). Le durcissement sous vide a été effectué à 200°C pour tous les échantillons non modifiés pendant 4 h et à 70°C pendant 8 h sous vide (0,1 atm) pour les carbones activés modifiée, ainsi qu'une température de vide plus basse a été choisie pour les carbones activés fonctionnalisés en surface. L'analyse a été réalisée à l'Université Sultan Qaboos-Muscat et d'autre analyse à PTAPC de Laghouat-Algérie.

II.1.4.6 Microscopie électronique à balayage (MEB-EDS)

Afin d'étudier la morphologie de surface des carbones activés, des échantillons secs de ces derniers ont été montés sur un talon en aluminium. Ces échantillons ont été placés dans la chambre d'un microscope électronique à balayage thermoscientifique (Scios 2FIBSEM). L'analyse a été réalisée à l'unité de recherche PTAPC de Laghouat- Algérie.

II.1.4.7 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre d'échantillons de carbones activés a été réalisée pour vérifier la présence de la structure cristalline, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X Panalytical. Les analyses ont été réalisées à température ambiante, avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,54\text{\AA}$) pour un angle 2θ allant de 10° à 80°. L'analyse a été réalisée dans l'unité de recherche PTAPC de Laghouat-Algerie et à l'aide d'un instrument Philips au CARRU, faculté des Sciences, Université Sultan Qaboos-Muscat.

II.1.4.8 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse IRTF a été réalisée à l'aide d'un spectromètre IRTF (FTIR-8300, SHIMADZU) à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , résolution de 2 cm^{-1} avec correction de fond. Des pastilles constituées d'un mélange de 1mg de carbone activé et de 100 mg de KBr (1:100) ont été pressées à 6-10 tonnes, et séchées dans une étuve pendant 2 h à 70°C avant l'analyse. Cette analyse a été réalisée à l'Université de M'sila.

II.1.4.9 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Pour analyser les 10 nm supérieurs de la surface du carbone activé non modifié et modifié, une analyse par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été réalisée en utilisant un spectromètre photoélectronique à rayons X multiprobes (XPS, Omicron Nanotechnology, Allemagne) avec $\text{AlK}\alpha$ comme source d'émission de rayonnement à 15kV ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). La désorption a été effectuée pour les carbones activés non modifiés pendant 4 h. Les résultats de l'XPS ont été analysés en utilisant le logiciel Casa XPS (Casa Software Ltd, Royaume-Uni) avec un fond de type Shirley. Le pic C1s à 284,6 eV a été utilisé pour calibrer l'énergie de liaison des spectres. Cette analyse a été réalisée à l'Université Sultan Qaboos-Muscat.

II.1.4.10 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de détecter l'effet du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique utilisé pour l'activation thermo-chimique sur la perte de masse, les échantillons de carbones activés ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG) qui a été réalisée à l'aide d'un appareil TGA-51, SHIMADZU. Environ 20 mg de chaque échantillon de carbone activé ont été chauffés de la température ambiante à 800°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min sous un débit d'azote. L'analyse a été réalisée à la faculté des sciences, de l'Université de M'sila et l'unité de recherche PTAPC de Laghouat-Algerie.

II.1.4.11 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage de température (connue en anglais sous le nom de Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une méthode d'analyse thermique couramment employée dans le domaine des matériaux. Cette technique consiste à examiner les échanges thermiques entre un échantillon soumis à un programme de température spécifique et son environnement. Ces échanges sont ensuite comparés à ceux d'une référence inerte (azote) sur le plan thermique, ce qui explique l'appellation "différentielle". L'analyse a été effectuée à l'aide d'un appareil SETARAM Labsys Evo - gas option (l'unité de recherche PTAPC de Laghouat-Algerie), sous un débit d'azote égal à 40mL/min.

II.1.4.12 Point de charge nulle en surface (pH_{PZC})

Le pH auquel la surface du carbone activé ne porte aucune charge électrique nette est appelé point de charge nulle (PZC) ou point auquel les charges positives et négatives sont neutralisées, et est appelé ici pH_{PZC} .

- Le pH de point de charge nulle (pH_{PZC}) pour les carbones activés non modifiés a été déterminé en utilisant la méthode dite de dérive de pH [63]. Le pH d'une suspension contenant du carbone activé (0,15 mg) et une solution aqueuse de NaCl (50 mL à une concentration de 0,01 mol/L) a été ajusté à des valeurs initiales comprises entre 2 et 12. Les suspensions ont été agitées pendant 48 heures, après quoi le pH final a été mesuré et tracé en fonction du pH initial. Le pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) est déterminé à la valeur pour laquelle le pH final est égal au pH initial. Le pH_{PZC} est le point où la courbe de pH final en fonction du pH initial intersecte le graphe droite $pH_{final} = pH_{initial}$.
- Le pH du point de charge nulle pour les carbones activés modifiés (pH_{PZC}) a été déterminée selon la méthode définie par Moreno Castilla [105]. Dans cette procédure, 0,1 g de carbone activé est combiné avec 20 mL d'eau déminéralisé. Le mélange est préparé et laissé sous agitation intermittente pendant 48 h à température ambiante. Le pH du filtrat résultant a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre calibré, et cette valeur enregistrée représente le pH du point de charge nulle. Al-Shafey et ses collaborateurs [62], [106], [51] ont utilisé cette technique avec succès.

II.1.4.13 Titrage de Boehm

Le titrage de Boehm quantifie les groupes de surface acides oxygénés et basiques sur les carbones activés [107].

Un titrage de Boehm a été réalisé pour évaluer la capacité de neutralisation des acides. Chaque échantillon de carbone activé, pesant 0,1 g, a été placé dans des flacons en polyéthylène contenant 25 mL de NaOH (0,1 M), $NaHCO_3$ (0,1 M) et Na_2CO_3 (0,05 M). Les flacons ont été agités par intermittence pendant 48 h à 20°C avec une vitesse d'agitation de 100 tr/min. Des échantillons ont été prélevés de chaque solution et titrés par rapport à une solution standardisée de HCl de 0,1 M, en utilisant du méthylorange et phénolphthaléine comme indicateur.

II.3.14 Basicité surface

La quantité de sites basiques à la surface du carbone activé a également été évaluée. Une masse de 0,1 g de carbone activé a été introduite dans des flacons en polyéthylène de 25 mL contenant

25 mL de HCl de 0,1 M. Le mélange a été laissé pendant 48 h dans un bain-marie à 25°C et agité par une vitesse de 100 tr/min. Ensuite, des échantillons ont été prélevés de chaque solution et titrés après filtration par une solution standardisée de NaOH de 0,1 M, en utilisant du méthylorange comme indicateur [108].

II.1.4.15 Indice d'iode

L'indice d'iode est utilisé pour évaluer la porosité du carbone activé. Bien qu'il ne fournisse pas une mesure exacte de la capacité du carbone activé à adsorber des molécules, il peut servir d'indicateur général de la surface spécifique de types particuliers de carbone activé [109]; [110]. Il a été déterminé selon la méthode ASTM D4607-94. 1g de chaque carbone activé non modifié a été traité avec 10 mL de HCl à 5 %, bouilli pendant 30 secondes, puis refroidi. Ensuite, environ 100 mL de solution d'iode 0,1 N ont été introduits dans le mélange et agités pendant 30 minutes. La solution résultante a été filtrée et 10 mL du filtrat ont été titrés avec du thiosulfate de sodium 0,1 N en utilisant l'amidon comme indicateur.

L'indice d'iode est donné par la relation suivante

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{\left[C_0 - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] \times M_{I_2} \times V}{m_{CA}} \quad (5)$$

C_0 : la concentration de la solution initiale d'iode (mg/L)

C_n : la concentration de la solution de thiosulfate de sodium (mg/L),

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 ($254 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$),

V : le volume d'adsorption (50 mL),

m_{CA} : la masse de carbone activé(g)

II.1.4.16 Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (BM) est une mesure de la mésoporosité trouvée dans le carbone activé. Elle est définie comme la quantité maximale de colorant adsorbée sur 0,1 g d'adsorbant. Une solution mère de bleu de méthylène a été préparée en dissolvant le poids souhaité dans de l'eau distillée (1200 mg/L). Des expériences d'adsorption ont été réalisées dans des béchers de 50

mL avec l'ajout de 0,1 g de chaque carbone activé non modifié. L'équilibre d'adsorption a été établi pour une concentration initiale de bleu de méthylène de 1200 mg/L à température ambiante. Après 24 h d'agitation, les suspensions ont été filtrées avec des microfiltres (0,45µm) et la concentration restante a été déterminée par la méthode spectrophotométrique à la longueur d'onde d'absorption maximale de 665 nm [110].

L'indice de bleu de méthylène est donné par la relation suivante :

$$\text{Indice de bleu de méthylène (mg/g)} = \frac{V \times M \times (C_i - C_r)}{m_{CA}} \quad (6)$$

V : volume de la solution de bleu de méthylène en (L)

M : masse molaire de bleu de méthylène (g/mol)

C_i : concentration initiale de bleu de méthylène en (mg/L)

C_r : concentration résiduelle de bleu de méthylène en (mg/L)

m_{CA} : masse de carbone activé (g)

II.2 Adsorption des colorants d'une solution aqueuse sur les carbones activés préparés

II.2.1 Materials

Dans cette étude, sept types de carbones activés ont été développés. Quatre d'entre eux ont été initialement testés pour déterminer leur efficacité à adsorber le colorant azoïque anionique rouge congo (RC) en utilisant différentes quantités de ces d'adsorbants. Après ces tests, une quantité optimale de 0,01 g pour chaque 25 mL de solution a été choisie. Le travail a été divisé en deux parties principales pour l'analyse.

La première partie de l'étude se concentre sur l'adsorption du colorant azoïque rouge congo, en utilisant différents carbones activés non modifiés (CA30, CA60, CA100, et CA150). L'étude a évalué l'influence de plusieurs facteurs tels que la salinité, la température et le pH, le temps (cinétiques d'adsorption) et la concentration (isotherme d'adsorption) pour déterminer la capacité maximale d'adsorption.

La deuxième partie de l'étude se concentre sur l'adsorption des deux colorants azoïques (anioniques et cationiques) en utilisant des carbones activés modifiés (CAR, CAO et CAOR). Cette partie permet de comparer ces matériaux adsorbants, en mettant l'accent sur l'effet des fonctions de surface et de la porosité créées par les processus d'oxydation, de réduction et

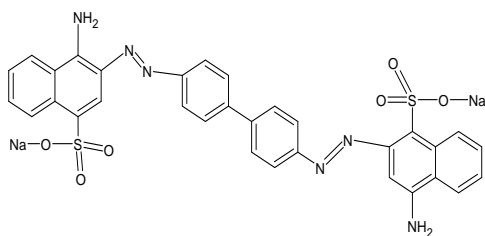
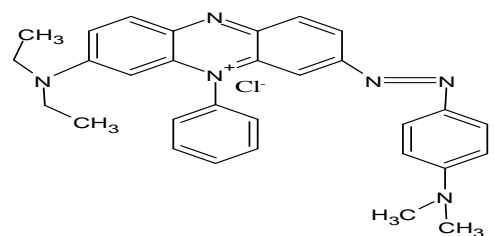
d'oxydation puis réduction sur la surface du carbone activé CA150 dans l'adsorption de ces deux colorants choisis. Les SPDD, utilisées dans ce travail, sont activées avec de l'acide phosphorique pour produire des carbones activés, destinés au traitement des colorants présents dans les eaux usées, notamment ceux azoïques qui sont connus pour leur résistance aux acides, aux bases, aux lavages, à la lumière et à l'air. Ces colorants résistent également aux procédés de traitement conventionnels, présentant des risques significatifs pour la santé humaine et l'environnement en raison de leur potentiel cancérigène et allergène [111]. La décomposition de certains colorants peut produire des composés intermédiaires nocifs, en particulier ceux contenant des groupes aminés, qui sont toxiques pour l'environnement. Face à ces défis, notre étude vise à éliminer ou à réduire la présence de ces colorants dans les eaux usées en utilisant des carbones activés non modifiés et des carbones activés modifiés. Cette modification est effectuée par des processus d'oxydation, de réduction et d'oxydation puis réduction, pour convertir la surface hydrophile à la surface hydrophobe et l'inverse, optimisant ainsi l'adsorption des colorants azoïques.

La méthode de réduction chimique est considérée comme une nouvelle approche dans le processus de préparation du carbone activé. C'est la première étude à inclure ce type de travail. La réactivité de ces colorants a été évaluée sur les différentes surfaces des carbones activés préparés (modifiés et non modifiés), ce qui a permis de les caractériser et d'étudier l'adsorption des colorants azoïques (rouge congo "RC" comme colorant anionique et vert janus B "GJB" comme colorant cationique).

Le rouge congo (RC), est un colorant diazoïque anionique, il est difficile à éliminer dans l'environnement et a un impact négatif sur la croissance des végétaux et des animaux, ainsi que sur divers systèmes physiologiques chez l'homme. Il est couramment utilisé en chimie comme indicateur coloré, également pour examiner les phénomènes d'adsorption sur les surfaces des matériaux, ainsi que comme colorants textiles et dans la détection lors des techniques d'analyse biologique [112], [113].

Le vert janus B (GJB) est un colorant azoïque cationique, qui interagit avec l'ADN et a été utilisé pour des études histologiques, notamment la coloration mitochondriale [114]. Les caractéristiques physico-chimiques du RC et GJB sont résumées dans le Tableau 3 :

Tableau 3. Les caractéristiques physico-chimiques du RC et GJB [96]

| | Rouge Congo (RC) | Vert Janus B (GJB) |
|--------------------------------|---|--|
| Formule chimique | $C_{32}H_{22}N_4Na_2O_6S_2$ | $C_{30}H_{31}N_6Cl$ |
| Nom commercial | Rouge Congo | Green Janus B |
| Nom commercial | Direct red 28 | Diazin Green S |
| Nom de l'IUPAC | Disodium 4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sulfonato-naphthalen-2-yl) diazenylphenyl] phenyl] diazenyl-naphthalene-1-sulfonate | 3-Diethylamino-7-(4-dimethylaminophenylazo)-5-phenylphenazinium chloride |
| Indice de couleur | 22120 | 11050 |
| Masse molaire | 696,84 g/mol | 511,06 g/mol |
| Densité | 0,6-0,7 g/cm ³ | 0,98 g/cm ³ |
| Solubilité | 25g/L à 20°C dans l'eau | 20 mg/mL à 20°C dans l'eau |
| λ_{max} | 495 nm | 610 nm |
| Formule semi-développée |  |  |

II.2.2 Préparation des solutions pour l'adsorption

Les deux colorants azoïques anionique et cationique ont été sélectionnés pour évaluer leur élimination à l'aide de différents types de carbones activés préparés modifiés et non modifiés. Chaque colorant a été dissous séparément, en prenant 0,5 g dans 1000 mL d'eau déminéralisée. Pour assurer une dissolution complète, un agitateur a été utilisé. Les solutions ainsi préparées ont été conservées à l'abri de la lumière et utilisées dans la semaine suivante après leur préparation. Toutes les solutions d'essai et étalons ont été obtenues en diluant les solutions mères avec de l'eau déminéralisée jusqu'aux concentrations désirées. Pour effectuer l'analyse par spectrophotomètre UV-visible, des échantillons des solutions ont été prélevés à l'aide d'une seringue. Des filtrations sur des microfiltres de 0,45 µm ont été effectuées dans toutes les expériences.

II.2.3 Etude paramétrique

II.2.3.1 Effet de la masse

L'impact de différentes doses de carbones activés allant de 0,2 à 4 g/L sur 25 mL de solution de rouge congo (RC) avec une concentration de 100 mg/L à pH 7 a été étudié. Les mélanges d'adsorption ont été soumis à une agitation mécanique continue à 20°C pendant 24 h. Après filtrage, le RC résiduel a été examiné à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (UV-2401 Shimadzu, Japon) avec une longueur d'onde maximale (λ_{\max}) de 495 nm.

Le pourcentage d'élimination du colorant (R%) a été déterminé à l'aide de l'équation (7) :

$$R \% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (7)$$

C_0 : est la concentration initiale du colorant (mg/L),

C_e : est la concentration du colorant à l'équilibre (mg/L).

La capacité d'adsorption à l'équilibre du carbone activé

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (8)$$

V : est le volume de la solution de colorant (L),

m ; est la masse de carbone activé utilisée (g).

II.2.3.2 Effet de pH

L'impact du pH a été évalué sur une plage de pH de 2 à 10. Une solution de 25 mL de colorant à 100 mg/La été préparée et son pH a été ajusté à l'aide de solutions 0,1 M de HCl ou de NaOH, selon le cas. La solution a ensuite été mélangée avec 0,01 gde carbones activés et agitée pendant 24h.

II.2.3.3 Effet de la salinité

Nous avons étudié l'effet de la force ionique en utilisant du NaCl à différentes concentrations allant de 0,1 à 1M ajoutées à 0,01 g de carbones activés. La concentration initiale de RC : est de 100 mg/L, volume total de solution : 25 mL, de pH 7.

II.2.3.4 Cinétique d'adsorption à différentes températures

Dans des expériences étudiant la cinétique d'adsorption du RC et GJB, 0,02 g des carbones activés modifiés et non modifiés ont été mélangés à une solution de colorant de 50 mL de concentration 100 mg/L à pH 7 pour le RC et GJB. Les récipients d'adsorption ont été hermétiquement fermés et agités pendant 24 h. À différents moments, les échantillons de RC et GJB prélevés ont ensuite été analysés. Les études cinétiques ont été réalisées à diverses températures de 17, 30, 40 et 50 °C pour le RC, et de 20 et 40 °C pour le GJB. Nous avons appliqué l'équation d'Arrhenius (équation 9) pour estimer l'énergie d'activation à deux températures différentes comme suit :

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (9)$$

Où k_1 et k_2 sont les constantes d'équilibre à température T_1 et température T_2 , respectivement.

Les paramètres thermodynamiques ont été calculés pour l'adsorption de RC et GJB sur les carbones activés étudiés (modifiées et non modifiées). Ces paramètres ont été calculés à partir du changement de la constante d'équilibre, K_c , à diverses températures par l'équation suivante :

$$K_c = C_q / C_e \quad (10)$$

Où C_q représente la concentration de la solution de colorant adsorbée sur le carbone activé en mg/L, et C_e : est la concentration d'équilibre de la solution de colorant (mg/L).

Le changement d'énergie libre de Gibbs de l'adsorption (ΔG°) est relié à K_c comme indiqué dans l'équation 9.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (11)$$

L'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) associées à l'adsorption du RC et du GJB ont été déterminées en analysant les données d'adsorption à diverses températures (T) à l'aide de l'équation 12.

$$\ln K_c = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

À partir de ΔS° et ΔH° , le changement d'énergie libre de Gibbs de l'adsorption (ΔG°), est calculé à l'aide de l'équation 13.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (13)$$

II.2.3.5 Isothermes d'adsorption à différentes températures

Des isothermes d'adsorption ont été réalisés à trois températures différentes 17,40 et 50°C pour de colorant anionique RC et deux températures différentes 20 et 40 °C pour colorants cationique GJB en utilisant des concentrations initiales de gamme 10 à 500 mg/L de colorant. 0,01 g de carbones activés ont été mélangés à une solution de colorant anionique et cationique à pH 7. Les récipients d'adsorption ont été hermétiquement fermés et agités pendant 24 h. Les échantillons de RC et GJB prélevés ont ensuite été analysés.

II.2.3.6 La désorption

Une quantité de 0,12 g de carbones activés (CA150, CAR, CAO et CAOR) a été ajoutée à 50 mL de solution de chaque colorant de RC et GJB de concentration de 500 mg/L avec un pH de 7. Le mélange d'adsorption a été maintenu sous agitation pendant 48 h pour atteindre l'équilibre. Une fois l'équilibre atteint, des échantillons de RC et GJB ont été prélevés pour l'analyse. Trois méthodes ont été employées pour récupérer et réutiliser les carbones activés.

Première méthode : l'adsorbant a été nettoyé en faisant bouillir une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1M. Le mélange d'adsorption a été agité jusqu'à l'équilibre, puis l'échantillon de chaque colorant a été séparé pour l'analyse.

Deuxième méthode : l'acide chlorhydrique de concentration 0,1M a été utilisé comme solvant, et la même procédure de la première méthode a été suivie.

Troisième méthode : après la fin d'adsorption, on ajoute le DMF (N,N-Diméthylformamide) à l'adsorbant pour décomposer les liaisons entre l'adsorbant et le colorant, facilitant ainsi le transfert d'adsorbat «polluant» vers le solvant. Le mélange est ensuite agité à l'aide d'un agitateur 100 rpm pour améliorer l'efficacité du processus. Enfin, le solvant et le colorant est séparé par une filtration sur microfiltre 0.45µm. Le pourcentage de chaque colorant désorbée a été déterminée en mesurant la concentration du colorant dans la phase liquide après désorption [115]:

$$Désorption (\%) = \frac{\text{masse de colorant désorbée}}{\text{masse de colorant adsorbée}} \times 100 \quad (14)$$

Chapitre III.

Résultats et discussions
de caractérisation des carbones
activés

III.1 Caractérisation des carbones activés

III.1.1 Effet de température d'activation et le taux d'acide phosphorique sur les propriétés des carbones activés

Nous avons réalisé deux étapes essentielles dans la production des carbones activés qui sont l'imprégnation à l'acide phosphorique suivie de chauffage thermique à 450°C, comme détaillé par Reffas et al., en 2009 [8]. La phase initiale consiste à utiliser un agent activateur pour augmenter la surface et la porosité du carbone activé améliorant ainsi ses capacités d'adsorption. Cette méthode soutenue par Oginni et al. en 2019 [116]. L'augmentation de la teneur en carbone nécessite l'élimination des composants non carbonés par pyrolyse, processus qui se déroule dans un environnement pauvre en oxygène où la température, variant typiquement entre 300 et 700°C, influence directement le rendement. À mesure que la température augmente, le rendement tend à diminuer [117].

Nous utilisons l'acide phosphorique comme agent activateur, ce qui aide à créer des pores de différentes tailles (augmentation de la surface spécifique et du volume des pores). Cette augmentation de la taille des pores élargit la gamme de matériaux pouvant être adsorbés par le carbone activé. De plus, cela entraîne des modifications des propriétés chimiques du carbone activé, telles que le pH et le pH de point de charge nulle. Ces modifications peuvent influencer les interactions du carbone activé avec d'autres matériaux (polluants), entraînant des effets potentiellement positifs ou négatifs sur ses applications [12].

Dans les conditions spécifiées à 450°C, le processus d'activation est réalisé par évaporation à l'eau à des températures comprises entre 100 et 150°C, avec une oxydation partielle attendue. Entre 200 et 300°C, des substances volatiles telles que H₂O, CO, CO₂, CH₄ et les aldéhydes sont libérées. Pendant ce temps, le carbone activé le plus lourd subit une distillation à des températures plus élevées (350-500°C), laissant derrière lui une structure carbonée plus dure.

Comme illustré dans le Tableau 4, le rendement est fortement influencé par le taux d'imprégnation de 30% à 100%. Une augmentation significative du rendement a été observée dans cette gamme de rapport d'activation à l'acide phosphorique, allant de 50,25 % à 63,75% puis à 71,05 % pour CA30, CA60 et CA100, respectivement. Cette variation peut être attribuée au rôle de l'acide phosphorique en tant qu'activateur chimique, qui agit comme protecteur pour la structure carbonée interne. Il inhibe une combustion excessive du matériau en formant des liaisons phosphates et ester de phosphate sur la surface du carbone activé. Une tendance similaire a déjà été rapportée

dans des travaux antérieurs par W. C. Lim et al., en 2010 ainsi que par Zakaria et al, en 2021, et Anisuzzaman et al., en 2015 [118], [101], [119].

À mesure que le taux d'imprégnation augmente jusqu'à 150%, on observe une diminution du rendement du carbone activé CA150 à 45,85 %. Cette diminution peut être attribuée à l'interaction entre l'acide phosphorique et la biomasse (SPPD), ainsi qu'avec les substances volatiles, entraînant leur diffusion rapide loin des surfaces des particules pendant le processus d'activation. Par conséquent, une concentration plus élevée d'acide phosphorique entraîne une gazéification plus importante des atomes de carbone en surface. Cela se traduit par une perte de poids accrue et un rendement en carbone activé plus faible, conformément aux résultats rapportés dans la littérature par Yorgun et al., en 2015 et Mi et al., en 2015 [120], [121].

Pour le carbone activé modifié, CAO se distingue par une densité apparente relativement faible par rapport au CA150, une perte de poids trop faible et un rendement trop élevé, ce qui le rend adapté aux utilisations nécessitant un carbone activé efficace et thermiquement stable. En revanche, le CAR possède une densité apparente relativement élevée par rapport au CA150, aussi, une perte de poids faible et un rendement élevé, et une teneur en cendres très élevée, ce qui peut le rendre moins adapté aux applications nécessitant un carbone activé de haute qualité. Le CAOR se caractérise par un bon équilibre entre densité et rendement par rapport aux CAO et CAR.

Sur la base des propriétés physico-chimiques, le CAO est adapté aux applications nécessitant un carbone activé efficace, tandis que le CAOR offre un bon équilibre entre la performance et la stabilité. Le CA150 est le plus adapté aux applications nécessitant un carbone activé avec une faible teneur en cendres, tandis que le CAR peut être moins approprié en raison de sa teneur élevée en cendres.

En se basant sur l'augmentation de l'indice d'iode (Tableau 4), nous pouvons conclure que les matériaux que nous avons préparés sont efficaces pour adsorber les molécules organiques et inorganiques de petite taille ainsi que les métaux lourds, ce qui indique que ces matériaux possèdent des micropores [122], et sont adaptés aux applications nécessitant des matériaux microporeuses. En regardant l'indice de bleu de méthylène, qui caractérise les matériaux adsorbants avec des mésopores et macropores [123], nous constatons que les valeurs d'adsorption sont faibles. Cela indique que la proportion de mésopores et macropores dans ces matériaux est faible en accord avec l'analyse texturale de surface des carbones activés non modifiés.

Tableau 4. Caractérisation des carbones activés

| Carbone activé | Densité apparente (g/cm³) | Rendement % | Burn-off % | Teneur de Cendre (%) | Teneur de l'humidité (%) | Indice d'iode (mg/g) | Indce de bleu de methylene (mg/g) |
|-----------------------|---|--------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--|
| CA30 | 0,439 | 50,25 | 49,45 | 6,425 | 2,89 | 2159 | 289,05 |
| CA60 | 0,438 | 63,75 | 36,25 | 6,321 | 10,96 | 2286 | 299,06 |
| CA100 | 0,369 | 71,05 | 28,94 | 6,248 | 10,18 | 2349,5 | 299,9 |
| CA150 | 0,227 | 45,85 | 54,15 | 0,234 | 11,43 | 2362,2 | 299,9 |
| CAO | 0,254 | 82,64 | 17,36 | 14,56 | 32,64 | - | - |
| CAR | 0,289 | 64,01 | 35,98 | 50,88 | 21,73 | - | - |
| CAOR | 0,272 | 77,73 | 22,27 | 48,67 | 38,40 | - | - |

III.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies MEB de la Figure 8 illustrent diverses espèces des carbones activés. Le carbone activé présente un caractère fibreux avec des canaux poreux hétérogènes et imperceptibles. À l'inverse, dans les images restantes, les carbones activés présentent une surface nettement poreuse caractérisée par des canaux régulièrement larges. Cela suggère que, tout au long du processus de traitement acide, les carbones activés ont conservé les structures de paroi originales des précurseurs, une confirmation étayée par les découvertes d'Oginni et al. [116].

De plus, des variations dans la taille des canaux de pores ont été notées, où il est probable que les pores de la surface externe agissent comme des canaux principaux pour ceux de la surface interne. Les résultats indiquent que l'activation thermochimique entraîne une augmentation de la surface en ouvrant de grands canaux sur la surface externe, accompagnés de micropores sur la surface interne de l'échantillon. On observe également que, malgré les processus de traitement de surface (oxydation et réduction), l'apparence externe reste inchangée, bien que les analyses EDS et C.H.N aient révélé des déformations structurelles internes par des variations dans les proportions d'oxygène et de carbone. L'analyse BET de la distribution de la taille des pores a également révélé des changements dans la taille des pores (Figure 19). Ces déformations pourraient entraîner la création de mésopores, contribuant à accroître la capacité d'adsorption. Le facteur crucial réside uniquement dans la surface pour l'ensemble du processus d'adsorption. Cela a été confirmé par Oginni dans son étude [116].

La Figure 8 présente des images au microscope électronique à balayage (MEB) de l'image transversale du carbone activé, où la structure transversale est clairement visible. En revanche, la Figure 9 montre la surface externe du carbone activé, qui se caractérise par une nature hétérogène et des pores plus aléatoires et moins réguliers par rapport à l'image transversale. On observe également la distribution des pores en profondeur dans le matériau, ce qui indique la présence des pores interconnectés s'étendant à travers la structure. Cette extension longitudinale des pores améliore l'efficacité des processus d'adsorption et de transport au sein du matériau.

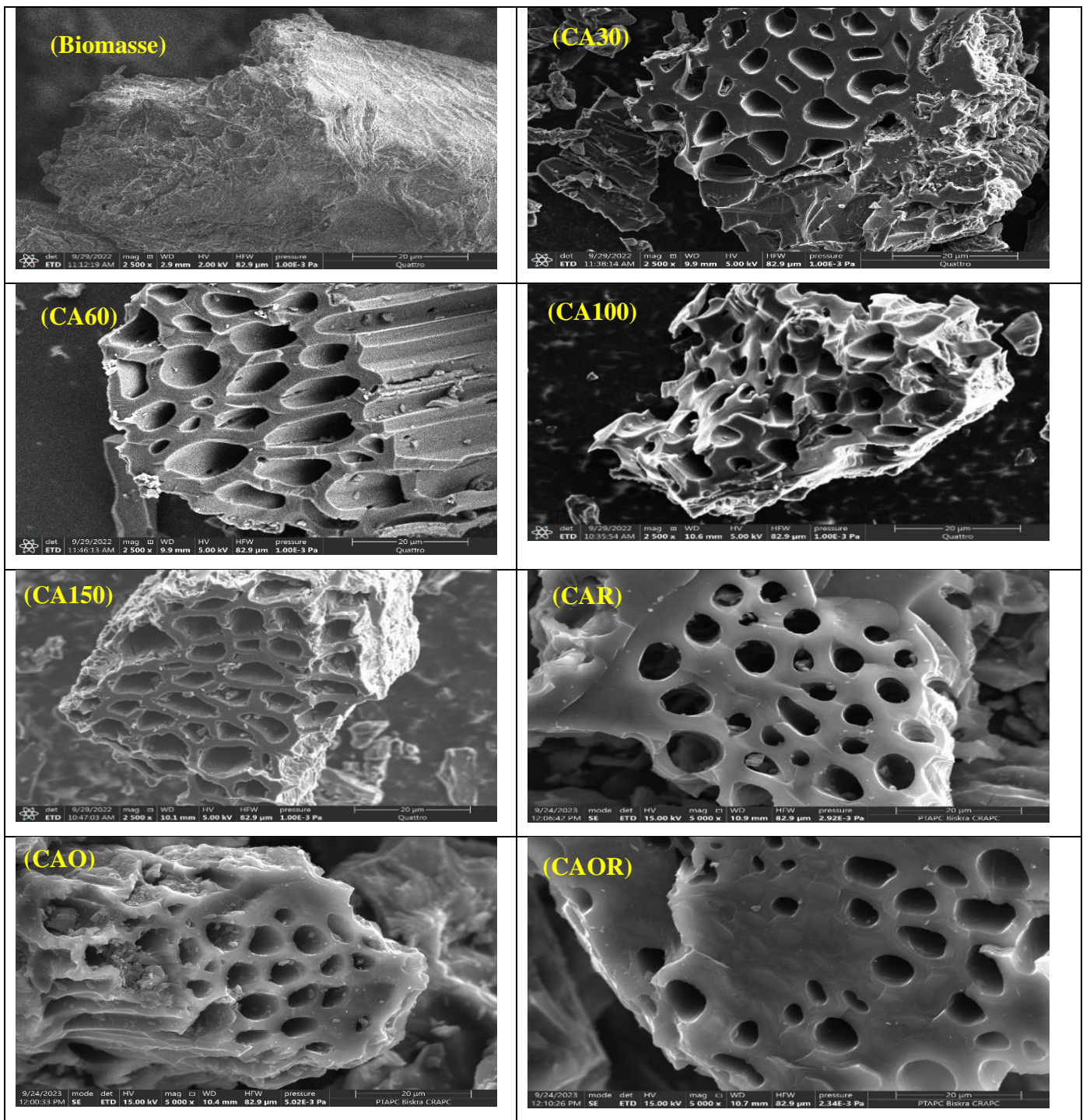


Figure 8. Photographies MEB des carbones activés (Image transversale)

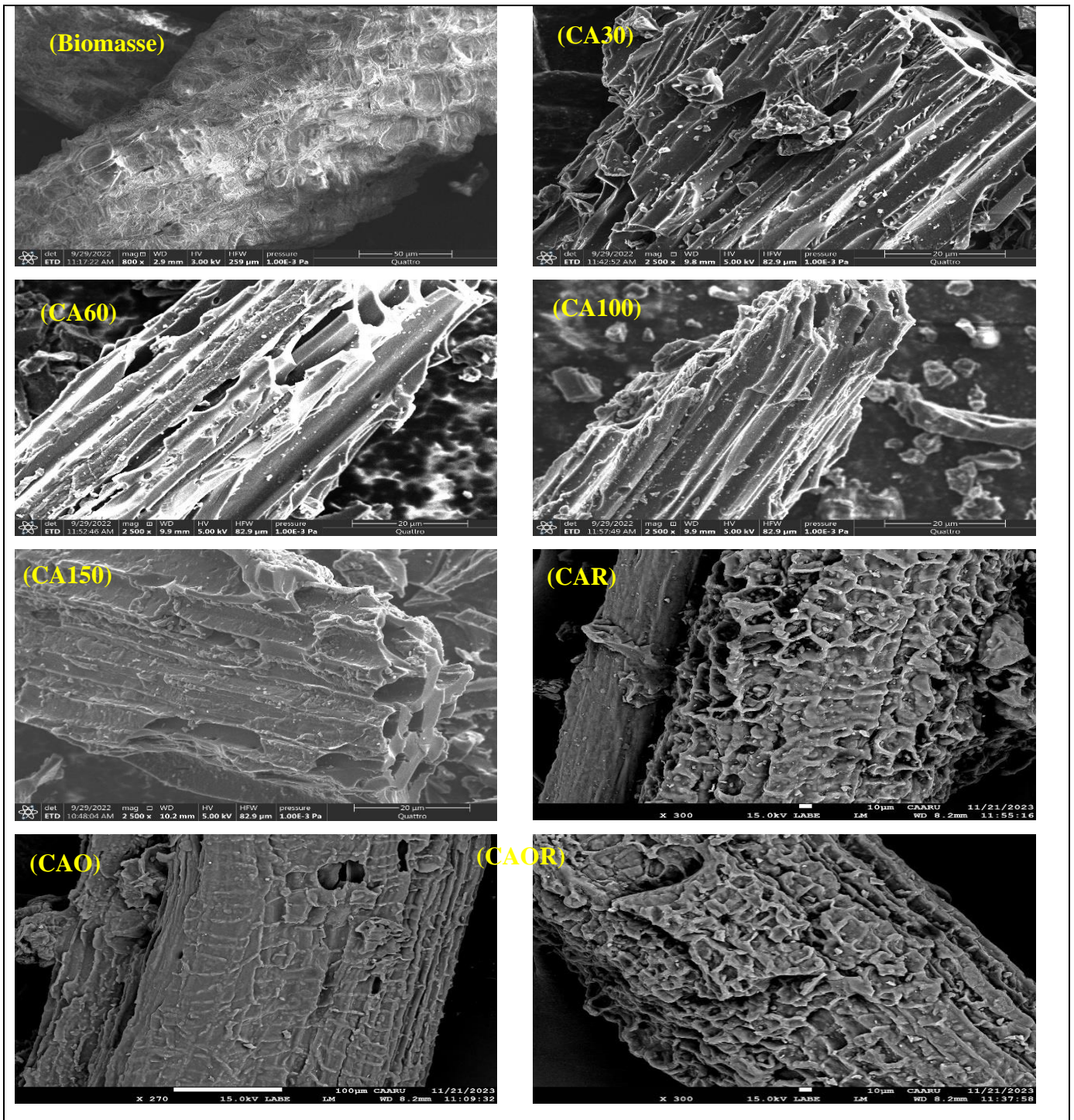


Figure 9. Photographies MEB des carbones activés (Image longitudinale)

III.1.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Comme le montrent la Figure 10 et la Figure 11, la configuration globale des sept espèces de carbone activé semble semi cristallin à amorphe. Deux pics ont été observés qui caractérisent le carbone activé à $2\theta = 24^\circ$. Le premier pic indique la séparation des couches brunes entre les feuilles de carbone, tandis que le deuxième pic à $2\theta = 42^\circ$ indique la réflexion des couches de carbone. Plus important encore, l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) d'échantillons dopés à l'acide phosphorique ne montre aucun oxyde ni formation de structure vitreuse à la température de traitement de 450°C , comme en témoigne l'absence de pics supplémentaires. Cette observation s'applique aux échantillons traités [116].

Il s'agit d'un autre résultat qui a confirmé l'élimination de l'acide phosphorique comme agent activateur, du sel de persulfate de potassium comme agent oxydant et de l'hydrazine comme agent réducteur.

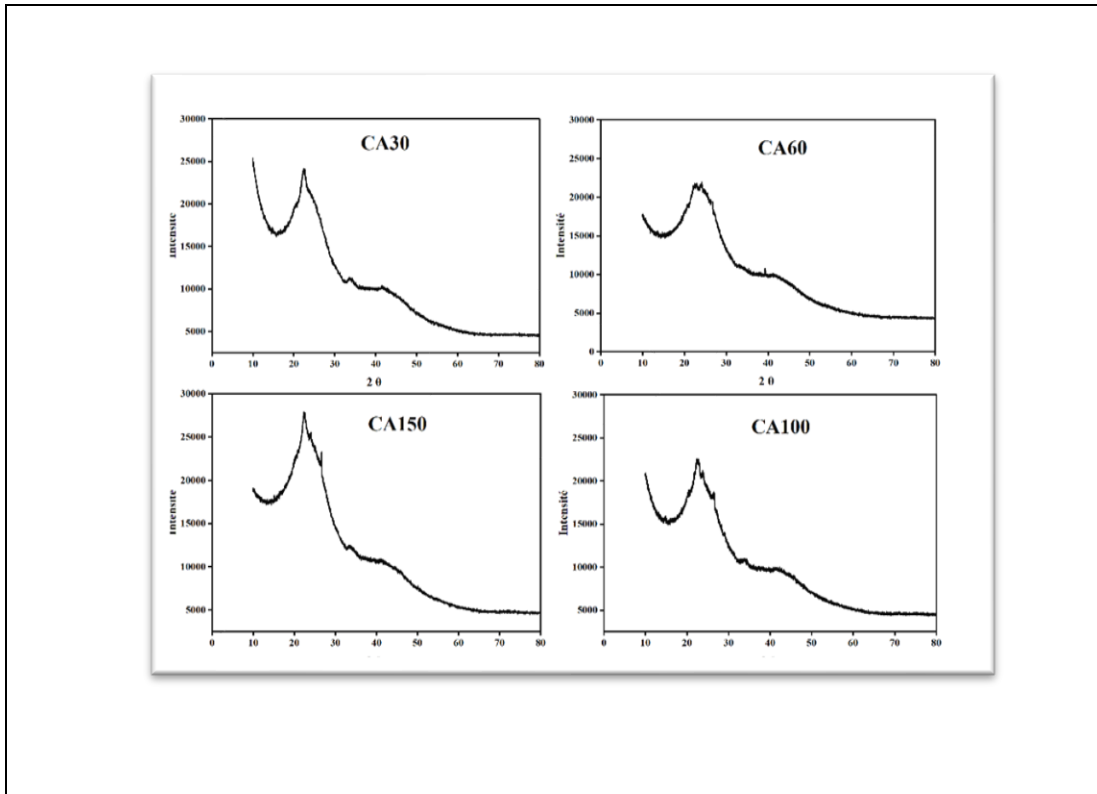


Figure 10. DRX des carbones activés non modifiés

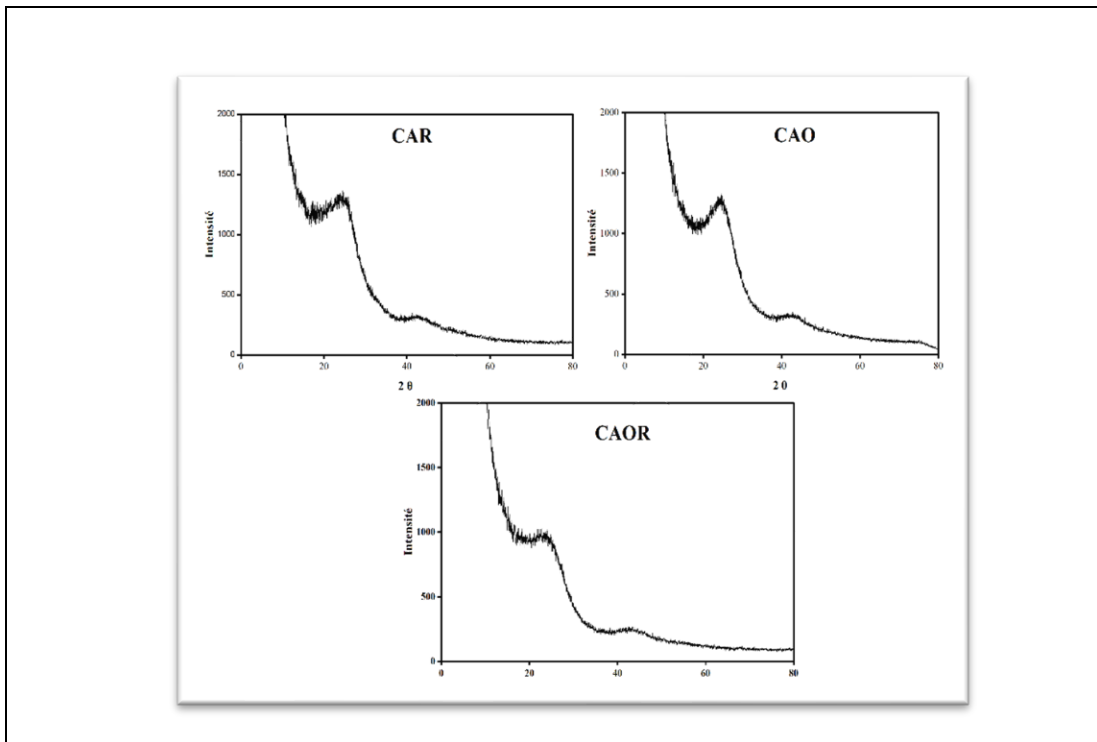


Figure 11. DRX des carbones activés modifiés

III.1.4 Analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et analyse C.H.N

Selon l'analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie (EDS) présentée dans le Tableau 5, la Figure 12 et Figure 13, le CA150 montre initialement une teneur significative en carbone (89,56%) et la teneur en oxygène (08,03%). Cependant, après le processus d'oxydation de la surface, une diminution de la teneur en carbone (80,06%) est observée, accompagnée d'une augmentation de la teneur en oxygène (21,43%), indiquant le succès de l'oxydation. En outre, après le processus de réduction, les analyses de C.H.N (Tableau 5) révèlent que le CAR présente une teneur relativement élevée en carbone (73,44%), en accord avec l'analyse du XPS (Tableau 6-b). Cependant, après le processus d'oxydation et puis de réduction de CA150, les analyses de C.H.N (Tableau 5) indiquent que le CAOR présente une teneur en carbone (65,66%), avec une forte augmentation de la proportion d'oxygène (31,73%) par rapport au CAR (24,50%). De petites quantités de nitrogène, de soufre et de phosphore ont été détectées dans tous les échantillons de carbone activé. L'analyse EDS offre de nombreux avantages en termes de rapidité, de simplicité et de non destructivité, ce qui la rend idéale pour l'analyse des échantillons sensibles. La microanalyse à dispersion d'énergie (EDS) du carbone activé indique principalement la présence de carbone mais également la présence de certains atomes, tels que le Ca et le Mg provenant du bois précurseur. Malgré un lavage approfondi, la présence de phosphore et de soufre a été détectée dans les spectres EDS des carbones activés préparés par activation thermochimique à 450°C à différents rapports d'imprégnation ainsi que pour le carbone activé CA150 oxydé (CAO), réduit (CAR) et oxydé puis réduit (CAOR). La présence de phosphore ne peut pas être expliquée par les résidus de lavage de H_3PO_4 , mais plutôt par des atomes de phosphore liés à l'oxygène, ou par des atomes de carbone, en raison de la réaction de l'acide phosphorique avec ces éléments lors de l'activation thermochimique à 450°C.

Tableau 5. Analyse EDS et analyse élémentaire des carbones activés non modifiés et modifiés

| Carbone activé | Analyse EDS (massique%) | | | Analyse élémentaire C.H.N (massique%) | | |
|----------------|-------------------------|-------|------|---------------------------------------|-------|-------|
| | C | O | N | C | H | N |
| CA30 | 88,12 | 09,87 | 1,80 | 65,05 | 3,358 | 4,303 |
| CA60 | 85,65 | 12,44 | 1,02 | 60,37 | 3,848 | 3,824 |
| CA100 | 88,81 | 09,01 | 1,79 | 61,59 | 3,273 | 2,818 |
| CA150 | 89,56 | 08,03 | 2,00 | 72,06 | 2,580 | 2,865 |
| CAO | 80,06 | 21,43 | - | 63,34 | 2,667 | - |
| CAR | 84,44 | 14,40 | - | 73,44 | 2,063 | - |
| CAOR | 82,94 | 16,64 | - | 65,66 | 2,603 | - |

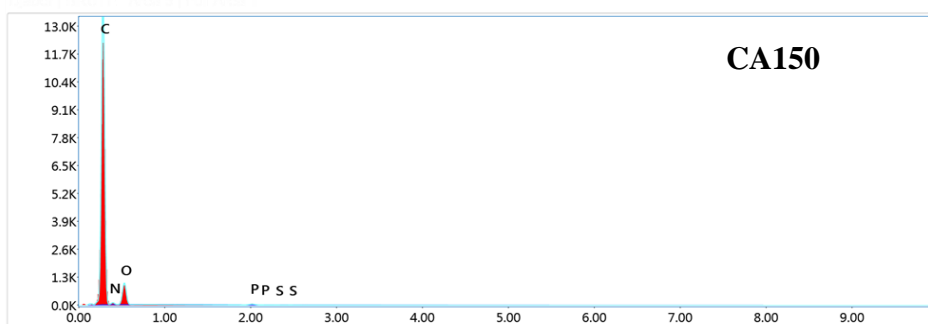
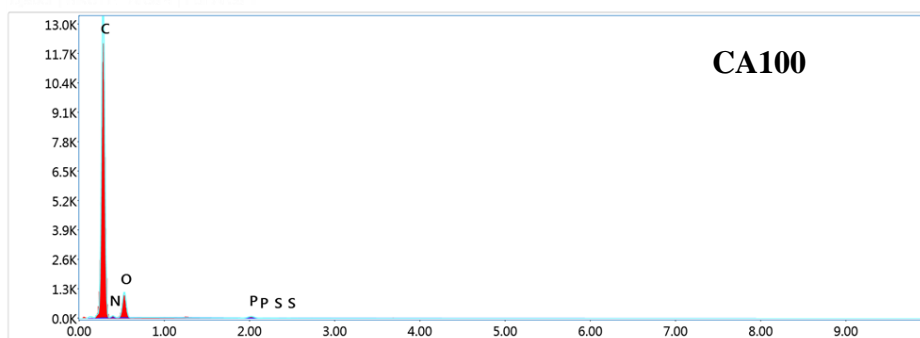
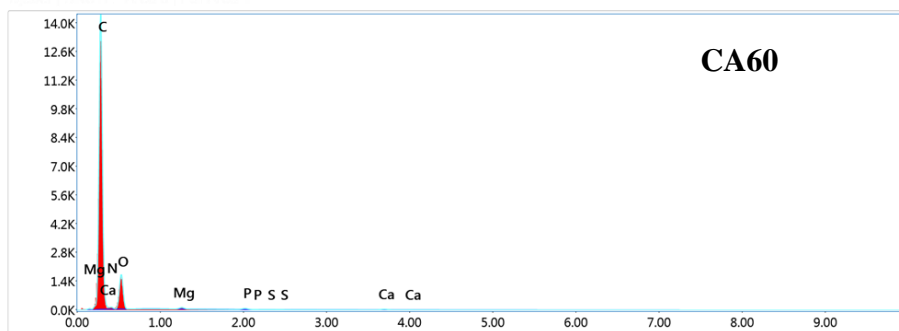
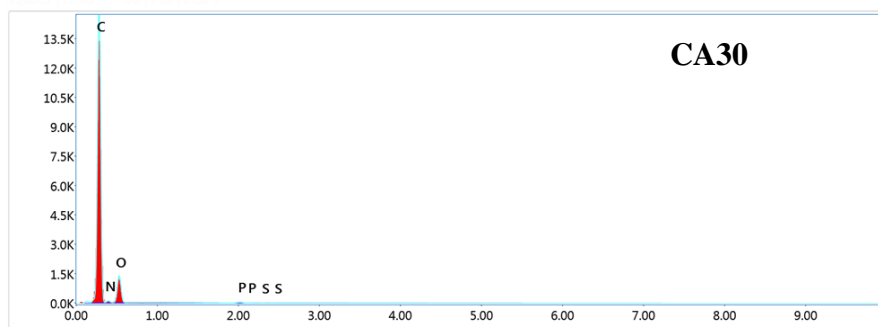


Figure 12. Spectres EDS des carbones activés non modifiés

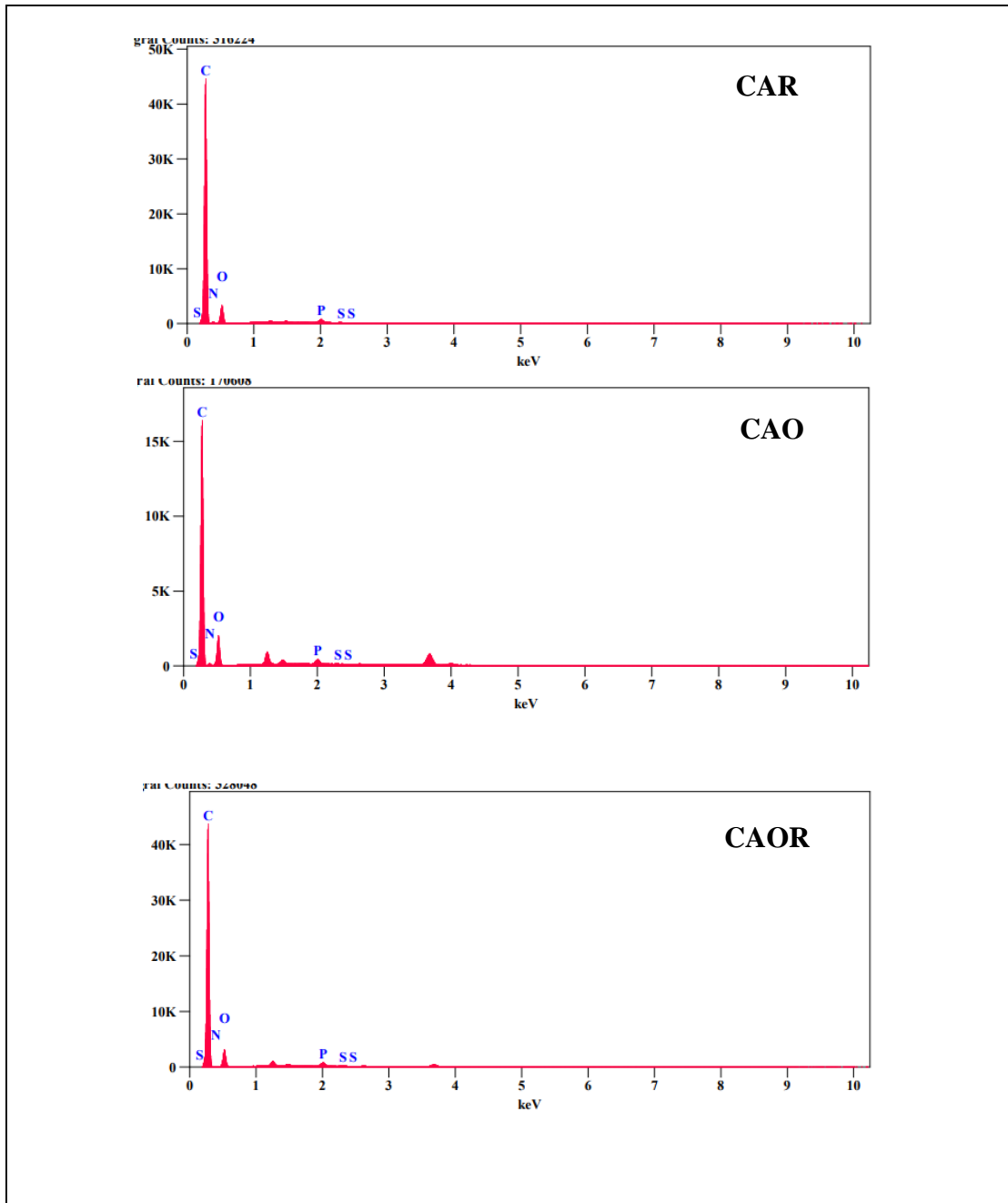


Figure 13. Spectres EDS des carbones activés modifiés

III.1.5 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode analytique par laquelle l'évolution du poids d'une substance est suivie en fonction du temps ou de la température, tandis que la courbe DTG donne la vitesse de décomposition. La Figure 14 montre les courbes ATG et DTG des échantillons de carbones activés préparées. Les courbes DTG montrent le premier pic auquel les carbones activés commencent à se décomposer entre 80°C et 105°C pour les quatre types de carbone activé, révélant la présence d'humidité (évaporation de l'eau physisorbée) avec des pertes de poids de 3,1%, 12,75%, 15,05% et 21,05% pour les carbones activés non modifiés CA30, CA60, CA100 et CA150, respectivement. Deux pics apparentés apparaissent alors, un pic mineur apparaissant entre 445 et 465 °C, suivi du pic majeur entre 465 et 650°C. Pour les carbones activés CA60, CA100 et CA150, ces deux pics correspondent au processus de volatilisation (décomposition de diverses molécules fixées à la surface de ces carbones activés et dégagement de gaz tels que le dioxyde de carbone (CO₂) et le monoxyde de carbone (CO) conduisant à une perte de poids de 87%, 77 %, 67 % et 62 % pour CA30, CA60, CA100 et CA150, respectivement. L'apparition distincte de ces pics sur différents types de carbones activés indique des différences dans les proportions de substances contenues. Des pourcentages plus élevés d'agent dopant indiquent une protection accrue au sein du carbone activé préparé, comme indiqué précédemment [124]. La longueur du pic indique la décomposition d'une grande proportion de substances volatiles et la présence d'oxygène. Pour les d'autres carbones activés (CAR, CAO, CAOR) (Figure 15-a), il existe deux pics endothermiques évidents, le pic de décomposition initial entre 65°C et 75°C entraînant une perte de poids de 10,14 %, 13,94 %, 34,26% pour CAR, CAO et CAOR, respectivement. Le deuxième pic apparaît clairement et de manière pointue nettement entre 930°C et 940°C avec une perte de poids de 38,3%, 71,38% et 16,28% pour CAR, CAO et CAOR, respectivement. Ces températures caractérisent respectivement la perte d'eau, décomposition de la matière et perte de masse principale. La perte de poids importante des échantillons confirme leurs propriétés d'adsorption exceptionnelles en piégeant davantage de molécules d'eau et en décomposant diverses substances adsorbées sur la surface des carbones activés modifiés. Les processus redox ont joué un rôle crucial dans la protection et la préservation du carbone activé, le rendant stable et résistant à la chaleur [125], [126], [127].

Le Figure 15-b représente une analyse thermogravimétrique (ATG) illustrant le comportement de quatre échantillons (CA150, CAO, CAR et CAOR) sous un chauffage progressif. Le CA150 a montré la meilleure stabilité thermique, avec une perte de masse faible, d'environ 5% seulement à des températures élevées (>800°C), par rapport aux autres échantillons. Ce comportement reflète

la structure stable de cet échantillon et sa forte résistance à la décomposition thermique. En revanche, le carbone activé oxydé (CAO) a présenté une perte de masse importante, atteignant environ 85% en raison de la décomposition des composés oxydés ou de la libération d'oxygène. Par ailleurs, le carbone activé réduit (CAR) a enregistré une perte de masse d'environ 49%, indiquant une stabilité supérieure à celle de CAO [128] [129], mais inférieure à celle de CA150, bien qu'il soit attendu qu'il soit plus stable en raison de l'élimination des groupes fonctionnels oxydés au cours du processus de réduction. Ce comportement inattendu peut être expliqué par les facteurs suivants :

- Incomplétude de la réduction : la persistance de certains groupes fonctionnels oxydés qui se décomposent sous l'effet de la chaleur.
- Augmentation de la porosité pendant la réduction (la formation d'une structure plus poreuse facilitant la libération des composés résiduels, tels que les gaz piégés).[130].
- Modification de la structure cristalline pendant la réduction (ce qui peut entraîner la création de sites thermiquement actifs, augmentant ainsi la perte de masse). Cela a été observé dans l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) (Figure 10-11).

Quant au carbone activé oxydé puis réduit (CAOR), il a présenté un comportement intermédiaire entre les échantillons oxydés et réduits, avec une perte de masse d'environ 52%, reflétant l'impact du traitement mixte sur la stabilité du matériau.

Ces résultats mettent en évidence l'effet des traitements thermiques sur la stabilité des matériaux, soulignant que le CA150 constitue une référence avec des propriétés thermiques exceptionnelles.

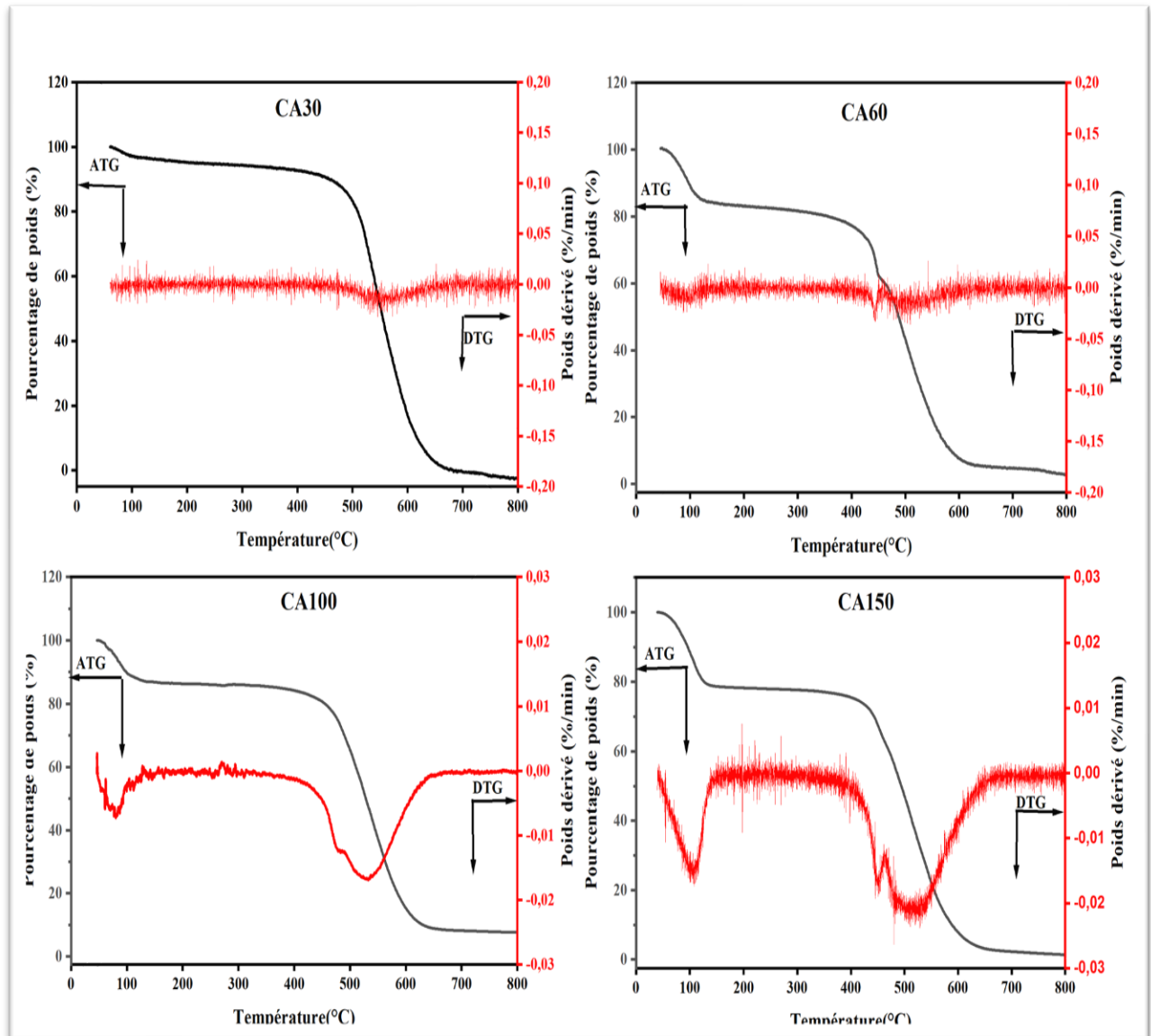


Figure 14. Analyse thermogravimétrique (ATG) des carbones activés non modifiés (CA30, CA60, CA100 et CA150) sous atmosphère d'azote

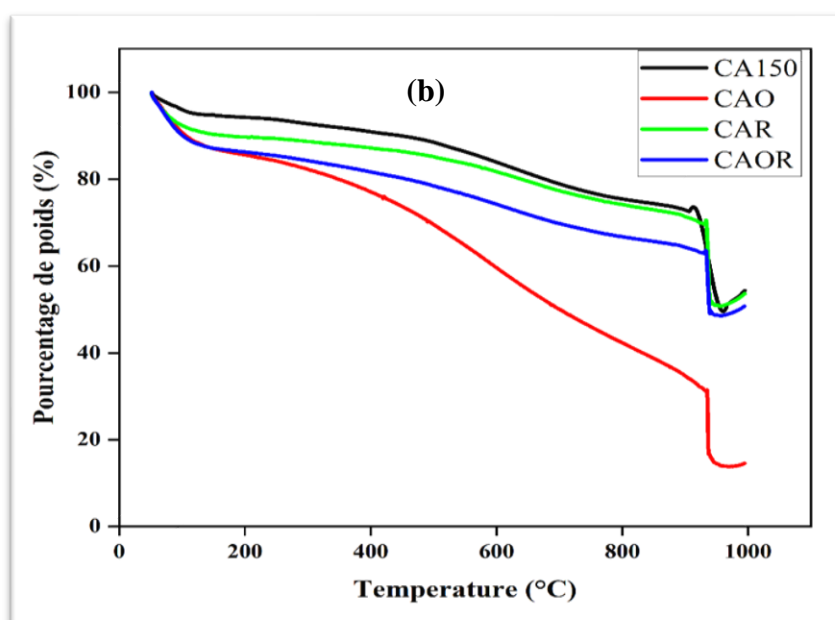
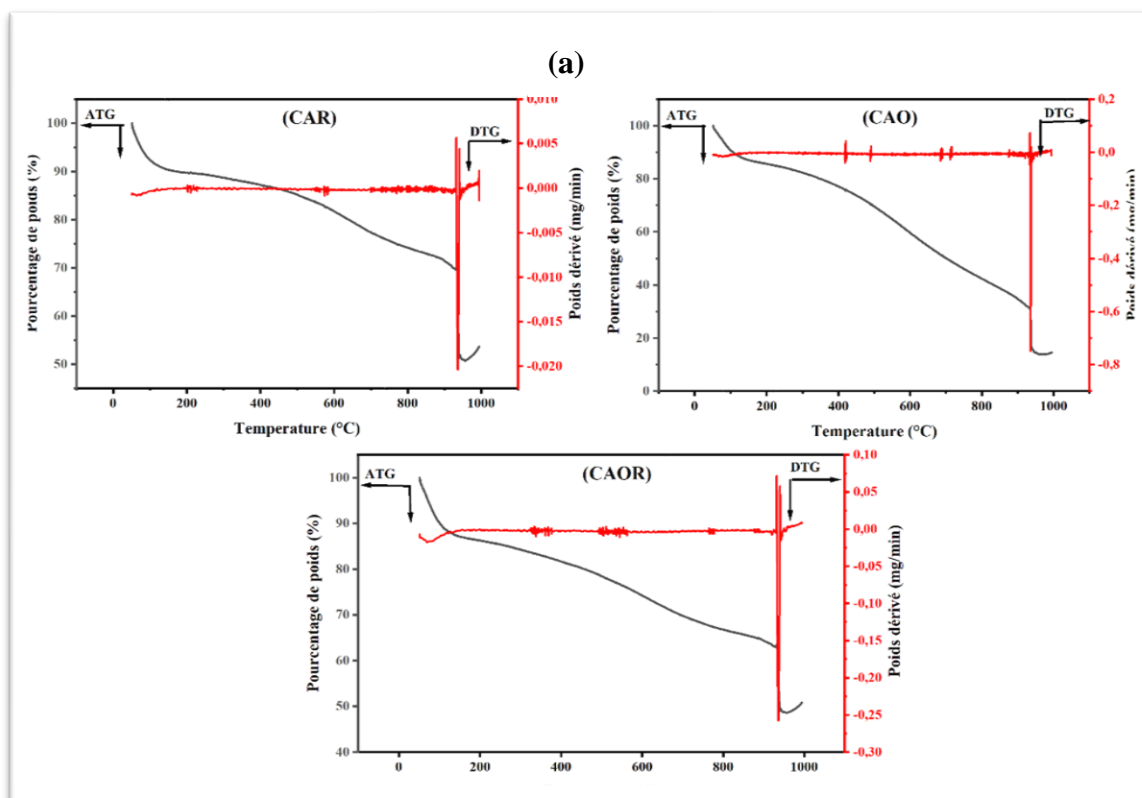


Figure 15. Analyse thermogravimétrique (ATG) des carbones activés modifiées (CAR, CAO, CAOR) sous atmosphère d'azote

III.1.6 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Lors de l'analyse d'échantillons (CAO, CAR et CAOR) à l'aide de la technique d'analyse DSC, les résultats ont montré que la courbe principale des échantillons est inclinée vers le bas, ce qui indique des réactions endothermiques, des échantillons ayant libéré des quantités d'énergie au cours du processus. Au début de l'analyse, et à des températures basses, une réaction exothermique a été observée dans tous les échantillons, résultant de l'évaporation de l'eau ou de l'élimination de l'humidité. Avec la poursuite du chauffage et l'élévation de la température, les réactions dans les échantillons sont devenues endothermiques, les molécules ayant commencé à réagir et à rompre les liaisons chimiques à l'intérieur de la matière, ce qui a conduit à la libération d'énergie thermique et à une diminution du flux de chaleur [131].

La Figure 16 montrée que l'échantillon CAO présente deux pics distincts, ce qui indique la survenue de deux réactions thermiques différentes à l'intérieur de l'échantillon sur deux plages de températures. Le premier pic se caractérise par une énergie thermique libérée de 4700,29 J/g, indiquant une réaction exothermique forte entre 252,86°C et 682,11°C. En revanche le deuxième pic, a montré une réaction endothermique initiale, où l'échantillon a absorbé une énergie thermique de 195,33 J/g à des températures plus élevées, entre 895,07°C et 941,43°C. En revanche, les deux autres échantillons, CAOR et CAR, ont montré un comportement similaire, avec une énergie thermique absorbée de 172,81 J/g et 199,10 J/g respectivement, et des températures de pic plus élevées, variant entre 888,43°C et 942,13°C. Cela indique des réactions endothermiques moins intenses par rapport à l'échantillon CAO. D'après ces analyses, il s'avère que l'échantillon CAO contient des composants réagissant de manière thermiquement différente (probablement en raison de processus d'oxydation), tandis que les échantillons CAOR et CAR ont montré des réactions endothermiques à des températures plus élevées et avec des pics moins d'intensité.

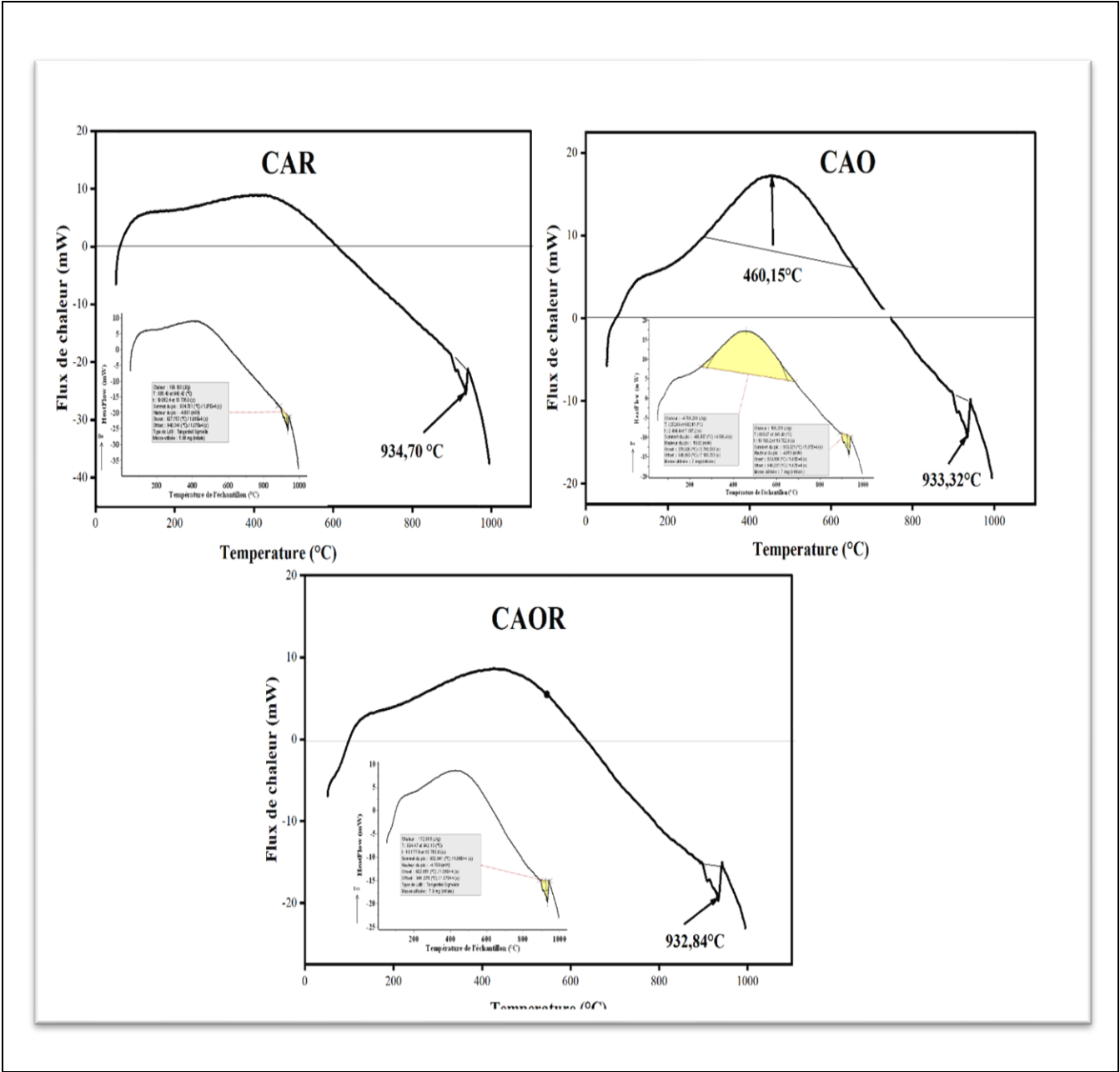


Figure 16. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) des carbones activés carbones activés modifiés (CAR, CAO et CAOR).

III.1.7 Analyses par infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF)

Nous avons examiné les différents carbones activés non modifiés (CA30, CA60, CA100 et CA150) et modifiés (CAR, CAO et CAOR) pour identifier les groupes fonctionnels présents sur leurs surfaces.

Dans la Figure (17-a) des carbones activés non modifiés (CA30, CA60, CA100, CA150).

- ✓ La bande intense à 3420 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation (stretching) des groupes hydroxyles (O-H) de carboxyles, phénols ou alcools et de l'eau physisorbée sur les carbones activés. L'intensité de cette bande diminue avec l'augmentation du rapport d'imprégnation [28].
- ✓ La bande faiblement intense à 2924 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de (C-H), typiquement trouvées dans les alcanes, alcènes et les cycles aromatiques. L'intensité de cette bande diminue avec l'augmentation du rapport d'imprégnation, en accord avec les résultats de pourcentages atomiques des analyses du XPS (Tableau 6). Cette bande est beaucoup plus faible et presque indétectable pour le CA150, issu de fort rapport d'imprégnation [28].
- ✓ Une bande relativement intense autour de 1030 cm^{-1} suggère la présence de liaisons de (C-O) dans les groupes carboxyles, phénoliques ou éthers. De plus, une bande autour de cette position est attribuée aux vibrations de déformation (bending) de (O-H) [28].
- ✓ Une bande relativement intense à 1570 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison (C=O), L'intensité de cette bande augmente avec l'augmentation du rapport d'imprégnation de 30% à 100%, puis elle se diminue à 150%, en accord avec les résultats de pourcentages atomiques des analyses du XPS (Tableau 6) [28].
- ✓ Une bande relativement intense à 1350 cm^{-1} suggère la présence de (C=C) de cycles aromatiques. L'intensité de cette bande diminue avec l'augmentation du rapport d'imprégnation de 30% à 150%, en accord généralement avec les résultats de pourcentages atomiques des analyses du XPS (Tableau 6) [28].
- ✓ La bande observée autour de 780 cm^{-1} est généralement attribué aux vibrations de déformation de la liaison (C-H), typiquement présentes dans les composés aromatiques.

Dans la Figure (17-b) de carbones activés modifiées (CAR, CAO, CAOR)

- ✓ La bande large entre 3210 cm^{-1} et 3420 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation (stretching) de l'eau physisorbée et de groupes hydroxyles (O-H). Ces groupes peuvent fournir des informations sur les liaisons hydrogènes et la teneur en humidité des

échantillons. Cette bande est plus intense dans le carbone activé oxydé (CAO) que celui réduit (CAR), en accord avec leurs pH des points de charge nulle (pH_{PZC}) et le titrage de Boehm pour la fonction de phénol [28].

- ✓ La bande faiblement intense vers 2900 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de (-C-H), typiquement trouvées dans les alcanes, alcènes et les cycles aromatiques. Cette bande est beaucoup plus faible pour le CAO, CAR et CAOR, comme observée précédemment pour le CA150, ce qui suggère que l'oxydation (CAO), la réduction (CAR) et l'oxydation puis la réduction (CAOR) de CA150 n'a pas un effet marqué sur la liaison (-CH) de squelette de ce carbone activé de fort rapport d'imprégnation [28].
- ✓ La bande relativement intense entre 1995 et 2300 cm^{-1} indique la présence de liaisons triples, telles que celles entre les atomes de carbone ($C\equiv C$) et entre le carbone et l'azote ($C\equiv N$), cela indique que cette liaison est entre le carbone et l'azote ($C\equiv N$) [28].
- ✓ La bande (épaule) vers 1740 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation (stretching) de $C=O$, indiquant la présence de groupes carbonyles ($C=O$), qui se trouvent couramment dans les aldéhydes, lactones, les cétones, les acides carboxyliques et les esters. L'intensité de cette bande augmente dans le processus d'oxydation (CAO), diminue dans le processus de réduction (CAO) et augmente de nouveau dans le processus d'oxydation puis de réduction (CAOR), en accord dans le cas de l'oxydation et l'oxydation puis la réduction avec les résultats des titrages de « Boehm » pour la fonction de surface de phénol et les pH_{PZC} (Tableau 7) [28].
- ✓ La bande autour de 1550 cm^{-1} est dû aux vibrations d'élongation $C=C$, suggérant la présence d'une liaison $C=C$, ce qui indique la présence d'anneaux aromatiques (anneaux benzéniques) dans la structure. L'intensité de cette bande est presque identique dans tous les carbones activés modifiés [28].
- ✓ La bande relativement intense à 1160 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation de (C-O), indiquant la présence de (C-O) sur la surface des carbone activés modifiés, qui pourrait faire partie des groupes carboxyles, phénols, alcools, éthers et esters, ainsi que cette bande est généralement décrite dans les carbones oxydés, mais cette bande est également caractéristique du phosphore et des composés phosphocarbonés présents dans les carbones activés d'acide phosphorique [132]. Comme les bandes d'absorption de beaucoup de composés de l'oxygène et du phosphore sont superposées dans cette région, l'interprétation est difficile.

- ✓ La bande relativement intense autour de 1043 cm^{-1} est dû aux vibrations d'élongation de (C-O-C), qui peuvent être présentes dans les éthers et les époxydes [133]. L'intensité de cette bande diminue dans le cas du carbone activé oxydé puis réduit (CAOR) par rapport au carbone activé uniquement oxydé (CAO), en accord avec les résultats des titrages de « Boehm » pour la fonction de surface de phénol et les pH_{PZC} (Tableau 7).
- ✓ La bande située entre 900 et 950 cm^{-1} est attribué aux vibrations de déformation (bending) de la liaison (-C-H) dans les alcènes ou les composés aromatiques (hydrocarbures insaturés) [28].
- ✓ La bande située entre 800 et 850 cm^{-1} est attribué aux vibrations de déformation de la liaison (-C-H), généralement observées dans les composés aromatiques.

Pour conclure sur la caractérisation par infrarouge, le CAR présente des groupes fonctionnels similaires mais avec des intensités différentes, suggérant des variations dans la concentration de ces groupes. Les bandes sont généralement moins intenses par rapport à CAO, indiquant des différences possibles dans la chimie de surface ou la teneur en groupes fonctionnels.

CAOR affiche des bandes similaires à CAO mais avec quelques variations en intensité et en position, ce qui pourrait indiquer de différences dans la composition chimique ou les caractéristiques structurales. La présence des bandes similaires suggère que le CAOR contient des groupes fonctionnels comparables à CAO mais dans des proportions ou des arrangements structurels différents.

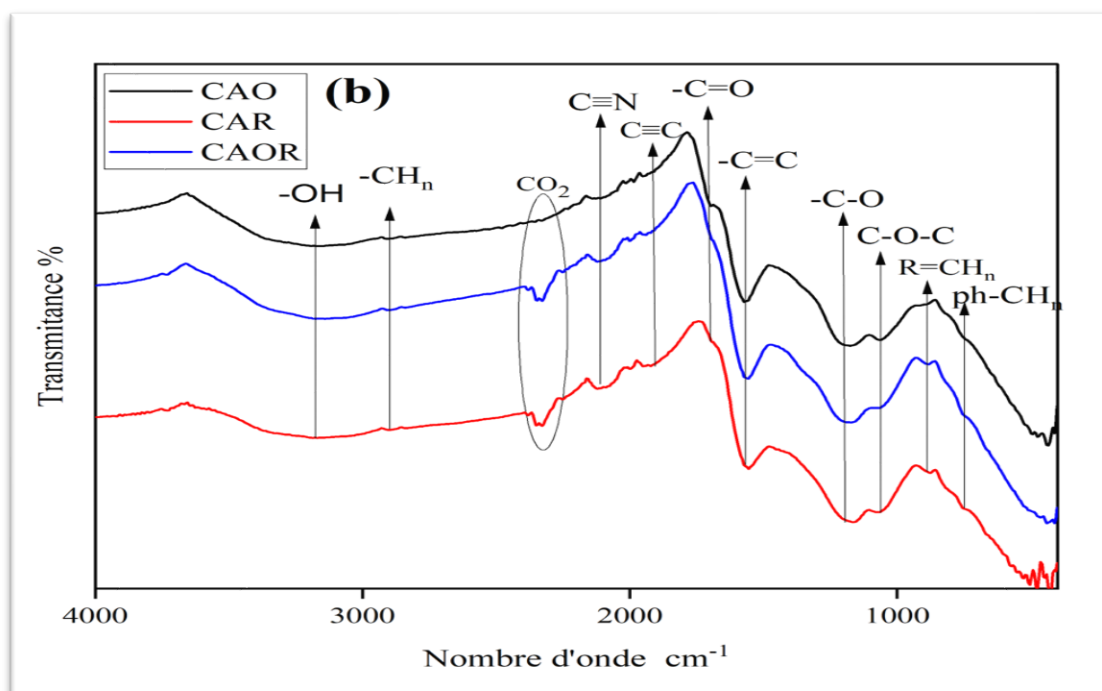
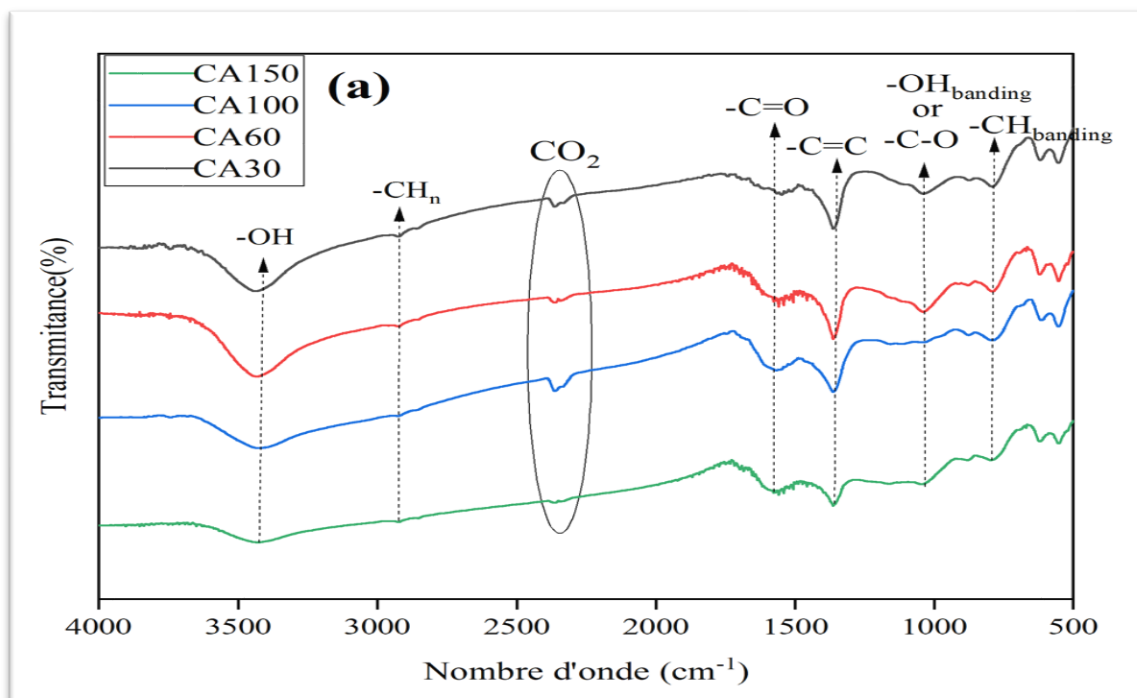


Figure 17. (a)- Spectres de IRTF des carbones activés non modifiés (CA30, CA60, CA100 et CA150), (b)- Spectres de IRTF des carbones activés modifiés (CAR, CAO, CAOR)

III.1.8 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie des photons X (XPS) est une technique puissante pour analyser les propriétés de surface à une profondeur de moins de 10 nm [134]. L'analyse élémentaire de surface présentée dans le Tableau 6-a montre une valeur plus élevée de carbone suivie par l'oxygène, tandis que l'azote apparaît comme un élément mineur (traces) pour tous les carbones activés non modifiés préparés. Les résultats de la composition élémentaire obtenus par EDS et XPS sont généralement très différents. Cela s'explique par le fait que l'XPS mesure moins de 10 nm de la surface, tandis que l'EDS mesure environ 1 µm sous la surface. Ainsi, l'EDS représente des informations globales tandis que l'XPS représente des informations de surface [134], [135].

Tableau 6-a : Analyse élémentaire de la surface des carbones activés non modifiés par XPS

| Carbone activé | Élément | Position (eV) | Pourcentage atomique (%) |
|----------------|---------|---------------|--------------------------|
| CA30 | C1s | 284,6 | 81,64 |
| | O1s | 532,1 | 17,39 |
| | N1s | 401,1 | 0,97 |
| CA60 | C1s | 284,5 | 73,1 |
| | O1s | 531,1 | 25,82 |
| | N1s | 399,8 | 1,08 |
| CA100 | C1s | 284,7 | 61,1 |
| | O1s | 530,8 | 38,1 |
| | N1s | 400,2 | 0,8 |
| CA150 | C1s | 283,9 | 72,1 |
| | O1s | 531,1 | 27,1 |
| | N1s | 400,7 | 0,74 |

Les pics de déconvolution de C1s, O1s et N1s sont présentés dans la Figure 18-a. La déconvolution du pic C1s montre principalement trois pics de composants individuels avec un pic supplémentaire pour CA150. Dans CA150, le pic à 283,1 eV est principalement lié à $SP^2C=C$ [136]. Le pic dans la plage de 284,0-284,5 eV correspond à SP^3C-C et/ou C-H [137], tandis que le pic dans la plage de 285,3-285,9 eV correspond à C-O ou C-N [138]. Cependant, le pic dans la plage de 287,2-288,4 eV correspond à C=O, C-OH, C-O-C et C=N-C [137].

La déconvolution des spectres du XPS à haute résolution de O1s montre trois pics caractéristiques. Le pic C-O apparaît à 531, 530,7, 529,5 et 529,4 eV sur la surface de CA30, CA60, CA100 et CA150, respectivement [62], [139]. Le pic à 532,6, 532,4, 531,0 et 531,3 eV peut être attribué à C-O, C-O-C, C-OH [138] et C=O [138], respectivement sur la surface de CA30, CA60, CA100 et CA150. Les pics à 533,5, 533,6, 532,9 et 533,0 eV sont liés aux groupes (COO-) sur la surface de CA30, CA60, CA100 et CA150, respectivement [136].

Pour la déconvolution de N1s, les spectres du XPS montrent un pic à 399,9 eV dans tous les carbones activés, ce qui est attribué à C=N [138]. Le pic à 397,1 eV pour CA100 pourrait être lié à C-N=C [137]. Le pic à 402,2 et 403,7 eV sur la surface de CA60 et CA150, respectivement peut être attribué à N-OH et N=O [140].

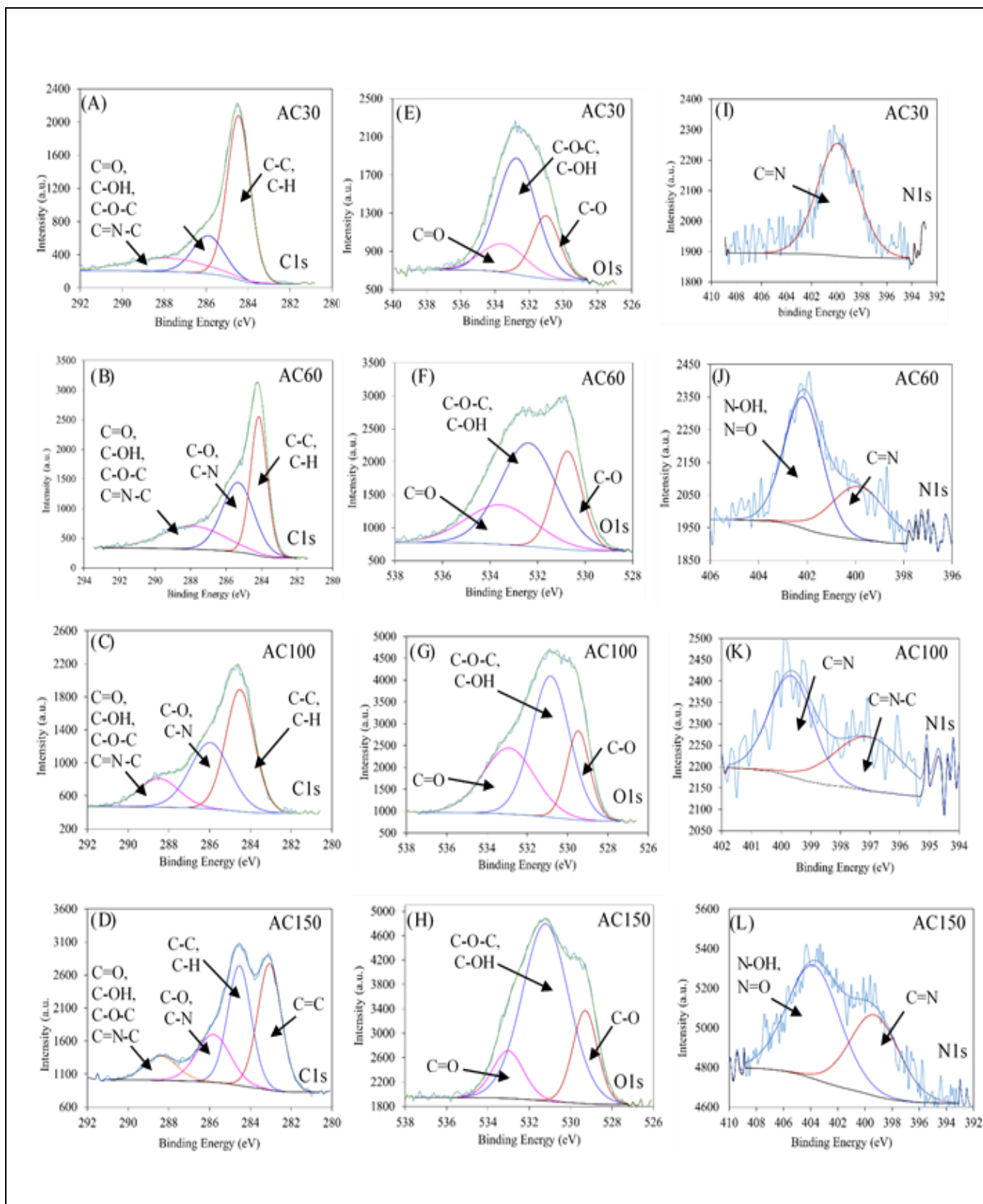


Figure 18-a. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) des carbones activés non modifiés (CA30, CA60, CA100 et CA150).

L'analyse élémentaire de surface de CAR montre une augmentation de la teneur en carbone et une diminution de la teneur en oxygène, ce qui est lié au processus de réduction chimique. De plus, après l'oxydation avec du persulfate de potassium, on s'attend à ce que la teneur en carbone diminue et la teneur en oxygène augmente. Cependant, il y a un changement de ces teneurs lorsqu'elles sont comparées à CA. L'analyse XPS montre certaines limitations dans l'analyse de surface lorsque la surface est hétérogène, comme c'est le cas pour les carbones activés. D'autre part, après la réduction de CAO, la teneur en carbone a augmenté tandis que la teneur en oxygène a diminué dans le CAOR, confirmant ainsi le succès du processus de réduction chimique.

Tableau 6-b : Analyse élémentaire de surface des CA150, CAO et de leurs formes réduites

| Carbone activé | Élément | Position (eV) | Pourcentage atomique (%) |
|-----------------------|----------------|----------------------|---------------------------------|
| CA150 | C1s | 283.90 | 72.1 |
| | O1s | 531.30 | 27.1 |
| | N1s | 400.7 | 0.74 |
| CAR | C1s | 284.84 | 87.17 |
| | O1s | 532.34 | 10.66 |
| | N1s | 400.34 | 2.18 |
| CAO | C1s | 284.6 | 76.98 |
| | O1s | 532.6 | 21.81 |
| | N1s | 399.6 | 1.21 |
| CAOR | C1s | 284.75 | 84.16 |
| | O1s | 531.76 | 13.58 |
| | N1s | 399.76 | 2.16 |

Les pics de déconvolution des spectres C1s, O1s et N1s sont présentés dans la Figure.18-b. La déconvolution du pic C1s montre principalement trois pics de composants individuels, avec un pic supplémentaire pour les carbones activés CAR, CAO et CAOR. Le pic dans la plage de 284,0 à 284,6 eV correspond à sp^3 C-C et/ou C-H [141], tandis que le pic dans la plage de 285,3 à 285,9 eV correspond à C-O ou C-N [139]. Le pic dans la plage de 287,2 à 288,4 eV correspond à C=O, C-OH, C-O-C et C=N-C [142]. La déconvolution des spectres XPS de haute résolution O1s montre trois pics caractéristiques. Le pic C-O apparaît dans la plage de 531 à 531,2 eV [139], [141]. Le pic dans la plage de 532,6 à 532,8 eV peut être attribué à C-O-C, C-OH [142] et

C=O [139]. Le pic à 532,9 eV sur le CAO fait référence à COOH [139]. Le CAR et le CAOR montrent un pic à 536,2 et 536,6 eV, respectivement, qui sont liés à l'humidité [143].

Pour la déconvolution de N1s, les spectres XPS montrent un pic dans la plage de 399,9 à 400,1 eV dans tous les carbones activés, attribué à C=N [139].

En comparant le CA150 et sa forme réduite (CAR), la concentration en C-C et C-H a augmenté de 34,33 % sur le CA150 à 52,2 % sur le CAR. De plus, le pourcentage de C-O a diminué de 69,2 % sur la surface de le CA150 à 37,6 % sur le CAR. Cela indique un succès du processus de réduction.

Dans une autre comparaison entre le CAO et sa forme réduite, le CAOR, le pourcentage de C-C et C-H a augmenté de 58,7 % sur le CAO à 60,2 % sur le CAOR. De plus, le COOH apparaît à 289,6 eV sur le CA avec une composition de groupe de surface de 12 %. Le -COOH a diminué à 5 % sur le CAOR. En outre, le pourcentage de C=O sur le CAO a diminué de 82,6 % sur le CAO à 52,5 % sur le CAOR, tandis qu'une augmentation a eu lieu pour le pourcentage de C-O, passant de 11,7 % sur le CAO à 39,5 % sur le CAOR, indiquant que la réduction de C=O en C-O a eu lieu.

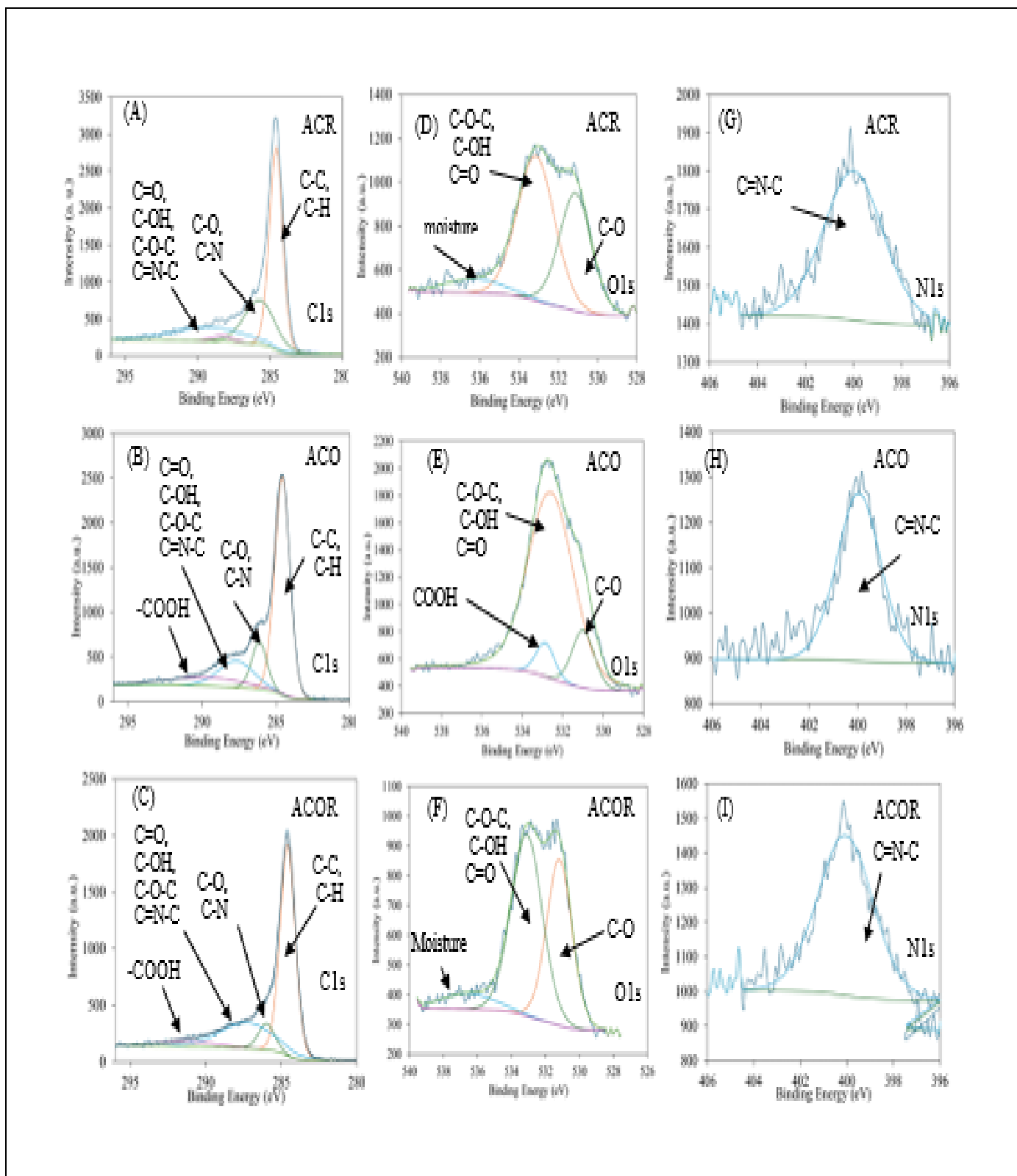


Figure 18-b : Spectres XPS de surface des carbones activés non modifiés (CAR, CAO et CAOR).

III.1.9 Le pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) et les groupes fonctionnels de surface

Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} , la surface du carbone activé devient chargée positivement en raison de la protonation. La surface est chargée négativement lorsque le pH est supérieur au pH_{PZC} , en raison de la déprotonation (Figure 19).

Le Tableau 7 montre les valeurs de pH_{PZC} pour les différents carbones activés non modifiés. Le CA150 possède la valeur de pH_{PZC} la plus basse (5,49), ce qui indique une surface acide, en raison de sa teneur élevée en groupes acides (oxygénés) totaux.

Il est intéressant de noter que les processus de modification de surface par oxydation (CAO) réduisent également la valeur de pH_{PZC} de CA150, ce qui indique une augmentation de la teneur de groupes fonctionnels acides (oxygénés) totaux tels que les groupes carboxyles, groupes carbonyles ou groupes époxydes, potentiellement due au processus d'oxydation.

Les autres carbones activés présentent des valeurs de pH_{PZC} proches de la neutralité, indiquant une charge de surface minimale.

Le traitement de la SPPD avec de l'acide phosphorique pour produire un carbone activé efficace a conduit à l'oxydation de la surface, ce qui a conduit à la formation de groupes de carbone et d'oxygène sur les surfaces concernées, qui diffèrent selon les différents taux d'imprégnation. Pour déterminer ces différents groupes fonctionnels (Tableau 7), la méthode de titrage de Boehm est utilisée, où

- Le NaHCO_3 neutralise les groupes acides forts tels que les groupes carboxyles.
- Le Na_2CO_3 neutralise les groupes lactones et les groupes carboxyles.
- Le NaOH peut neutraliser les groupes acides tels que les phénols, les groupes lactones et les groupes carboxyles.

Tableau 7. Analyse chimique de surface des carbones activés.

| Carbone activé | pH _{PZC} | Fonctionnalité de surface (meq/g) | | | | |
|----------------|-------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | Groupes carboxyliques | Groupe lactones | Groupes phénoliques | Groupes oxygénés totaux | Groupes basiques totaux |
| CA30 | 6,76 | 0,104 | 0,135 | 0,02 | 0.259 | <10 ⁻³ |
| CA60 | 6,81 | 0,095 | 0,138 | 0,04 | 0.273 | <10 ⁻³ |
| CA100 | 6,80 | 0,095 | 0,142 | 0,005 | 0.242 | <10 ⁻³ |
| CA150 | 5,49 | 0,130 | 0,125 | 0,125 | 0,38 | <10 ⁻³ |
| CAO | 4,14 | 0,593 | 0,002 | 0,873 | 1.468 | <10 ⁻³ |
| CAR | 5,08 | 0,279 | 0,001 | 0,379 | 0.659 | <10 ⁻³ |
| CAOR | 4,85 | 0,599 | 0,0002 | 0,379 | 0.978 | <10 ⁻³ |

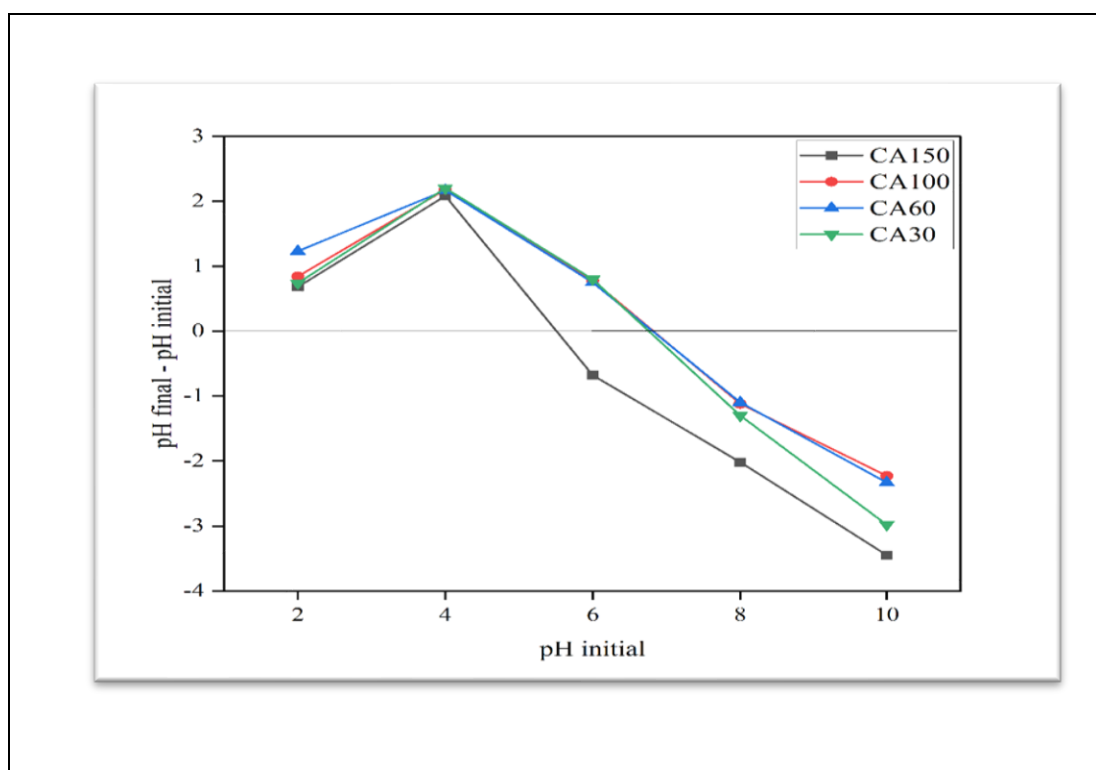


Figure 19. pH_{PZC} des carbones activés non modifiés (CA30, CA60, CA100 et ACA150).

III.1.10 Surface spécifique et porosité

III.1.10.1 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K

Une analyse détaillée des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K pour les carbones activés révèle qu'ils appartiennent principalement au type IV (Figure 20), ce qui indique que leurs grandes surfaces sont principalement attribuables à un réseau poreux bien développé. Il est particulièrement remarquable que ces échantillons manifestent également une augmentation significative de l'adsorption d'azote à de faibles pressions relatives (P/P_0), ce qui est caractéristique du type I. Cette observation suggère la présence de micropores en conjonction avec les mésopores prédominants. De plus, un plateau observé à des pressions intermédiaires témoigne du remplissage des micropores et mésopores. Enfin, la présence d'une boucle d'hystérésis renforce l'assertion de la prédominance d'une structure mésoporeuse de type IV. Comme illustré dans les courbes de la Figure 20, les carbones activés présentent des boucles d'hystérésis de type H4, indiquant la présence de mésopores en forme de fente, conformément aux observations de Sing et al. en 1985 [26].

Les isothermes d'adsorption d'azote pour les carbones activés, comme le montrent la Figure 20, exhibent des caractéristiques relevant à la fois des types I et IV selon la classification établie par Sing et al. [26].

III.1.10.2 Détermination de la surface spécifique et la porosité

La surface spécifique a été déterminée à l'aide de l'équation de Brunauer, Emmet et Teller (BET). L'équation BET donnée dans le chapitre I (Tableau 1).

Le Tableau 8 illustre les variations entre les différents carbones activés. Le CA100 se distingue par une surface spécifique remarquablement élevée de $1441,5 \text{ m}^2/\text{g}$, composée de 76,10 % de micropores et 23,89 % de mésopores, avec un diamètre moyen de pores de 2,347 nm. Cette configuration est suivie par les carbones activés CA150, CA60 et CA30.

Le CA150 affiche une surface spécifique initiale de $1276 \text{ m}^2/\text{g}$, avec 66 % de micropores et 34 % de mésopores, et un diamètre moyen de pores de 2,731 nm.

Le CA60 présente une surface spécifique de $1207,9 \text{ m}^2/\text{g}$, constituée de 92,4 % de micropores et 7,6 % de mésopores, avec un diamètre moyen de pores de 1,922 nm.

Enfin, le CA30 montre une surface spécifique de $925,8 \text{ m}^2/\text{g}$, avec 92,2 % de micropores et 7,8 % de mésopores, et un diamètre moyen de pores de 1,815 nm.

Quand le Taux d'imprégnation augmente, le volume mésoporeux, la surface mésoporeuse et le diamètre des pores des carbones activés augmentent (Tableau 8).

La diminution de la surface des micropores observée à CA100 et CA150 peut être attribuée à un excès du taux d'imprégnation, ce qui pourrait entraîner la transformation de certains micropores en mésopores en raison de cette imprégnation excessive. Cela se reflète également par l'augmentation de la surface des mésopores et de leur volume total des pores, indiquant une redistribution de la porosité en faveur des pores plus grands sous l'effet de l'excès d'imprégnation.

Après le processus d'oxydation, une diminution notable de la surface spécifique du carbone activé CA150 est observée, ainsi qu'une réduction des surfaces des mésopores et micropores. On note également une augmentation du diamètre des pores de 2,731 nm à 3,419 nm, ce qui reflète probablement la dégradation des structures microporeuses et la formation de nouveaux pores, expliquant ainsi la diminution de la surface spécifique et l'augmentation du diamètre des pores.

Durant l'oxydation, des groupes fonctionnels polaires tels que les carboxyles, les lactones et les phénols sont introduits sur la surface, augmentant les propriétés hydrophiles de la surface et limitant l'adsorption des molécules apolaires limitant ainsi leur accès aux sites d'adsorption. Ceci est une conclusion tirée de l'étude menée par Qiu et al. [70].

Les recherches indiquent une diminution de la surface du carbone activé après oxydation [144], [62].

D'autre part, les processus de réduction ont montré des améliorations significatives, comme en témoigne l'augmentation de la surface spécifique du carbone activé réduit CAR et du carbone activé oxydé puis réduit CAOR, par rapport aux carbones activés CA150 et CAO, respectivement. De plus, une augmentation du diamètre des pores a été observée pour le carbone activé CAR (3,433 nm), tandis que la réduction appliquée au carbone activé CAO a entraîné une diminution du diamètre des pores (3,017nm) comparé au carbone activé CAO. La même réduction a également entraîné une augmentation de la surface des mésopores et une diminution de la surface des micropores.

En général, le processus de réduction améliore la surface spécifique ainsi que la surface des mésopores. À travers les résultats présentés dans le Tableau 8, il est clair que différents traitements tels que l'oxydation et la réduction ont un impact significatif sur les propriétés du

carbone activé, l'oxydation conduisant à une dégradation des propriétés d'adsorption, tandis que la réduction peut restaurer ou améliorer ces propriétés.

Tableau 8. Texture de surface des carbones activés non modifiés et modifiés

| Carbone activé | Surface spécifique S_{BET} (m^2/g), | Volume total des pores V_t (mL/g) | Diamètre de pores, D (nm) | Surface mésoporeuse S_{meso} (m^2/g) | Surface microporeuse S_{micro} (m^2/g) | Volume microporeux V_{micro} (mL/g) | Volume mésoporeux, V_{meso} (mL/g) | La densité apparente (g/cm^3) |
|-----------------------|--|--|---|---|---|--|---|---|
| CA30 | 925,8 | 0,420 | 1,815 | 72,14 | 853,7 | 0,349 | 0,071 | 0,439 |
| CA60 | 1207,9 | 0,580 | 1,922 | 91,67 | 1116,2 | 0,493 | 0,088 | 0,438 |
| CA100 | 1441,5 | 0,846 | 2,347 | 344,4 | 1097 | 0,505 | 0,341 | 0,369 |
| CA150 | 1276 | 0,872 | 2,731 | 434,2 | 842,7 | 0,399 | 0,473 | 0,227 |
| CAR | 1311,2 | 1,12 | 3,433 | 696,28 | 614,92 | 0,267 | 0,85 | 0,289 |
| CAO | 774,59 | 0,66 | 3,419 | 324,99 | 449,59 | 0,175 | 0,48 | 0,254 |
| CAOR | 835,55 | 0,63 | 3,017 | 467,80 | 367,74 | 0,17 | 0,46 | 0,272 |

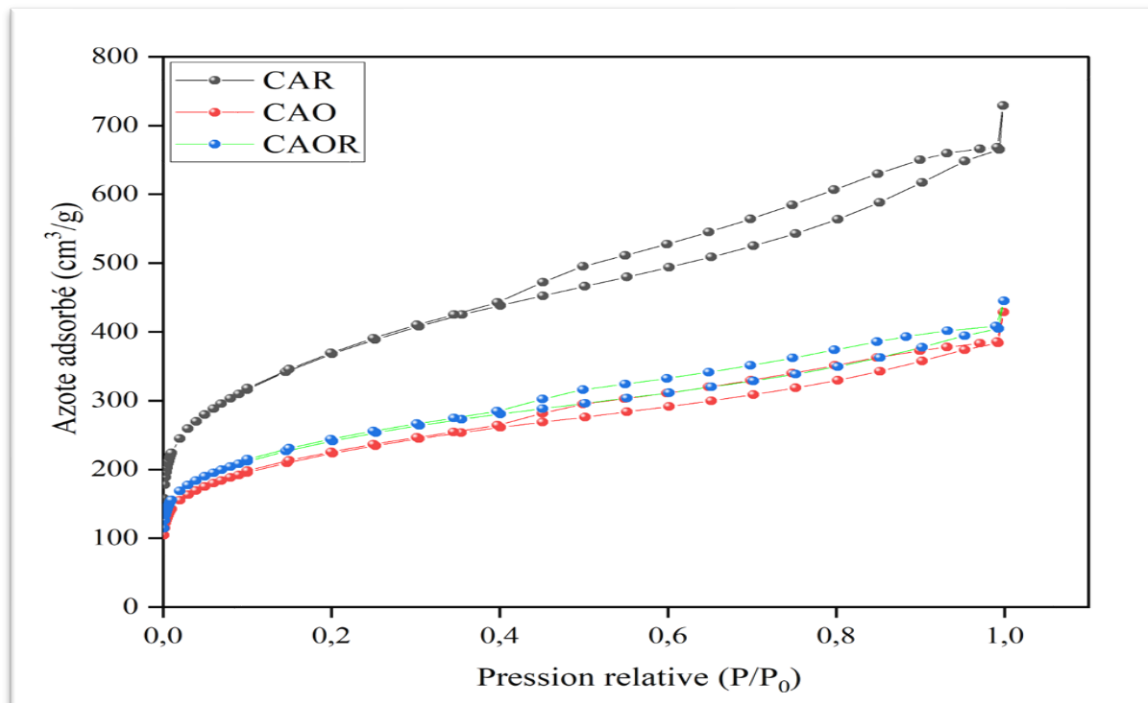
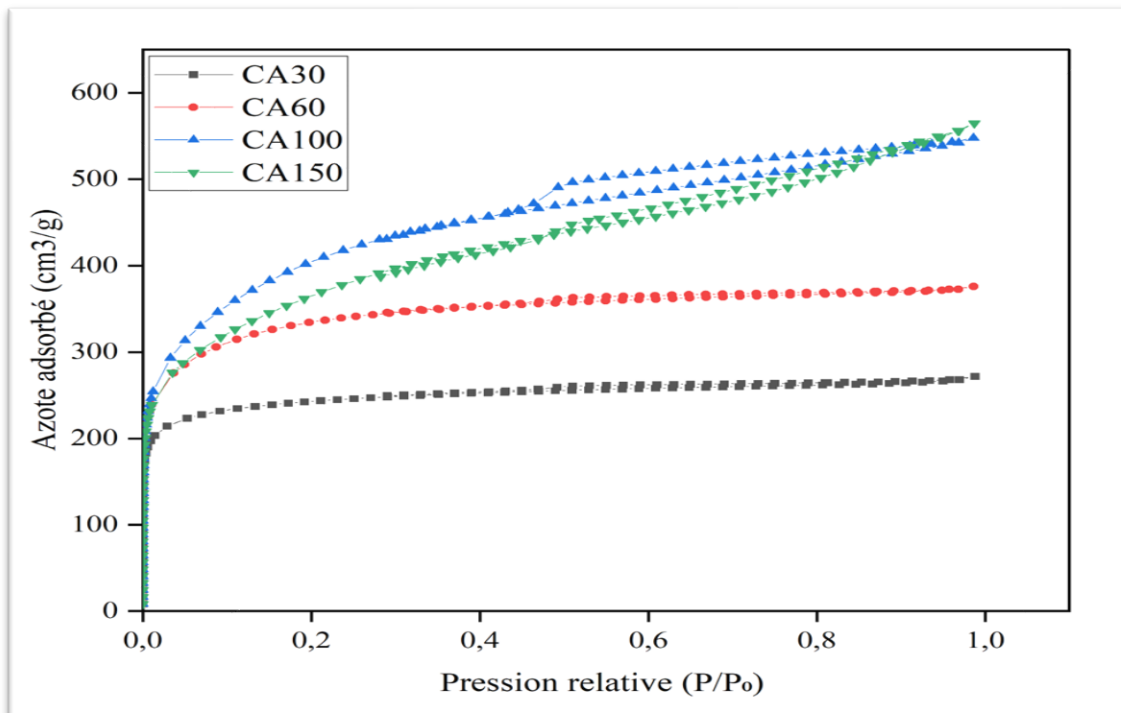


Figure 20. Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K des carbones actifs non modifiés (CA30, CA60, CA100 et CA150) et modifiés (CAR, CAO et CAOR).

III.1.10.3 Distribution de la taille des pores

La Figure 21 montre les distributions de tailles de pores pour des carbones activés préparés avec différents taux d'imprégnation, ainsi que pour des carbones activés préparés par des processus d'oxydation et de réduction.

D'après la Figure 21-a, les différences dans la distribution des tailles de pores entre les échantillons (CA30, CA60, CA100, CA150) sont dues à des taux d'imprégnation différents. Nous déduisons de la Figure 21-a que l'échantillon CA150 présente les plus grandes tailles de pores et les volumes de pores incrémentiels les plus élevés, ce qui peut indiquer la présence de pores plus grands et plus dispersés. Il est évident que l'augmentation du rapport d'imprégnation d'acide phosphorique conduit à une augmentation de la taille des pores et à une diversité entre les micropores et les mésopores.

En ce qui concerne les autres échantillons, la Figure 21-b montre que l'échantillon CAR présente le volume de pores le plus élevé par rapport aux autres échantillons. Cela peut s'expliquer par une concentration plus élevée des mésopores dans l'échantillon CAR, ce qui indique que la structure poreuse de l'échantillon CAR est plus dense et variée en termes de pores. En revanche, les échantillons CAO et CAOR montrent des tendances similaires mais avec des volumes de pores plus faibles. Cela suggère que ces échantillons contiennent un nombre moindre de pores ou des pores de plus petite taille par rapport à l'échantillon CAR, rendant leur structure poreuse moins variée et moins dense en pores.

La variation des tailles de pores entre les différents échantillons illustre l'impact de rapport d'imprégnation à l'acide phosphorique sur la structure poreuse des différents carbones activés.

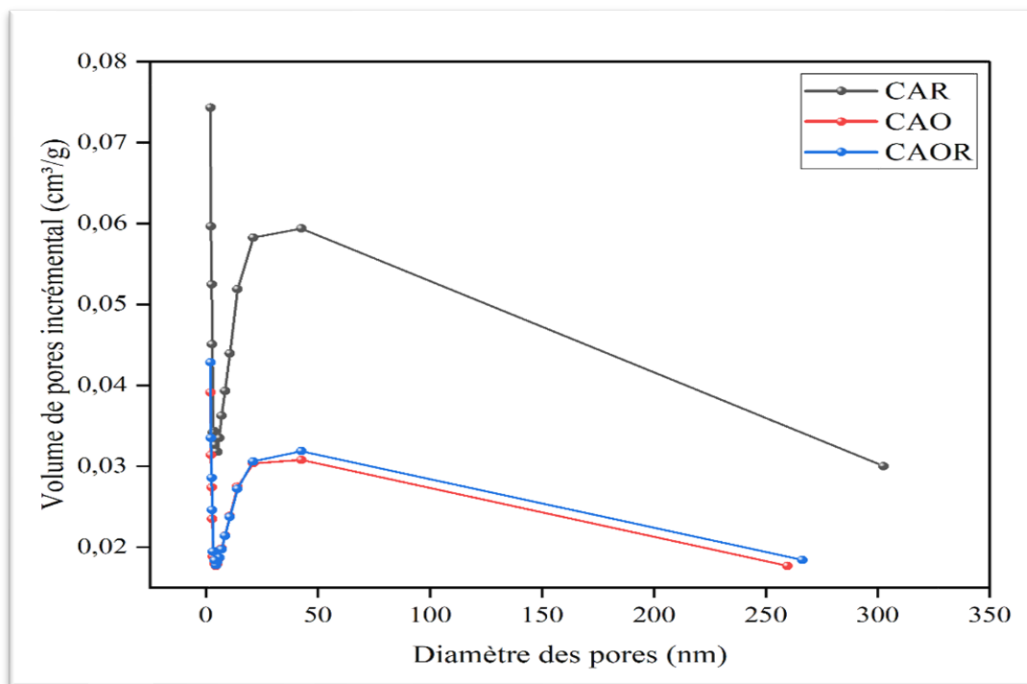
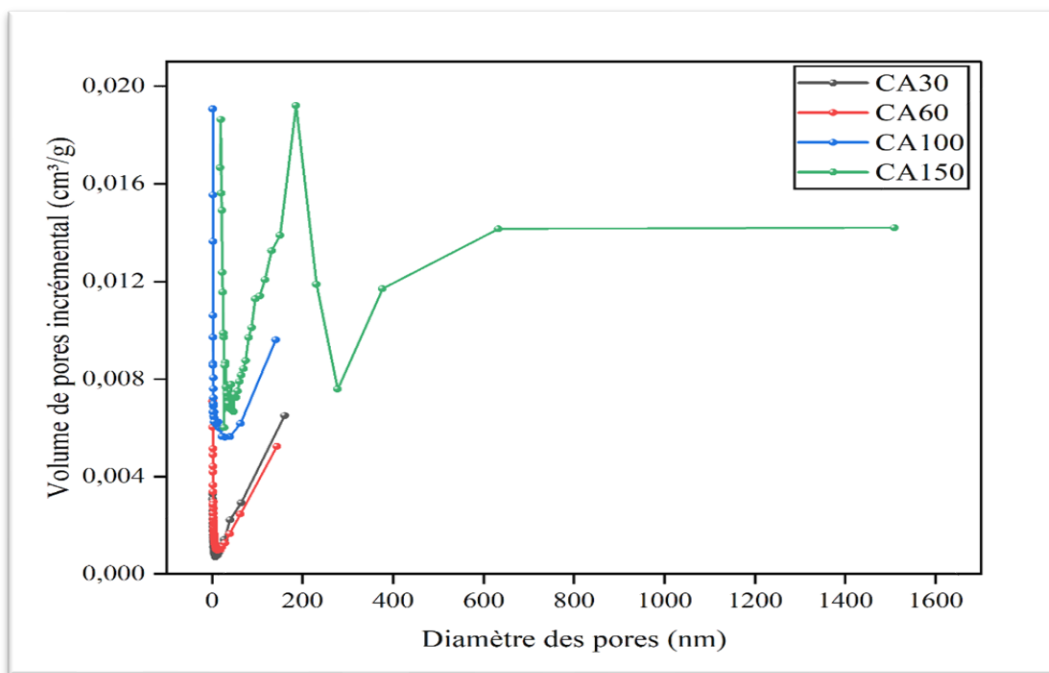


Figure 21. Distribution de la taille des pores à partir de la méthode

BJH pour les carbones activés non modifiés (CA30, CA60, CA100 et CA150) et modifiés (CAR, CAO et CAOR)

Chapitre IV.

Résultats et discussions :

Adsorption des colorants
azoïques sur les carbones activés
modifiés et non modifiés

IV.1 Adsorption de colorant anionique rouge congo sur les carbones activés non modifiés

IV.1.1 Effet de la masse des adsorbants sur l'adsorption de colorant rouge congo

La Figure 22 montre que le pourcentage d'élimination du RC augmente avec la masse de carbone active, ce qui peut s'expliquer par une augmentation des sites actifs disponibles pour l'adsorption. Cependant, la capacité d'adsorption (mg/g) diminue à mesure que la masse de l'adsorbant augmente. Des observations analogues concernant l'adsorption de divers polluants avec différentes quantités de charbon actif ont été documentées [145], [28], s'explique par le fait que lorsque la quantité d'adsorbant est faible, la concentration élevée en RC entraîne une compétition intense pour des sites limités sur l'adsorbant, ce qui augmente la capacité d'adsorption. Au contraire, avec une grande quantité d'adsorbant, bien que le nombre de sites actifs soit plus élevé, celui-ci n'est pas complètement saturé en molécules de RC. De plus, l'utilisation d'une grande quantité d'adsorbant peut provoquer des interactions et une agrégation des particules, de sorte que la capacité d'adsorption (mg/g) diminue [146].

Malgré la charge superficielle négative du carbone activé à pH 7 (Figure 19) et la nature anionique du RC, le processus d'adsorption s'est produit et a donné des résultats étonnants sur le CA150. Des interactions hydrophobes entre les molécules de RC et la surface de CA150 se produisent et dominent le processus d'adsorption. L'effet hydrophobe réduit le contact des molécules ou des régions apolaires avec l'eau. Dans le cas de l'adsorption de RC, les sites hydrophobes à la surface du carbone activé, formés par la structure du carbone activé et la présence de groupes apolaires, fournissent des sites appropriés pour l'interaction avec les régions apolaires des molécules de RC. De plus, les recherches menées par Zhou et al. mettent en évidence le rôle important des interactions hydrophobes dans les processus d'adsorption impliquant des substances carbonylées et des colorants anioniques [147]. De même, les expériences de Smith et Johnson ont montré l'apport des interactions hydrophobes, notamment pour les colorants aux structures aromatiques comme le RC [148], [149]. Par conséquent, malgré la répulsion électrostatique entre la surface du carbone activé chargée négativement et les molécules de colorant anionique, les interactions hydrophobes devraient être la principale force motrice derrière l'adsorption du RC sur la surface du carbone activé.

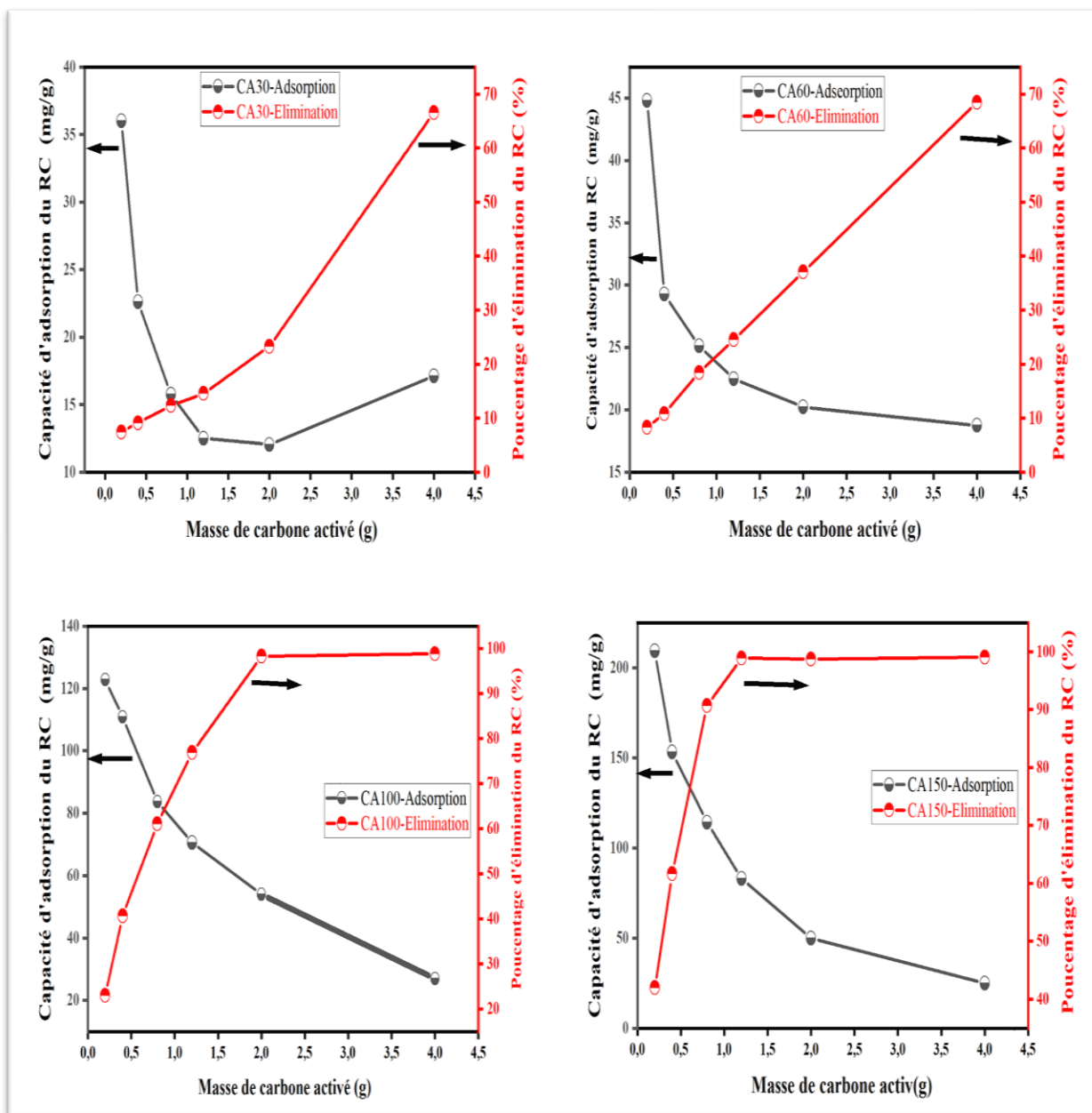


Figure 22. Effet de la masse d'adsorbant des carbones actifs non modifiés (CA30, CA60, CA100 et CA150) sur le colorant RC

IV.1.2 Effet du pH de la solution sur l'adsorption du rouge congo

L'adsorption du RC dépend grandement du niveau de pH de la solution (Figure 23). Étant un colorant anionique, son interaction avec l'adsorbant dépend principalement des propriétés de surface, qui varient à leur tour en fonction du pH. La Figure 23 montre qu'à des niveaux de pH acide, la capacité d'adsorption du RC reste relativement constante. Cependant, avec l'augmentation du pH, il y a un changement notable dans le comportement d'adsorption, ce qui indique un changement dans le mécanisme dominant. A pH inférieure au pH_{PZC} , les interactions électrostatiques contrôlent le processus d'adsorption, mais à pH supérieur au pH_{PZC} , les forces hydrophobes prédominent, tandis que les interactions électrostatiques diminuent. En particulier, lorsque le RC est adsorbé sur CA150, de $pH_{PZC} = 5.49$, une adsorption significative est observée dans la plage de pH de 2 à 4. Dans cette plage, les interactions électrostatiques entre la surface chargée positivement et les molécules anioniques de RC sont prédominantes. À l'inverse, avec l'augmentation du pH, une déprotonation de surface se produit, entraînant une diminution de la capacité d'adsorption (mg/g). Dans ce cas, les interactions hydrophobes entre la surface chargée négativement et le colorant anionique deviennent prédominantes, régies par les forces hydrophobes [150].

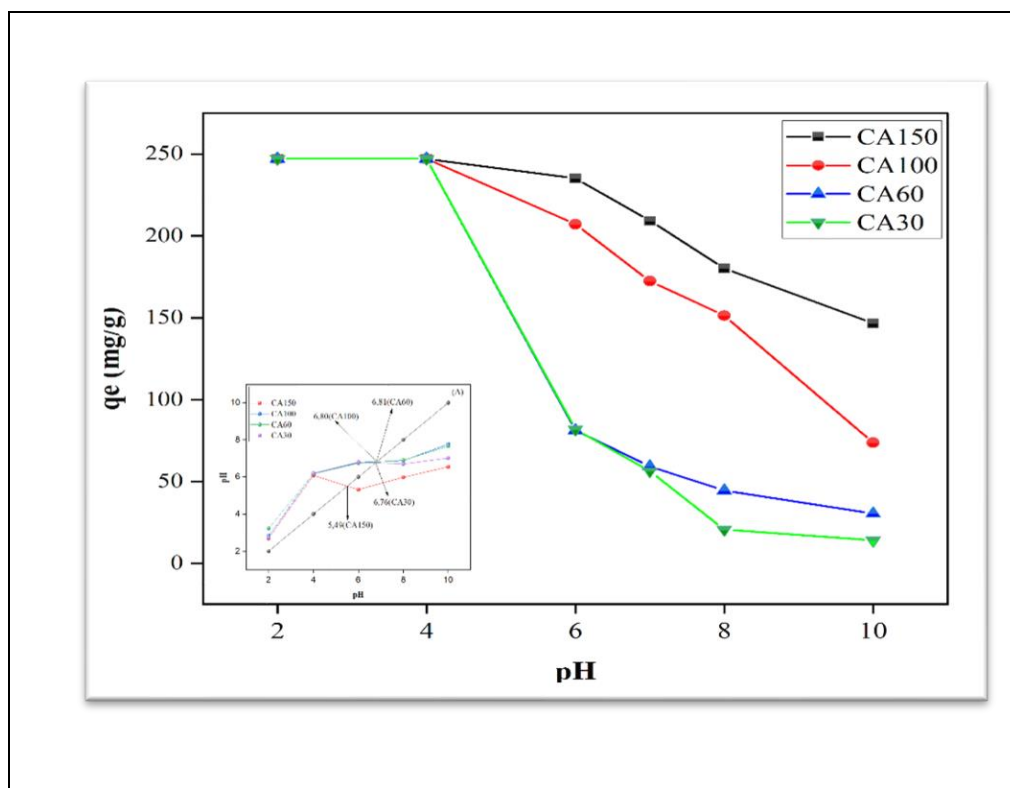


Figure 23. Effet du pH sur l'adsorption du colorant RC

IV.1.3 Effets de la salinité

L'attraction et la répulsion électrostatiques [151], [152], interaction hydrophobe et les liaisons hydrogènes [153] jouent des rôles essentiels dans le processus d'adsorption. L'attraction électrostatique facilite ce processus en attirant les molécules de colorant vers l'adsorbant, augmentant ainsi la probabilité des réactions d'adsorption. En revanche, la répulsion électrostatique agit comme un obstacle en repoussant les molécules de colorant loin de l'adsorbant, ce qui diminue l'apparition de réactions d'adsorption.

Dans des conditions de pH neutre (Figure 24), où les surfaces des adsorbants et du colorant sont chargées négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$), nous avons constaté un manque d'attraction électrostatique significative entre les adsorbants (les carbones activés) et l'adsorbat (RC), en particulier par rapport à des conditions plus acides ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$). Néanmoins, l'adsorption du RC par les carbones activés se produit toujours, suggérant que la répulsion électrostatique et les interactions hydrophobes dominent principalement le processus d'adsorption dans ces circonstances.

Nos résultats expérimentaux montrent que l'ajout de NaCl dans les solutions aqueuses augmente considérablement la capacité d'adsorption. Cette amélioration est probablement due à la capacité du NaCl à modifier l'environnement ionique, modérant les interactions électrostatiques en neutralisant les charges de surface de CAs et en réduisant la répulsion. Par conséquent, cela favorise des interactions plus efficaces entre les molécules de RC et les surfaces de carbones activés.

Par exemple, le carbone activé CA30 chargé négativement adsorbe le colorant anionique (RC) avec une efficacité de seulement 9,12 % en l'absence de NaCl. Cependant, lorsque la concentration de NaCl atteint 0,1 M, la capacité d'adsorption s'élève à 99,95 % (Figure 24-b). Cette amélioration significative est probablement due à la suppression de la répulsion électrostatique et à l'amplification des interactions hydrophobes, renforcées par une force ionique accrue. Ces résultats soulignent sans ambiguïté le rôle fondamental des interactions hydrophobes et interaction π - π dans le processus d'adsorption, indépendamment des propriétés électrostatiques du milieu [150].

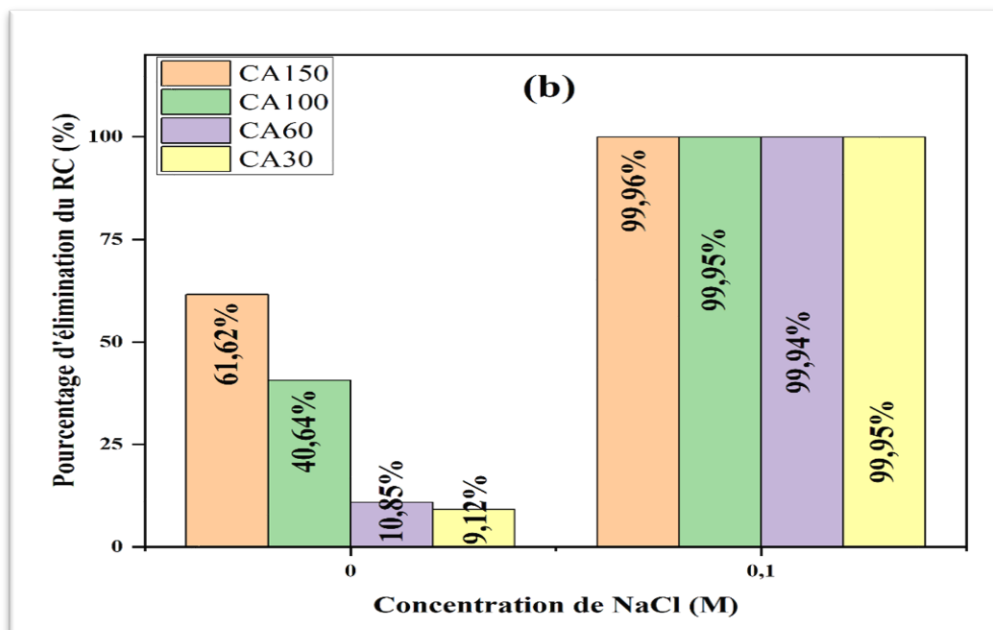
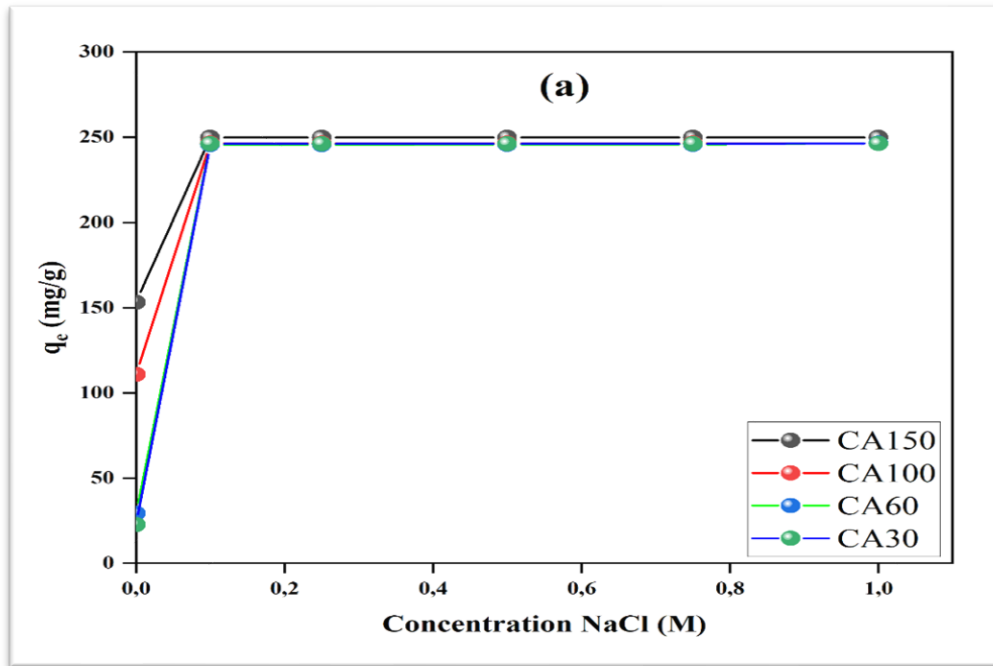


Figure 24. Effet de la salinité sur l'adsorption du colorant RC, (a) quantité d'adsorption (b) pourcentage d'élimination

IV.1.4 Cinétique d'adsorption

L'adsorption du RC a été étudiée à différentes températures (17, 30, 40 et 50°C) au cours du temps, comme indiqué à la Figure 25. Les résultats indiquent que la cinétique d'adsorption du colorant devient plus rapide et la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température.

Par exemple, pour le CA30, la capacité d'adsorption expérimentale a augmenté de 76,36 mg/g à 17°C à 138,80 mg/g à 50°C. Des tendances similaires dépendant de la température ont été observées pour le CA60 (de 114,18 mg/g à 17°C à 205,40 mg/g à 50°C), CA100 (de 187,97 mg/g à 17°C à 251,17 mg/g à 50°C), et CA150 (de 236,11 mg/g à 17°C à 251,10 mg/g à 50°C). En même temps, nous avons remarqué une diminution du temps d'équilibre avec l'augmentation de la température, ce qui nous a permis d'atteindre un temps plus court pour atteindre l'équilibre. Pour CA150 à température d'adsorption de 50°C, l'équilibre a été atteint en une demi-heure, alors qu'il est nécessaire environ 5 h pour CA100 et 6 h pour CA60. Notamment, CA30 a maintenu le même temps d'équilibre tout au long de l'expérience. Cela indique que les molécules de colorant RC interagissent plus efficacement avec les groupes fonctionnels du carbone activé à des températures plus élevées. Cette amélioration de la cinétique dépendante de la température peut être attribuée au mouvement accéléré des molécules de RC de la solution vers la surface des particules solides de carbone activé, facilité par la diminution de la viscosité de la solution à des températures plus élevées. Des résultats similaires ont été observés pour l'adsorption du RC et du méthyl orange (MO) sur l'oxyde de $ZnCr_2O_4$ et le MALDH, respectivement [154], [155].

Pour explorer le mécanisme d'adsorption et identifier les facteurs potentiels influençant le pourcentage d'adsorption, y compris les processus de transport de masse et de réaction chimique, trois modèles cinétiques (pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, diffusion intra-particulaire) ont été testés (Tableau 9). Une analyse de régression non linéaire a été appliquée aux données expérimentales pour tester ces modèles. La cinétique d'adsorption est principalement régie par plusieurs étapes, qui incluent les processus de diffusion et de réaction [42]. Cela comprend la diffusion en solution, la diffusion dans le film, la diffusion intra-particulaire et l'interaction de surface [42].

Comme indiqué à la Figure 25, à l'étape d'équilibre, la capacité d'adsorption du RC dans des carbones activés (q_e) a augmenté lentement avec le temps, et l'équilibre d'adsorption a été atteint en environ 6h à 17°C. Cela est lié à la taille structurelle du RC malgré les sites d'adsorption fournis par la structure poreuse des carbones activés, et la force motrice plus grande au stade initial de l'adsorption [156]. Les capacités d'adsorption des CA150, CA100, CA60 et CA30 pour le

RC à 17°C étaient respectivement de 236,11 mg/g, 187,97 mg/g, 114,18 mg/g et 76,36 mg/g pendant 6h. En outre, la capacité d'adsorption des carbones activés a augmenté avec l'augmentation de la température, de sorte que la capacité d'adsorption à 50°C était de 251,10 mg/g, 251,19 mg/g, 205,40 mg/g, 138,80 mg/g pour les CA150, CA100, CA60 et CA30, respectivement. La capacité d'adsorption des carbones activés pour le colorant RC varie en fonction de la quantité d'acide phosphorique utilisée lors de la préparation, ce qui indique que l'adsorption est également affectée par divers facteurs tels que la structure des pores et les groupes fonctionnels de surface. Les courbes non linéaires ajustées du modèle cinétique sont présentées à la Figure 25, et les paramètres pertinents sont calculés en utilisant les valeurs non linéaires ajustées, comme indiqué dans le Tableau 9. Dans l'adsorption du RC, cela peut décrire les cinétiques d'adsorption de pseudo-premier ordre ($R^2 = 0,978-0,988$) et les cinétiques d'adsorption de pseudo-deuxième ordre ($R^2 = 0,998-0,993$). Cela indique que l'adsorption physique et chimique joue un rôle dans le processus d'adsorption du RC par les carbones activés non modifiés [157].

L'énergie d'activation (E_a) (kJ/mol) pour l'adsorption de RC sur le carbone activé a été calculée en utilisant la constante de vitesse (k) dérivée du modèle pseudo-deuxième ordre, en raison de la bonne adéquation avec ce modèle. L'équation d'Arrhenius a été utilisée pour calculer (E_a) à deux températures différentes (comme indiqué dans l'équation 9). Les valeurs basses de l'énergie d'activation (E_a) ($E_a < 42$ kJ/mol) indiquent que le processus d'adsorption est physique, tandis que des valeurs plus élevées ($E_a > 42$ kJ/mol) indiquent une adsorption chimique. Les valeurs de (E_a) pour l'adsorption de RC se situent entre 7.563 et 120.40 kJ/mol, Ce qui indique que l'adsorption physique se produit pour le CA30, tandis que l'adsorption chimique se produit pour les autres types de carbones activés (CA60, CA100, CA150).

Tableau 9. Paramètres cinétiques de l'adsorption du RC sur les carbones activés non modifiés

| Paramètres des modèles | CA30 | | | | CA60 | | | | CA100 | | | | CA150 | | | |
|--|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | 17°C | 30°C | 40°C | 50°C | 17°C | 30°C | 40°C | 50°C | 17°C | 30°C | 40°C | 50°C | 17°C | 30°C | 40°C | 50°C |
| q_{exp} (mg/g) | 76.36 | 111.9 | 126.6 | 138.8 | 114.2 | 148.3 | 185.2 | 205.4 | 187.9 | 248.2 | 250.8 | 251.4 | 236.1 | 250.8 | 251.1 | 251.6 |
| Modèle de Pseudo-premier ordre (PPO) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| q_e (mg/g) | 77,6 | 114,4 | 128,4 | 139,07 | 119,8 | 149,9 | 174,0 | 190,8 | 187,7 | 242,5 | 247,0 | 242,4 | 218,3 | 242,2 | 243,2 | 248,9 |
| K_1 (min ⁻¹) | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,004 | 0,01 | 0,005 | 0,004 | 0,006 | 0,025 | 0,008 | 0,040 | 0,043 | 0,160 |
| R^2 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,97 | 0,97 | 0,97 | 0,98 | 0,99 | 0,99 | 0,95 | 0,99 | 0,99 | 0,99 |
| Modèle de Pseudo-deuxième ordre (PDO) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| q_e (mg/g) | 97,4 | 143,2 | 157,8 | 171,2 | 156,4 | 187,7 | 203,3 | 212,5 | 210,8 | 285,9 | 284,4 | 254,3 | 239,2 | 250,9 | 251,5 | 249,2 |
| $K_2 \times 10^{-5}$ (g/mg/min) | 3,3 | 2,14 | 2,02 | 2,02 | 1,47 | 1,58 | 2,94 | 6,8 | 3,2 | 2,0 | 2,9 | 19 | 4,9 | 31 | 43 | 1200 |
| R^2 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 |
| Modèle de diffusion Intra-particulaire (DIP) | | | | | | | | | | | | | | | | |
| K_i (mg/g×min ^{0.5}) | 2,39 | 3,32 | 3,71 | 4,03 | 3,43 | 4,33 | 5,03 | 5,24 | 5,51 | 7,05 | 7,02 | 5,24 | 6,20 | 5,00 | 4,46 | 3,66 |
| C (mg/g) | 0,66 | 4,59 | 8,03 | 8,37 | 9,98 | 5,49 | 24,77 | 51,26 | 20,83 | 32,06 | 47,99 | 106,1 | 44,52 | 117,7 | 137,0 | 162,8 |
| E_a (kJ/mol) | 7,563 | | | | 51,62 | | | | 74,21 | | | | 120,40 | | | |
| Note : Les paramètres des isothermes ont été calculés en utilisant la technique d'optimisation par non-linéarisation. | | | | | | | | | | | | | | | | |

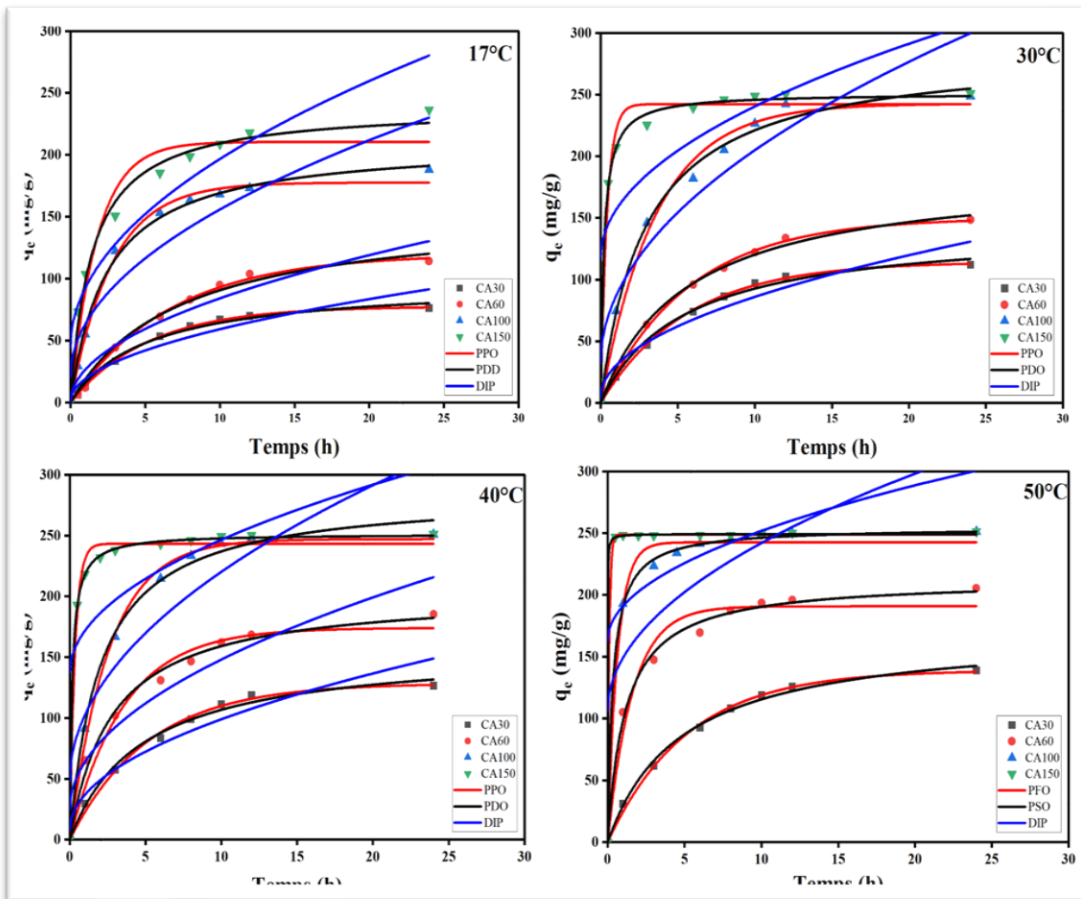


Figure 25. La cinétique d'adsorption du RC sur les carbones activés non modifiés (CA30, CA60, CA100 et CAA150)

IV.1.5 Isotherme d'adsorption à l'équilibre

La Figure 26 représentant les isothermes d'adsorption démontre que les capacités d'adsorption présentent une croissance exponentielle à mesure que la concentration initiale augmente de 10 à 500 mg/L. Cela est attribué à l'interaction entre la surface de l'adsorbant et les sites actifs de l'adsorbat. Cependant, à une concentration initiale de 450 mg/L, la capacité d'adsorption atteint un plateau en raison de la saturation de l'adsorbant avec l'adsorbat. Pour mieux comprendre le processus d'adsorption, des isothermes d'adsorption ont été effectuées à trois températures différentes (17, 40 et 50°C) en utilisant diverses concentrations initiales de l'adsorbat (RC) allant de 10 à 500 mg/L. La Figure 26 illustre les courbes d'isothermes d'adsorption démontre qu'à toutes les températures, la capacité d'adsorption augmente systématiquement avec des concentrations initiales plus élevées. En général, l'adsorption de RC montre une tendance à la hausse avec l'augmentation de la température. Le Tableau 2 résume les paramètres des modèles d'isothermes non linéaires de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Toth et Sips. Les résultats indiquent que le modèle d'isotherme non linéaire de Langmuir présente une valeur de R^2 plus élevée par rapport au modèle d'isotherme non linéaire de Freundlich pour tous les échantillons analysés (Tableau 10). Le modèle d'isotherme de Langmuir suppose que le processus d'adsorption se produit sur une seule couche avec de nombreux sites actifs disponibles pour l'adsorption. Les paramètres du modèle d'isotherme de Freundlich, à savoir K_F et n_F , dans le Tableau 10, révèlent que tous les adsorbants ont des valeurs n_F supérieures à 1, indiquant une adsorption favorable. De plus, ces valeurs n_F augmentent avec la température de 17°C à 40°C, suggérant que le processus d'adsorption reste favorable à mesure que la température augmente de 17°C à 40°C. En outre, la nature endothermique de la réaction globale d'adsorption peut être déduite de ces résultats [158]. En utilisant le modèle d'isotherme non linéaire de Langmuir, il a été déterminé que le CA150, dans cette étude, possédait une capacité maximale d'adsorption plus élevée par rapport aux autres adsorbants (Tableau 10). Les paramètres des modèles d'isothermes de Temkin, Redlich-Peterson, Toth, et Sips sont fournis dans le Tableau 10. Les valeurs de R^2 obtenues à partir du modèle de Temkin allant de 0,938 à 0,993, indiquant une forte interaction électrostatique, la valeur relativement élevée de b_T impliquant de fortes interactions entre les molécules de RC et les adsorbants (carbones actives) [158], [159]. Cependant, lors de l'utilisation des constantes de Langmuir (K_L) calculées à partir des équations non linéaires, des différences peuvent survenir dans l'estimation de l'enthalpie d'adsorption [160].

Le Tableau 10 présente les formes intégrales du modèle de Redlich-Peterson. Redlich et Peterson ont proposé une équation empirique à trois paramètres qui décrit efficacement l'équilibre

d'adsorption sur une large gamme de concentrations applicables aux systèmes homogènes et hétérogènes. L'isotherme présentée combine des paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich, indiquant un processus d'adsorption hybride qui dévie du mécanisme d'adsorption en monocouche idéal. L'équation de Redlich-Peterson se réduit à l'isotherme de Freundlich à faible recouvrement de surface ($n_{RP} = 0$) et à l'isotherme de Langmuir à concentration adsorbée élevée ($n_{RP} = 1$) [161].

Dans cette étude, les constantes de Redlich-Peterson ont été déterminées en ajustant les données d'équilibre d'adsorption à divers modèles d'isothermes, et les valeurs obtenues sont répertoriées dans le Tableau 10. La valeur de n_{RP} tend vers 1, indiquant que le modèle appliqué ressemble étroitement au modèle de Langmuir. De plus, en se basant sur le coefficient de détermination ($R^2 = 0,938-0,998$ à 17, 40 et 50 °C pour tous les échantillons), le modèle de Redlich-Peterson fournit une meilleure description du processus d'adsorption par rapport aux modèles de Freundlich et de Langmuir.

Le modèle d'isotherme de Toth est utilisé pour caractériser les systèmes d'adsorption hétérogènes, qui incluent des limites de faible et de haute concentration. Les paramètres de l'équation non linéaire du modèle de Toth sont représentés comme indiqué dans le Tableau 10, q_{Thmax} dénote la capacité maximale d'adsorption selon le modèle de Toth (en mg/g), k_{th} représente la constante du modèle de Toth (en L/mg), et t représente l'exposant du modèle, qui est lié à l'inhomogénéité de la surface. Le modèle indique que lorsque $t = 1$, l'adsorption se produit sur une surface homogène, tandis que $t < 1$ indique une adsorption sur une surface hétérogène [42]. Le Tableau 10 affiche les valeurs des constantes d'isothermes ainsi que le coefficient de détermination (R^2). La valeur relativement élevée de R^2 indique l'adéquation du modèle d'isotherme pour décrire les données expérimentales d'adsorption. De plus, la proximité du composant t de Toth à l'unité soutient l'occurrence de l'adsorption sur une surface homogène.

Les paramètres de l'équation de Sips sont principalement influencés par les conditions opératoires, y compris la température, le pH et la concentration initiale de l'adsorbat. Le modèle de Sips peut être transformé en modèle de Langmuir, qui prédit l'adsorption en monocouche lorsque $n_{sp} = 1$. À faibles concentrations d'adsorbat, il se transforme en modèle de Freundlich. Ce modèle est utilisé pour prédire les systèmes d'adsorption hétérogènes et surmonter les limitations associées à l'augmentation de la concentration d'adsorbat du modèle de Freundlich [39]. Les coefficients de détermination (R^2) ont été utilisés pour comparer la précision d'ajustement de différents modèles d'isothermes à deux et trois paramètres. Ils étaient dans l'ordre décroissant :

Sips > Redlich-Peterson > Toth > Langmuir > Temkin > Freundlich. De plus, le modèle de Sips a révélé que les carbones activés seraient particulièrement adaptés pour l'adsorption de RC, impliquant que les surfaces des carbones activés étaient hétérogènes.

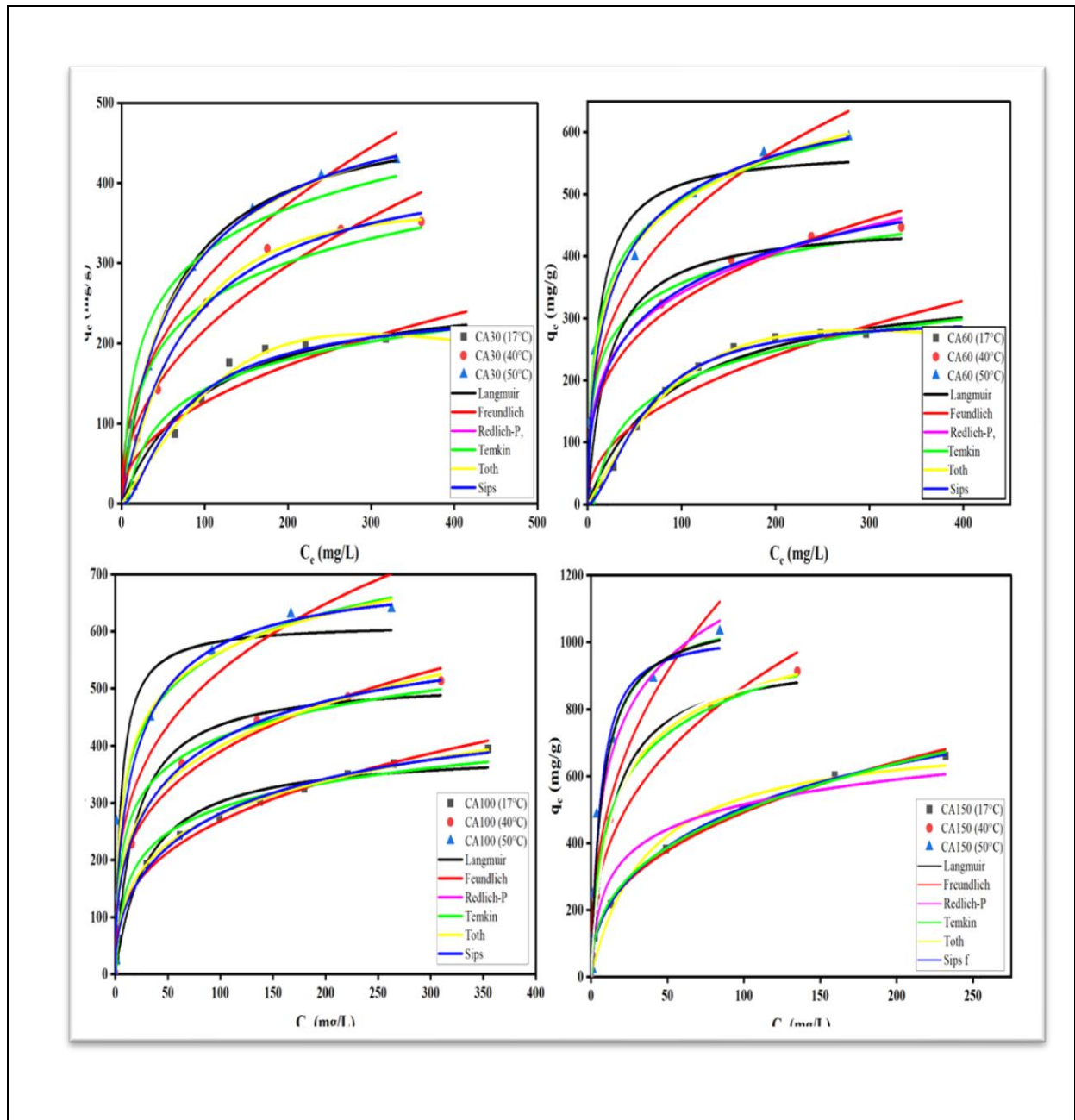


Figure 26. Isotherme d'adsorption à l'équilibre du RC sur les carbones activés non modifiés (CA30, CA60, CA100 et CA150)

Tableau 10. Paramètres d'isothermes d'adsorption à l'équilibre du RC sur les carbones activés non modifiés

| Paramètres des modèles | CA30 | | | CA60 | | | CA100 | | | CA150 | | |
|---|---------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| | 17°C | 40°C | 50°C | 17°C | 40°C | 50°C | 17°C | 40°C | 50°C | 17°C | 40°C | 50°C |
| q_{eexp} (mg/g) | 206,6 | 351,5 | 428,9 | 277,6 | 446,4 | 592,7 | 394,6 | 513,6 | 639,4 | 660,5 | 912,9 | 1032,0 |
| Langmuir | | | | | | | | | | | | |
| q_{Lmax} (mg/g) | 278,1 | 443,6 | 503,6 | 369,1 | 456,2 | 574,2 | 392,5 | 517,3 | 614,6 | 732,1 | 965,3 | 1092,8 |
| K_L (L/mg) | 0,0097 | 0,012 | 0,017 | 0,011 | 0,045 | 0,088 | 0,033 | 0,054 | 0,181 | 0,027 | 0,075 | 0,136 |
| R^2 | 0,973 | 0,996 | 0,997 | 0,983 | 0,940 | 0,967 | 0,969 | 0,952 | 0,922 | 0,976 | 0,994 | 0,961 |
| Facteur de separation (R_L) | 0,170 | 0,140 | 0,100 | 0,150 | 0,010 | 0,020 | 0,050 | 0,030 | 0,010 | 0,070 | 0,025 | 0,014 |
| Freundlich | | | | | | | | | | | | |
| K_f (mg/g)/(mg/L) | 15,88 | 26,57 | 39,19 | 21,96 | 81,33 | 104,6 | 57,94 | 107,3 | 140,8 | 83,85 | 157,7 | 194,9 |
| $1/n_F$ | 0,450 | 0,455 | 0,425 | 0,451 | 0,303 | 0,320 | 0,332 | 0,280 | 0,288 | 0,384 | 0,370 | 0,394 |
| R^2 | 0,888 | 0,961 | 0,975 | 0,905 | 0,960 | 0,957 | 0,983 | 0,977 | 0,898 | 0,996 | 0,956 | 0,887 |
| Temkin | | | | | | | | | | | | |
| b_T (J/mol) | 54,29 | 73,83 | 80,01 | 73,13 | 65,54 | 94,65 | 63,71 | 74,23 | 99,06 | 107,6 | 174,3 | 217,9 |
| K_T (L/g) | 0,138 | 0,294 | 0,500 | 0,148 | 2,309 | 1,795 | 0,967 | 2,604 | 2,948 | 1,206 | 1,291 | 1,566 |
| R^2 | 0,955 | 0,951 | 0,953 | 0,955 | 0,965 | 0,985 | 0,990 | 0,979 | 0,938 | 0,963 | 0,993 | 0,967 |
| Redlich-Peterson | | | | | | | | | | | | |
| K_{RP} (L/g) | 1,619 | 4,523 | 10,18 | 2,700 | 150,3 | 99,42 | 50,53 | 244,7 | 167,9 | 181,6 | 95,69 | 151,8 |
| A_{RP} (L/mg) | 4,54E-5 | 0,003 | 0,033 | 2,60E-4 | 1,291 | 0,428 | 0,514 | 1,767 | 0,537 | 1,707 | 0,165 | 0,144 |
| n_{RP} (L/g) | 1,798 | 1,170 | 0,914 | 1,559 | 0,761 | 0,828 | 0,769 | 0,766 | 0,864 | 0,658 | 0,894 | 0,989 |
| R^2 | 0,994 | 0,997 | 0,998 | 0,998 | 0,974 | 0,985 | 0,997 | 0,988 | 0,938 | 0,998 | 0,997 | 0,962 |
| Sips | | | | | | | | | | | | |
| q_{spmax} (mg/g) | 215,9 | 431,9 | 557,7 | 299,8 | 773,7 | 757,4 | 654,4 | 907,4 | 788,1 | 1046,2 | 1001,3 | 1019,3 |
| K_{sp} (L/g) | 0,013 | 0,013 | 0,013 | 0,016 | 0,006 | 0,028 | 0,006 | 0,006 | 0,054 | 0,002 | 0,046 | 0,539 |
| n_{sp} | 2,091 | 1,046 | 0,859 | 1,639 | 0,467 | 0,613 | 0,525 | 0,437 | 0,600 | 0,446 | 0,779 | 0,821 |
| R^2 | 0,995 | 0,998 | 0,998 | 0,998 | 0,976 | 0,986 | 0,999 | 0,999 | 0,939 | 0,999 | 0,996 | 0,966 |
| Toth | | | | | | | | | | | | |
| q_{Thmax} (mg/g) | 755,8 | 640,9 | 382,1 | 839,1 | 81,87 | 229,2 | 91,97 | 89,49 | 297,8 | 53,16 | 640,7 | 1057,7 |
| K_{Th} (L/mg) | 0,0038 | 0,008 | 0,024 | 0,005 | 1,309 | 0,359 | 0,417 | 2,096 | 0,487 | 2,248 | 0,133 | 0,142 |
| T | 1,798 | 1,172 | 0,914 | 1,558 | 0,761 | 0,827 | 0,759 | 0,761 | 0,864 | 0,658 | 0,894 | 0,989 |
| R^2 | 0,994 | 0,997 | 0,853 | 0,998 | 0,974 | 0,980 | 0,997 | 0,974 | 0,938 | 0,998 | 0,997 | 0,961 |
| Note : Les paramètres des isothermes ont été calculés en utilisant la technique d'optimisation par non-linéarisation | | | | | | | | | | | | |

IV.1.6 Etude Thermodynamique

Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 peuvent être calculées à partir de la pente et l'interception avec les ordonnées du graphique de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ (graphique non montré) ou K_c peut être extraite à partir de l'équation (10). Les valeurs de ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 pour une concentration initiale de colorant de 100 mg/L sont présentées dans le Tableau 11. Le processus d'adsorption est endothermique car la valeur de ΔH^0 est positive. La nature endothermique est confirmée par l'augmentation de l'adsorption en fonction de la température tandis que des valeurs positives ΔS^0 de suggérant une augmentation du désordre de système. Le processus conduit à une augmentation de l'entropie. Le mécanisme dominant observé est l'adsorption physique, mais une augmentation de l'enthalpie pour l'échantillon CA150 (atteignant environ 68,04 kJ/mol) indique une adsorption chimique. Une étude antérieure a rapporté une valeur de ΔH^0 d'environ 51,09 kJ/mol, suggérant une adsorption chimique. Des valeurs négatives de ΔG^0 indiquent une adsorption spontanée pour les échantillons CA100 et CA150 aux températures indiquées. Pour les échantillons CA60 et CA30, les valeurs positives de ΔG^0 indiquent une adsorption non spontanée à basse température, devenant spontanée à haute température, comme observé dans la littérature [162].

Tableau 11. Les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du RC sur des carbones activés non modifiés

| Carbones activés | $\Delta H(\text{kJ/mol})$ | $\Delta S (\text{J/mol K})$ | $\Delta G (\text{kJ/mol})$ | | |
|---------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------|--------|
| | | | 17°C | 40°C | 50°C |
| CA30 | 20,95 | 8,061 | 1,473 | 0,090 | -0,798 |
| CA60 | 28,48 | 96,11 | 0,472 | -1,138 | -2,928 |
| CA100 | 27,22 | 100,9 | -2,079 | -4,337 | -5,434 |
| CA150 | 68,04 | 258,4 | -6,620 | -14,10 | -14,55 |

IV.2. Adsorption des colorants anioniques (RC) et cationique (GJB) sur les carbones activés modifiés

IV.2.1 Effet du pH sur l'adsorption

L'adsorption des colorants sur le carbone activé est influencée par divers facteurs, y compris le pH de la solution. À mesure que le pH augmente, on observe une augmentation notable de l'adsorption des colorants cationiques, tandis que l'adsorption des colorants anioniques diminue [163]. La Figure 27 illustre que, lorsque le pH augmente, la capacité d'adsorption pour le colorant GJB (cationique) s'améliore ($q_{\max} = 323,79$ mg/g), tandis que la capacité d'adsorption pour le colorant RC (anionique) diminue ($q_{\max} = 106,38$ mg/g). Il est essentiel de souligner que ce comportement n'est pas universel pour tous les types de carbones activés préparés ; les types de CAO et CAR ont montré une adsorption des colorants légèrement variée (augmentation pour GJB et diminution pour RC) et constante, respectivement à travers différents niveaux de pH.

Dans des conditions de $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ la surface du carbone activés acquiert une charge négative, ce qui entraîne une attraction électrostatique entre le colorant cationique (GJB), chargé positivement, et la surface du carbone activé, chargée négativement, améliorant ainsi considérablement l'adsorption de ce colorant à du pH neutre, légèrement acide et fortement acide. En revanche, à des niveaux de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ la surface de carbone activé devient chargée positivement, ce qui facilite l'adsorption du colorant anionique (RC) en raison de l'attraction électrostatique avec carbone activé. Ce phénomène est observé clairement dans l'adsorption des colorants GJB et RC sur le CAOR. À $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, l'attraction électrostatique gouverne principalement l'adsorption du colorant cationique (GJB), tandis que les interactions hydrophobes influencent principalement l'adsorption du colorant anionique (RC). À $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, l'attraction électrostatique est le principal mécanisme d'adsorption du colorant anionique (RC), tandis que les interactions hydrophobes jouent un rôle significatif dans l'adsorption du colorant cationique (GJB).

Les types de CAO et CAR ont montré une adsorption des colorants légèrement variée (augmentation pour GJB et diminution pour RC) et constante, respectivement à travers différents niveaux de pH.

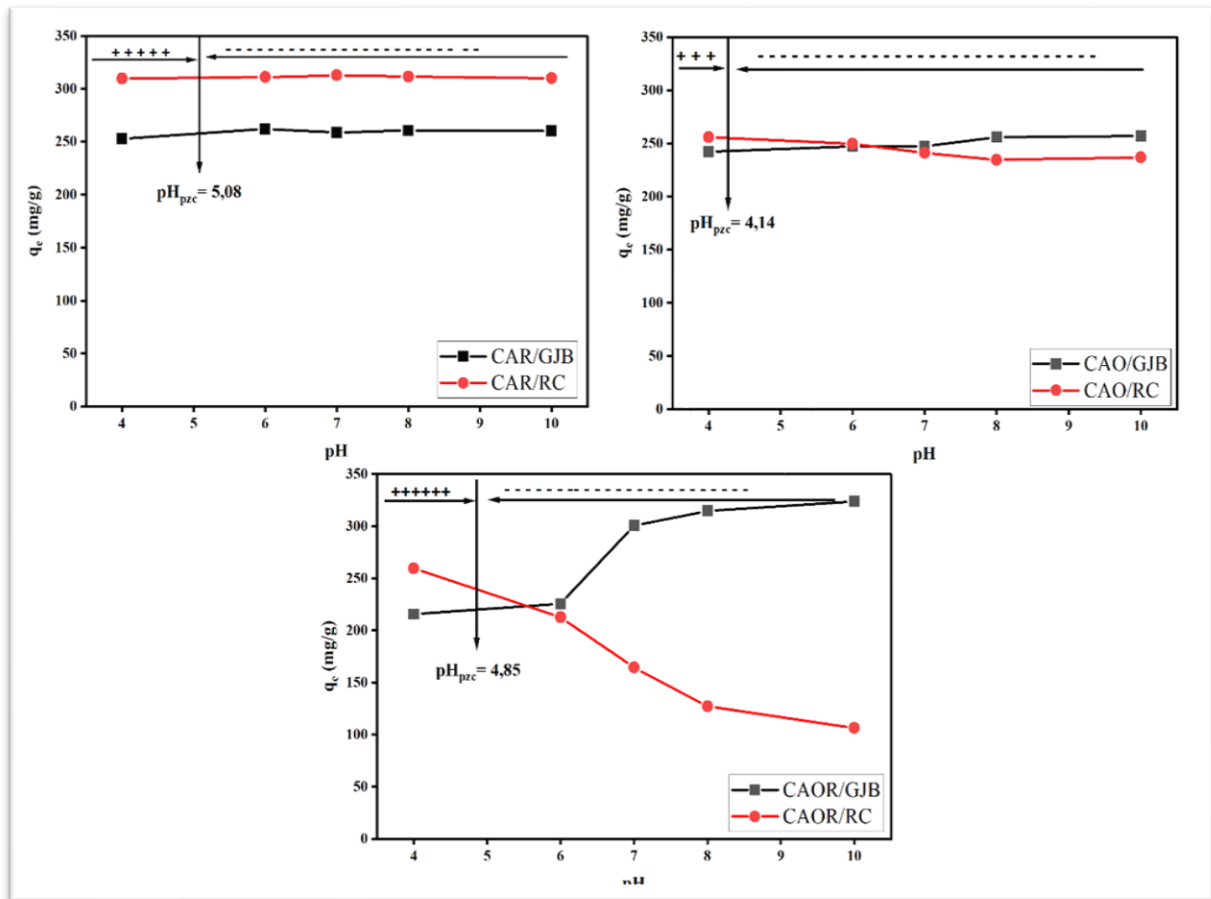


Figure 27. Effet du pH sur l'adsorption du RC et GJB sur les types de carbones activés modifiés

IV.2.2 Cinétique d'adsorption

IV.2.2.1 Cinétique d'adsorption sans salinité (force ionique)

L'adsorption des colorants RC et GJB a été examinée à différentes températures (20 et 40°C) au cours du temps, comme illustré dans la Figure 28. Les résultats montrent que la cinétique d'adsorption des colorants s'accélère avec l'augmentation de la température. Par exemple, pour l'adsorbant CAO, la quantité d'adsorption du RC a augmenté de 203,50 mg/g à 20°C à 250,41 mg/g à 40°C, tandis que pour le GJB, elle est passée de 241,24 mg/g à 20°C à 301,33 mg/g à 40°C. Des tendances similaires dépendantes de la température ont été observées pour CAR, où l'adsorption du RC est passée de 230,87 mg/g à 20°C à 299,42 mg/g à 40°C et celle du GJB de 204,29 mg/g à 20°C à 258,36 mg/g à 40°C. De même, pour CAOR, l'adsorption du RC a augmenté de 164,90 mg/g à 20°C à 202,97 mg/g à 40°C, et celle du GJB de 186,85 mg/g à 20°C à 251,03 mg/g à 40°C.

Une diminution du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre avec l'augmentation de la température a été notée, ce qui a permis d'atteindre un temps d'équilibre plus court. Pour GJB, l'équilibre a été atteint en 2h à 40°C avec le CAO, tandis qu'il faut environ 5 h à 40°C avec CAR pour RC. Le CAOR présente une performance relativement stable ou plus lente par rapport aux autres CAs modifiés, ce qui pourrait être attribué à ses propriétés de surface, influençant ainsi la vitesse d'adsorption.

Ces observations suggèrent que les molécules de colorant RC et GJB interagissent plus efficacement avec les groupes fonctionnels des carbones activés modifiés CAR et CAO à des températures plus élevées. L'amélioration de la cinétique d'adsorption en fonction de la température peut être attribuée à la mobilité accrue des molécules de colorant dans la solution, facilitée par la diminution de la viscosité de la solution à des températures plus élevées. Des résultats similaires ont été observés pour l'adsorption du RC sur les adsorbants CA150 et CA100 dans la même étude.

Pour comprendre le mécanisme de l'adsorption et identifier les facteurs potentiels influençant la quantité d'adsorption, tels que les processus de transfert de masse et les réactions chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbé, trois modèles de cinétiques d'adsorption ont été testés : le pseudo-premier ordre, le pseudo-deuxième ordre et la diffusion intra-particulaire, comme indiqué dans le Tableau 12. Une analyse de régression non linéaire a été utilisée pour analyser les données expérimentales et tester la pertinence de ces modèles. La cinétique de l'adsorption est principalement régie par plusieurs étapes, comprenant des processus de diffusion et de réaction.

Ces étapes incluent la diffusion de masse, la diffusion à travers le film, la diffusion intraparticulaire et, enfin, la réaction de surface [42].

Selon les résultats de l'étude cinétique, le modèle pseudo-deuxième ordre s'est révélé le plus approprié pour décrire les données cinétiques expérimentales de l'adsorption du RC et GIB sur les carbones activés modifiés. Les constantes de vitesse de pseudo deuxième ordre, comme indiqué dans le Tableau 12, ont été utilisées pour estimer l'énergie d'activation de cette adsorption en appliquant l'équation d'Arrhenius pour deux températures. La valeur de l'énergie d'activation (E_a) a été obtenue à partir de l'équation 9 et est consignée dans le Tableau 12. Pour le colorant RC, les valeurs de E_a étaient de 4,65, 21,54 et 7,74 kJ/mol pour CAR, CAO et CAOR, respectivement. Pour le colorant GJB, les valeurs de E_a étaient de 21,08, 60,74 et 34,85 kJ/mol pour CAR, CAO et CAOR, respectivement. Ces valeurs suggèrent que l'adsorption dominante est de nature physique. Selon la littérature la valeur de E_a peut fournir des indications sur le type d'adsorption [164].

IV.2.2.2 Cinétique d'adsorption avec la salinité (force ionique)

L'ajout de sel (NaCl) peut améliorer l'adsorption dans les phases initiales en réduisant la répulsion électrostatique et en augmentant l'ordre des molécules adsorbées sur la surface (Figure 29). Avec le temps, la surface d'adsorbant devient saturée, et l'augmentation du temps de contact n'entraîne pas une augmentation significative de la capacité d'adsorption. En revanche, l'adsorption sans ajout de sel montre un schéma naturel où la capacité d'adsorption augmente fortement au début des expériences puis se stabilise avec le temps en raison de la saturation naturelle des sites actifs sur les surfaces des adsorbants.

L'interaction électrostatique entre les molécules de colorant anionique et les surfaces des carbones activés modifiés est répulsive selon le milieu choisi ($pH > pH_{PZC}$). Théoriquement dans le cas des surfaces chargées négativement avec un colorant anionique, les capacités d'adsorption devraient diminuer. Les sels peuvent neutraliser les molécules de colorant chargées négativement et la surface chargée négativement des carbones activés, permettant ainsi d'adsorber davantage de molécules de colorant. D'autre part, la force ionique peut renforcer les forces hydrophobes et les interactions de type π - π , comme nous l'avons démontré dans cette étude. Elle peut également réduire les forces de répulsion entre les molécules de colorant et les surfaces des carbones activés modifiées.

A.W.M. Ip [115] et Yahya S. Al-Degs [165] dans leur étude, ont attribué l'augmentation de la capacité d'adsorption à l'agrégation des molécules de colorant sur la surface du carbone activé. Le colorant cationique GJB n'est pas bien adsorbé par les deux types de carbones activés modifiées

(CAR et CAOR) dans une solution sans NaCl, par port à une solution avec NaCl, mais sa capacité d'adsorption augmente légèrement (dans le cas de CAO) et fortement (dans le cas de CAR et CAOR) dans une solution contenant 0,1 mol/L de NaCl, probablement en raison de la suppression de la répulsion électrostatique et du renforcement de l'interaction hydrophobe, comme conclu par Yaoqiang Hu [166].

Le pourcentage d'élimination le plus élevé, soit 94,2 %, a été atteint avec RC sur le CAR, tandis que le pourcentage d'élimination pour GJB était de 83,12 % sur le même type de carbone activé modifié (CAR).

Tableau 12. Paramètres de cinétiques de l'adsorption de RC et GJB sur les carbones activés modifiés

| Modèles et paramètres | CAO | | | | CAR | | | | CAOR | | | |
|---|---------|---------|----------|----------|---------|---------------|----------|----------|---------|---------|----------|----------|
| | 20°C/RC | 40°C/RC | 20°C/GJB | 40°C/GJB | 20°C/RC | 40°C/RC | 20°C/GJB | 40°C/GJB | 20°C/RC | 40°C/RC | 20°C/GJB | 40°C/GJB |
| q _e (mg/g) | 203.5 | 250.4 | 241.2 | 301.3 | 230.8 | 299.4 | 204.3 | 258.5 | 164.9 | 202.9 | 186.8 | 251.0 |
| <u>Modèle de pseudo- premier ordre (PPO)</u> | | | | | | | | | | | | |
| q _e (mg/g) | 200.32 | 236.93 | 233.94 | 280.29 | 215.05 | <u>282.41</u> | 200.90 | 239.21 | 164.67 | 189.02 | 186.66 | 238.49 |
| K ₁ × 10 ⁻³ (min ⁻¹) | 4.13 | 6.83 | 6.67 | 26.23 | 6.19 | 8.8 | 6.17 | 13.1 | 3.79 | 4.55 | 3.94 | 10 |
| R ² | 0,994 | 0,977 | 0.992 | 0989 | 0,979 | 0.987 | 0.991 | 0.968 | 0,998 | 0,981 | 0.999 | 0.985 |
| <u>Modèle de pseudo- deuxième ordre (PDO)</u> | | | | | | | | | | | | |
| q _e (mg/g) | 237.03 | 267.61 | 265.40 | 293.91 | 242.53 | <u>314.09</u> | 227.78 | 266.38 | 197.77 | 221.06 | 221.48 | 267.02 |
| K ₂ × 10 ⁻⁵ (g/mg/min) | 1.99 | 3.5 | 3.4 | 16.7 | 3.47 | 3.92 | 3.7 | 6.43 | 2.09 | 2.56 | 2.05 | 5.11 |
| R ² | 0,996 | 0,997 | 0.998 | 0.996 | 0,997 | 0.999 | 0.995 | 0.994 | 0.995 | 0.997 | 0.996 | 0.998 |
| <u>Modèle diffusion intra-particulaire (DIP)</u> | | | | | | | | | | | | |
| Ki (mg/g × min ^{0.5}) | 5.59 | 6.58 | 6.45 | 6.74 | 5.87 | 7.47 | 5.52 | 6.45 | 4.63 | 5.40 | 5.27 | 6.44 |
| C (mg/g) | 18.93 | 45.12 | 45.30 | 106.23 | 37.16 | 65.35 | 36.95 | 67.09 | 12.14 | 22.41 | 16.4 | 60.65 |
| Ea (kJ/mol) | 21.54 | | 60.74 | | 4.65 | | 21.08 | | 7.74 | | 34.85 | |
| Note : Les paramètres des cinétiques d'adsorption ont été calculés en utilisant la technique d'optimisation par non-linéarisation. | | | | | | | | | | | | |

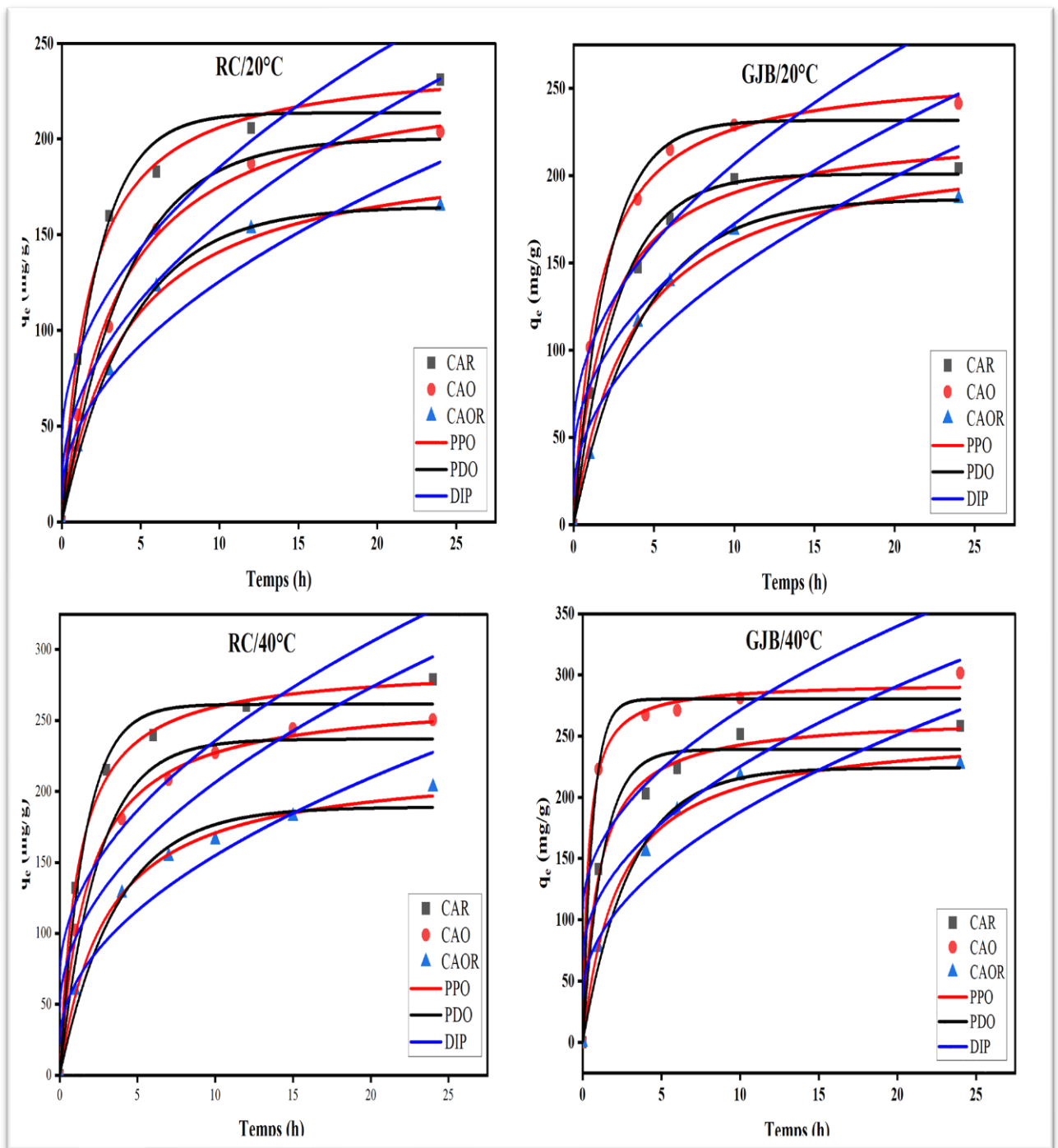


Figure 28. Cinétique d'adsorption du RC et GJB sur les carbones activés modifiés

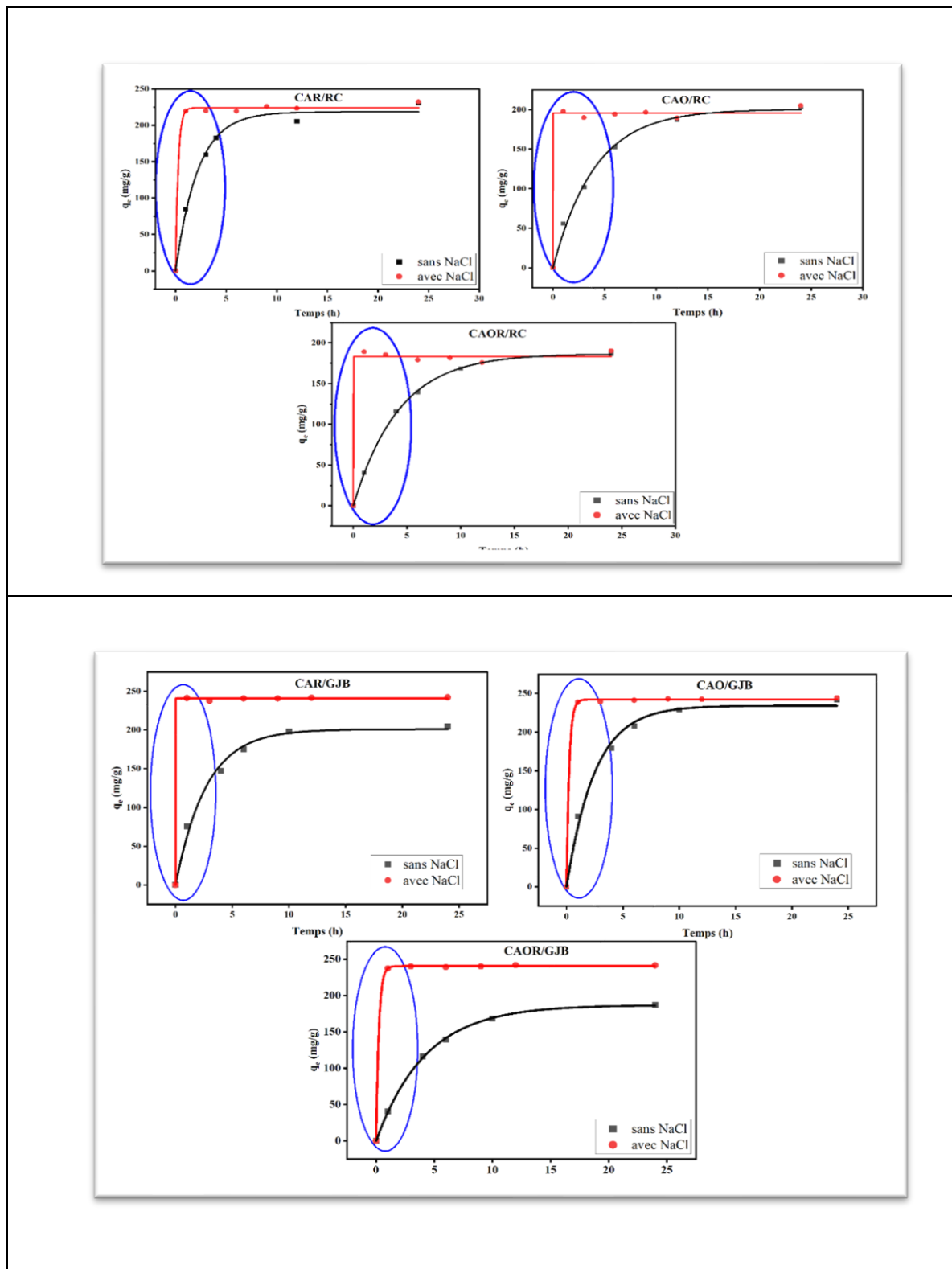


Figure 29. Effet de la salinité sur la cinétique d'adsorption du RC et GJB sur les carbones activés modifiés

IV.2.2.2 Isothermes d'adsorption

La Figure 30, qui présente les courbes d'adsorption des colorants RC et GJB sur des carbones activés modifiés, montre que les capacités d'adsorption augmentent de manière exponentielle avec l'augmentation de la concentration initiale de 10 à 500 mg/L. Cette augmentation est attribuée à l'interaction entre les colorants et les sites actifs des adsorbants. Cependant, les capacités d'adsorption atteignent des seuils constants en raison de la saturation des sites actifs de chaque adsorbant par un adsorbat.

Pour analyser plus en profondeur le processus d'adsorption, des études ont été menées à deux températures différentes (20 et 40°C) en utilisant différentes concentrations initiales de chaque adsorbant allant de 10 à 500 mg/L. La Figure 30 présente des courbes d'adsorption, montrant que la capacité d'adsorption augmente continuellement avec l'augmentation de la concentration initiale à toutes les températures. En général, l'adsorption de RC et GJB augmente avec l'augmentation de la température.

Le Tableau 1 présente les équations et les paramètres des modèles non linéaires d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin et Sips. Les résultats sont illustrés dans le Tableau 13. Le modèle de Sips montre la valeur de R^2 la plus élevée (0,978-0,999), ce qui en fait le mieux adapté aux données expérimentales par rapport aux autres modèles, où la quantité d'adsorption pour RC a atteint sa valeur maximale avec l'adsorbant CAR ($q_{\max}=1293,62\text{mg/g}$) et pour GJB avec l'adsorbant CAO (1152,79 mg/g). Dans l'étude du modèle de Langmuir, R^2 (0,980- 0,995), l'adsorbant CAO a montré une capacité d'adsorption maximale à 40°C de 1049.88 mg/g pour le GJB, surpassant ainsi les autres adsorbants. Pour le RC, l'adsorbant CAR a montré une capacité d'adsorption maximale de 1228,23 mg/g à 40°C, avec un facteur de séparation (R_L) entre 0 et 1, ce qui confirme l'adéquation de ce modèle.

Les paramètres du modèle de Freundlich, tels que K_F et n_F , présentent des valeurs supérieures à 1, indiquant une adsorption favorable. Ces valeurs augmentent avec l'élévation de la température, témoignant de l'efficacité continue de l'adsorption [158].

Les valeurs de R^2 pour le modèle Temkin varient entre 0,953 et 0,996, indiquant une interaction électrostatique forte. La valeur élevée de b_T indique des interactions fortes entre les molécules de RC et GJB et les matériaux adsorbants (CAO, CAR, et CAOR). La diminution de b_T avec l'élévation de la température jusqu'à 40°C dans le cas de CAO et CAOR suggère que l'adsorption est devenue plus efficace grâce aux transformations structurelles et dynamiques sur la surface, permettant une liaison plus efficace des molécules de GJB. Cela confirme la capacité du système

(CAO/GJB et CAOR/GJB) à s'adapter aux conditions thermiques pour améliorer l'efficacité de l'adsorption.

Les coefficients de détermination (R^2) ont été utilisés pour comparer la précision d'ajustement des différents modèles d'adsorption, et les valeurs étaient dans l'ordre décroissant : Sips > Langmuir > Temkin > Freundlich. Le modèle Sips indique que les matériaux adsorbants CAO, CAR et CAOR sont particulièrement adaptés à l'adsorption de RC et GJB, indiquant que la surface est hétérogène et que le modèle peut gérer la variabilité de la surface plus efficacement que les autres modèles.

À partir de la Figure 31-a, qui montre la comparaison d'adsorption de colorant cationique GJB sur les quatre types de carbone activé (CA150, CAR, CAO et CAOR) à 40°C, on peut observer les résultats suivants :

- Le CAO présente la meilleure capacité d'adsorption, avec une capacité d'adsorption atteignant 952,53mg/g.
- Le CA150 montre une performance inférieure à celle du CAO, avec une capacité d'adsorption de 690,30 mg/g.
- Le CAOR montre une performance encore plus faible que celle du CAO et du CA150, avec une capacité d'adsorption de 620,78mg/g.
- Le CAR présente la plus faible performance parmi les autres carbones activés étudiés, avec une capacité d'adsorption de 656,25mg/g.

Cette variation est due au fait que le colorant cationique GJB, chargé positivement, s'attire vers les sites chargés négativement à la surface du carbone activé. Les expériences ont montré que le CAO contient des groupes fonctionnels oxygénés (négatifs) à sa surface, ce qui favorise l'interaction électrostatique avec le colorant GJB chargé positivement. En revanche, le traitement par réduction entraîne la perte de certains groupes fonctionnels oxygénés à la surface du carbone activé CA150, ce qui diminue l'efficacité de l'adsorption.

D'autre part, la Figure 31-b, qui montre la comparaison d'adsorption de colorant anionique RC sur les quatre types de carbone activé (CA150, CAR, CAO et CAOR), présente les observations suivantes :

- Le CAR présente la meilleure capacité d'adsorption, avec une capacité d'adsorption atteignant 1148,80 mg/g.

- Le CA150 montre une bonne performance, avec une capacité d'adsorption dépassant 912,99mg/g.
- Le CAO affiche une performance moyenne par rapport au CAR, avec une capacité d'adsorption de 549,44 mg/g.
- Le CAOR présente la plus faible capacité d'adsorption, avec une capacité d'adsorption atteignant seulement 286,23 mg/g.

Cette différence s'explique par le fait que le colorant anionique RC, chargé négativement, s'attire vers les sites chargés positivement à la surface du carbone activé. Les expériences ont montré que le processus de réduction réduit le nombre de groupes fonctionnels oxygénés à la surface du carbone activé CA150, ce qui favorise une interaction électrostatique entre le colorant anionique RC et la surface chargée positivement du carbone activé réduit.

Le traitement de surface du carbone activé joue un rôle important dans la modification de ses propriétés chimiques et affecte considérablement son efficacité d'adsorption. Le carbone activé hydrophile comme le CAO est plus efficace pour l'adsorption des colorants cationiques. Le carbone activé hydrophobe comme le CAR montre de meilleures performances pour l'adsorption des colorants anioniques. La surface spécifique (Tableau 8) seule n'est pas suffisante pour déterminer l'efficacité de l'adsorption ; en effet, la chimie de surface joue un rôle crucial dans l'amélioration des performances.

Tableau 13. Paramètres d'isothermes d'adsorption à l'équilibre du RC et GJB sur les carbones activés modifiés

| Paramètres des modèles | CAO | | | | CAR | | | | CAOR | | | |
|--|---------|---------|----------|----------|---------|---------|----------|----------|---------|---------|----------|----------|
| | 20°C/RC | 40°C/RC | 20°C/GJB | 40°C/GJB | 20°C/RC | 40°C/RC | 20°C/GJB | 40°C/GJB | 20°C/RC | 40°C/RC | 20°C/GJB | 40°C/GJB |
| q _{e, exp} (mg/g) | 388,83 | 549,44 | 779,67 | 952,53 | 790,7 | 1148,79 | 459,14 | 620,78 | 238,03 | 286,23 | 523,29 | 565,25 |
| Langmuir | | | | | | | | | | | | |
| q _{Lmax} (mg/g) | 407,83 | 610,4 | 856,87 | 1049,88 | 889,1 | 1228,2 | 481,26 | 635,78 | 292,39 | 333,93 | 553,47 | 579 |
| K _L (L/mg) | 0,049 | 0,025 | 0,04 | 0,066 | 0,033 | 0,101 | 0,045 | 0,05 | 0,013 | 0,019 | 0,034 | 0,05 |
| R ² | 0,986 | 0,991 | 0,987 | 0,994 | 0,995 | 0,995 | 0,988 | 0,992 | 0,976 | 0,99 | 0,995 | 0,98 |
| Facteur de separation (R _L) | 0,042 | 0,086 | 0,05 | 0,031 | 0,064 | 0,02 | 0,046 | 0,041 | 0,181 | 0,117 | 0,062 | 0,041 |
| Freundlich | | | | | | | | | | | | |
| K _f (mg/g)/(mg/L) ⁿ | 97,13 | 92,41 | 122,37 | 183,47 | 112,37 | 244,07 | 88,37 | 139,89 | 24,52 | 39,37 | 94,22 | 134,83 |
| 1/n _F | 0,24 | 0,31 | 0,36 | 0,356 | 0,371 | 0,34 | 0,294 | 0,271 | 0,392 | 0,345 | 0,3 | 0,25 |
| n _F | 4,17 | 3,23 | 2,78 | 2,88 | 2,78 | 2,95 | 3,41 | 3,69 | 2,55 | 2,89 | 3,33 | 4 |
| R ² | 0,944 | 0,968 | 0,985 | 0,98 | 0,963 | 0,949 | 0,968 | 0,959 | 0,869 | 0,89 | 0,957 | 0,977 |
| Temkin | | | | | | | | | | | | |
| b _T (J/mol) | 63,15 | 97,57 | 138,38 | 133,87 | 150,14 | 209,78 | 78,6 | 98,46 | 66,76 | 71,04 | 98,07 | 83,2 |
| K _T (L/g) | 1,56 | 0,08 | 4,42 | 1,36 | 0,77 | 2,18 | 1,07 | 1,896 | 0,11 | 0,188 | 0,62 | 2,54 |
| R ² | 0,994 | 0,986 | 0,953 | 0,978 | 0,976 | 0,992 | 0,989 | 0,996 | 0,971 | 0,978 | 0,996 | 0,996 |
| Sips | | | | | | | | | | | | |
| q _{spmax} (mg/g) | 430,51 | 657,7 | 1000,44 | 1152,79 | 939,65 | 1293,6 | 525,9 | 673,58 | 265,82 | 313,41 | 581,2 | 643,63 |
| K _{sp} (L/g) | 0,013 | 0,008 | 0,009 | 0,022 | 0,016 | 0,049 | 0,01 | 0,018 | 2,649 | 0,146 | 0,014 | 0,007 |
| n _{sp} | 0,48 | 0,545 | 0,522 | 0,588 | 0,704 | 0,706 | 0,504 | 0,529 | 99,18 | 4,47 | 0,63 | 0,38 |
| R ² | 0,998 | 0,998 | 0,999 | 0,998 | 0,998 | 0,998 | 0,998 | 0,999 | 0,997 | 0,978 | 0,998 | 0,998 |

Note : Les paramètres des isothermes ont été calculés en utilisant la technique d'optimisation par non-linéarisation.

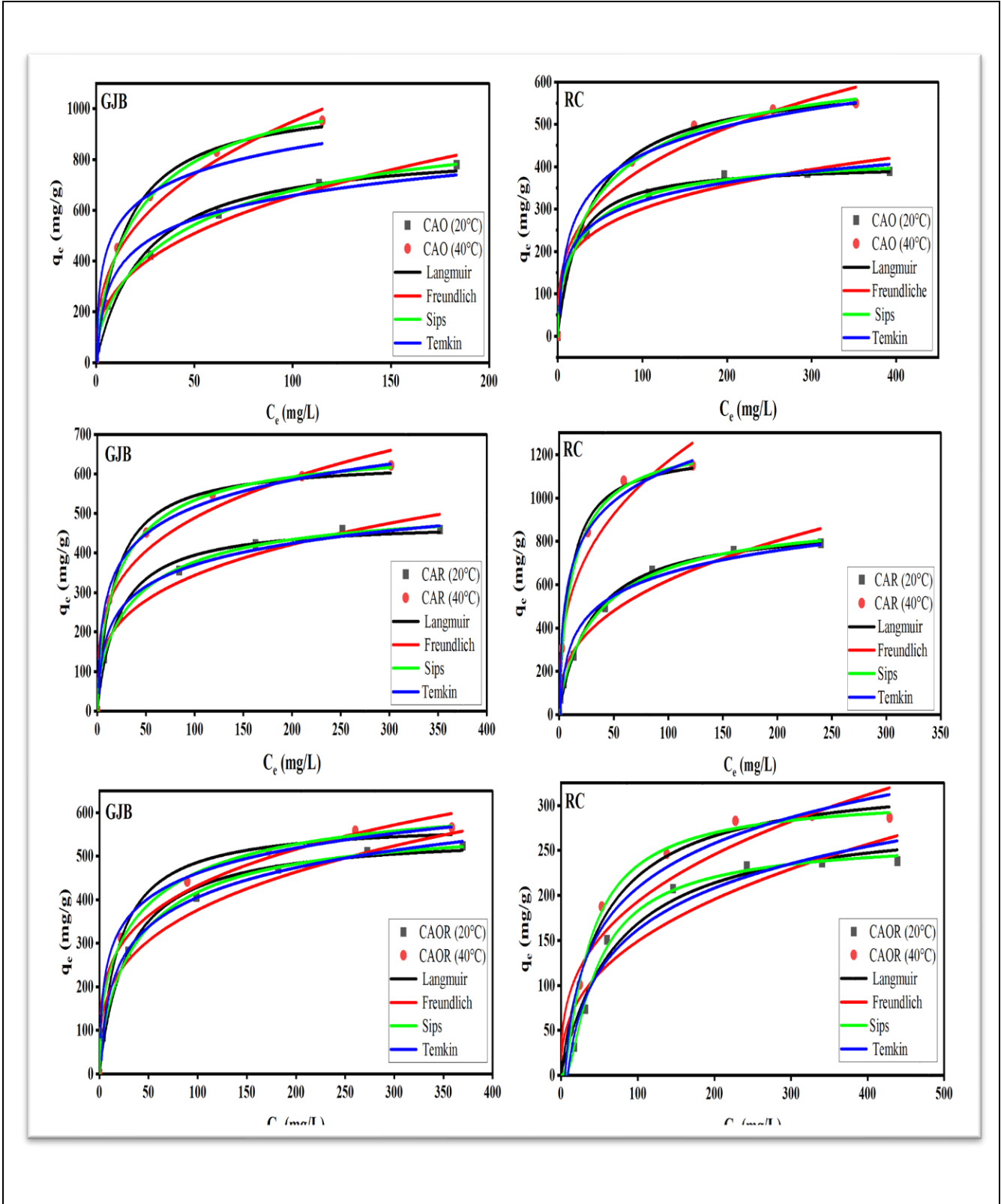


Figure 30. Isotherme d'adsorption à l'équilibre du RC et GJB sur les carbones activés modifiés

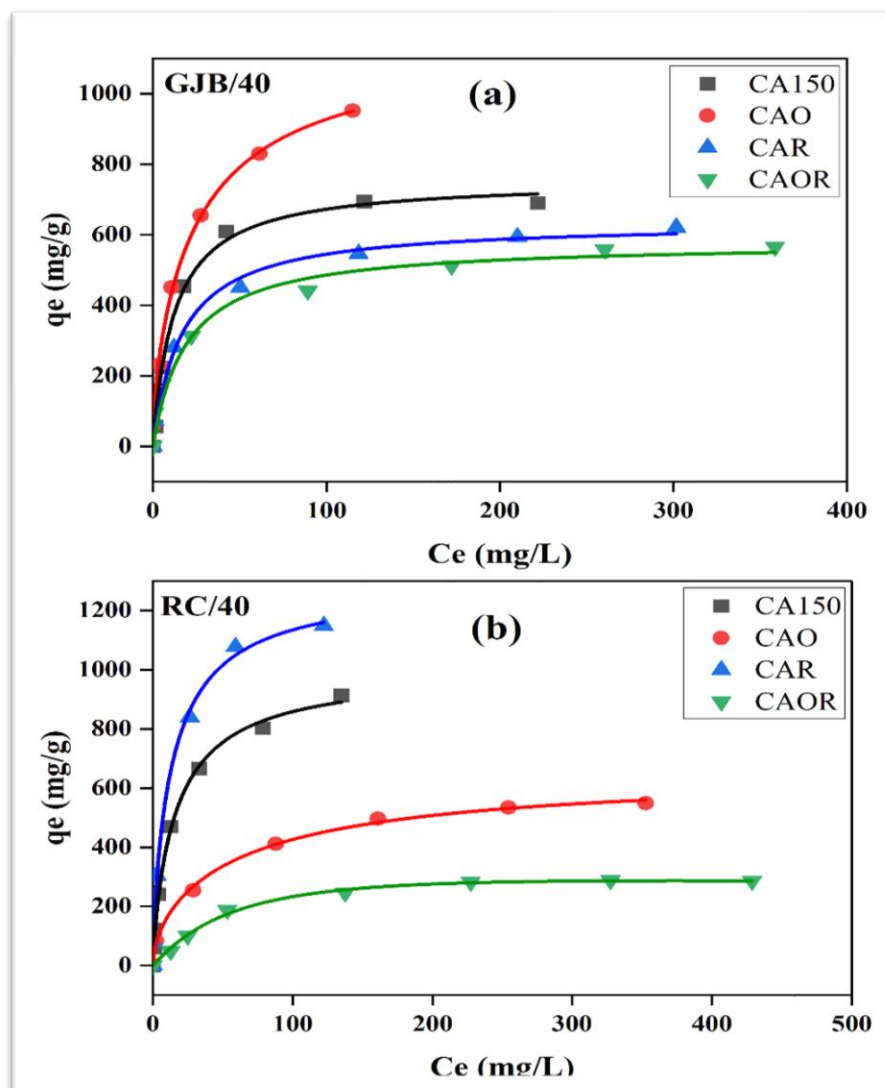


Figure 31. Isotherme d'adsorption à l'équilibre du RC et GJB sur les carbones activés (CA150, CAR, CAO et CAOR) à 40°C

IV.2.2.3 Etude thermodynamique

Les valeurs de ΔH^0 et ΔS^0 peuvent être calculées à partir de la pente et l'interception avec les ordonnées du graphique de $\ln k$ en fonction de $1/T$ (graphique non montré) ou K_c peut être extraite à partir de l'équation (10), respectivement. Les paramètres thermodynamiques ΔH^0 , ΔS^0 , et ΔG^0 pour une concentration initiale de colorant de 100 mg/L et de masse 0,02 g de carbone activé modifiées à une température 20 et 40°C et pH 7 sont présentés dans le Tableau 14.

Les valeurs, négatives de ΔG^0 diminuent avec l'augmentation de la température, indiquent que le processus d'adsorption se produit spontanément pour les échantillons CAO, CAR et CAOR aux températures spécifiées. Cependant, les valeurs positives de ΔG^0 pour l'échantillon CAOR indiquent que le processus d'adsorption est non spontané à basses températures 20°C et devient spontané avec l'augmentation de la température, comme indiqué précédemment [124]

La valeur positive de ΔS^0 de (système CAs / RC) 67,22J/mol K pour CAO, 143,27J/mol K pour CAR, 47,08 J/mol K pour CAOR ainsi que la valeur positives ΔS^0 de (système CAs / GJB) 116,97J/mol K pour CAO, 134,02J/mol K pour CAR, et 85,32J/mol K pour CAOR, résultant de l'augmentation de l'entropie due à l'adsorption de RC et GJB, ce qui indique une forte affinité de RC et GJB pour les carbones activés modifiés et une augmentation de l'entropie lors de l'attachement de RC et GJB aux carbones activés modifiés. Le processus d'adsorption est de nature endothermique, comme en témoigne la valeur positive de ΔH^0 (Tableau 14). Cette nature endothermique est confirmée par l'augmentation de la quantité d'adsorption des deux colorants RC et GJB en fonction de l'augmentation de la température [167].

L'augmentation de l'entropie dans les deux cas signifie que le processus d'adsorption est plus efficace et entraîne une plus grande dispersion moléculaire et désordre.

Tableau 14. Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du RC et GJB sur les carbones activés modifiés

| Carbones activés modifiés | ΔH (kJ/mol) | ΔS (J/mol K) | ΔG (kJ/mol) | |
|---------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|--------|
| | | | 20°C | 40°C |
| CAO/ RC | 18,99 | 67,22 | -0,716 | -2,061 |
| CAR/ RC | 39,39 | 143,27 | -2,604 | -5,469 |
| CAOR/ RC | 14,66 | 47,08 | 0,864 | -0,077 |
| CAO/ GJB | 32,46 | 116,97 | -1,828 | -4,168 |
| CAR/ GJB | 37,85 | 134,02 | -1,432 | -4,112 |
| CAOR/ GJB | 25,21 | 85,32 | 0,208 | -1,497 |

IV.2.3 Spectroscopie infrarouge après adsorption (IRTF)

Figure 32-a après adsorption du RC

- ✓ Deux nouvelles bandes autour de 1039 cm^{-1} et 1170 cm^{-1} apparaissent après l'interaction des carbones activés avec les colorants (adsorption), indiquant la présence de groupe sulfonate ($-\text{SO}_3\text{H}$), et un autre signifiant la liaison azo ($-\text{N}=\text{N}-$) qui caractérisent les groupes fonctionnels en RC [47].
- ✓ Une large bande comprise entre $3\ 000$ et $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ pourrait être due à une liaison hydrogène entre les molécules adsorbées (comme le colorant ou l'eau) et les groupes hydroxyles sur la surface des carbones activés modifiés.

Figure 32-b après adsorption du GJB

- ✓ Les trois types des carbones activés modifiés montrent une diminution de l'intensité des bandes à travers le spectre, ce qui pourrait indiquer que les groupes fonctionnels sont masqués ou que l'environnement chimique a changé de manière à réduire l'intensité des bandes de l'absorption dans l'infrarouge. L'apparition des bandes larges à l'extrémité du spectre, particulièrement autour de 3000 cm^{-1} et au-delà, suggère la possibilité d'un mélange de groupes fonctionnels, reflétant des réactions intenses entre les composants de système (CAs/GJB) et l'introduction de nouveaux groupes tels que l'amine (N-H), caractéristique de colorant GJB, tandis que le groupe hydroxyle (O-H) (une fonction clé dans les trois types de carbones activés modifiés), disparaît.
- ✓ Les variations observées dans les spectres après adsorption témoignent des interactions chimiques entre les groupes fonctionnels des colorants (RC et GJB) et les adsorbants. Les modifications des bandes associées aux liaisons O-H, C-H, C=O, C=C, C-O et C-O-C révèlent la formation de nouvelles liaisons, ce qui contribue à l'efficacité de l'adsorption. Ces interactions permettent une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption et facilitent la conception d'adsorbants optimisés pour diverses applications.
- ✓ La disparition du groupe hydroxyle (O-H) dans la région 1 des deux spectres confirme la présence d'interactions hydrogènes (H-bonding) entre l'adsorbant et l'adsorbat dans les régions 2 et 3. De plus, on observe un changement indiquant que ces groupes ont participé à des interactions $n-\pi$ et $\pi-\pi$. Dans la région 4, les variations observées au niveau des cycles aromatiques signalent également la présence d'interactions de type $\pi-\pi$.

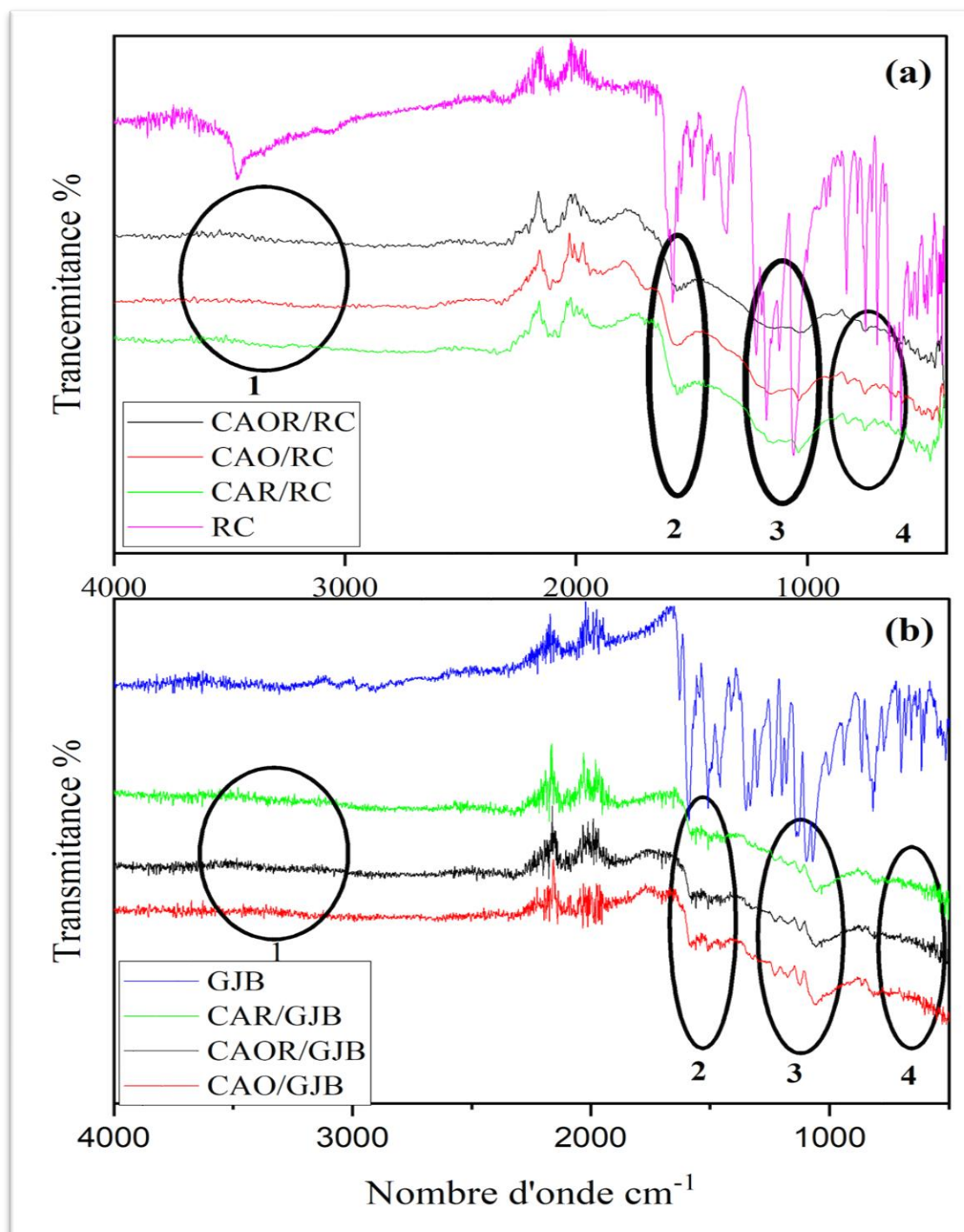


Figure 32. IRTF après l'adsorption (a) RC et (b) GJB sur des carbones activés modifiés

IV.2.4 pH après adsorption

La courbe montre que le processus d'adsorption a conduit à une stabilisation du pH final autour de 8, une valeur supérieure à celle attendue pour l'eau déminéralisée, qui se situe généralement entre 5,8 et 6. Cette augmentation du pH peut s'expliquer par l'effet de l'adsorbant ou du processus d'adsorption sur les propriétés chimiques de la solution, entraînant une légère augmentation du pH. Cela suggère que l'adsorption pourrait avoir un effet légèrement alcalin sur la solution. Si l'objectif de l'expérience était d'éliminer le polluant tout en maintenant ou en ajustant la stabilité du pH, les résultats indiquent que le processus a réussi à stabiliser le pH autour de 6-8, démontrant ainsi l'efficacité de l'adsorption.

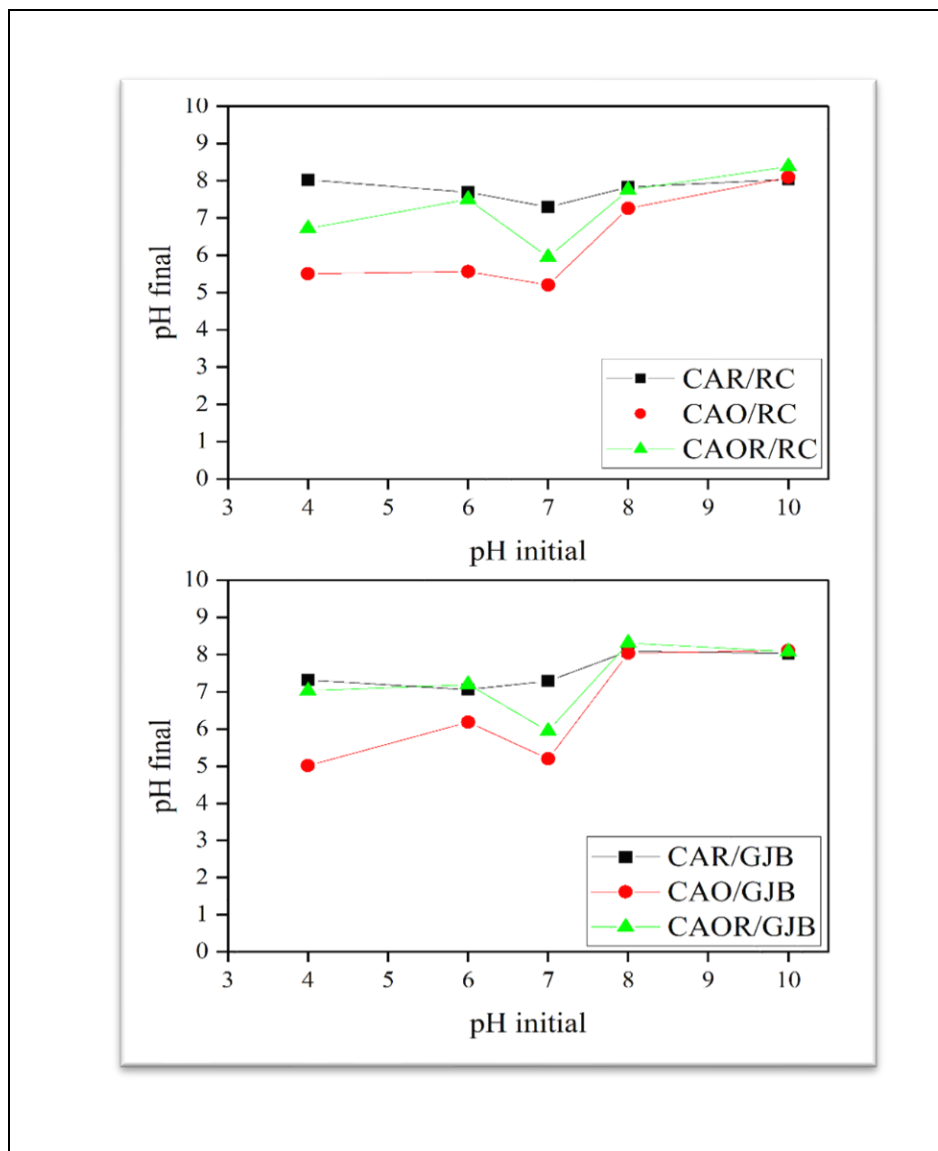


Figure 33. pH final en fonction du pH initial de l'adsorption du RC et GJB sur des carbonés activés modifiés

IV.3 Mécanisme d'adsorption des colorants RC et GJB sur le carbone activé

Il est important de reconnaître que la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul mécanisme qui régit l'adsorption du colorant RC et GJB par les carbones activés. D'autres mécanismes jouent également un rôle dans l'influence du processus d'adsorption au sein du système CAs/RC et CAs/GJB. Dans ce contexte, l'analyse des données IRTF révèle des groupes fonctionnels qui ont le potentiel de contribuer au mécanisme d'adsorption du colorant RC et GJB.

L'examen des données IRTF montre que le carbone activé présente trois bandes d'absorption distinctes (-C-OH, -COOH, C=C), qui ont été vérifiées par la suite par des analyses de titrage de Boehm. Ces bandes indiquent l'existence d'interactions entre la molécule de colorant RC ou GJB et les sites actifs sur la surface du carbone activé. Notamment, le groupe hydroxyle, OH, facilite la formation d'une liaison hydrogène entre la molécule de RC ou GJB et la surface du carbone activé. Cette interaction implique une liaison hydrogène entre les atomes d'hydrogène (donneurs) et des accepteurs (comme azote et oxygène) [1]. De plus, la dissociation des groupes (-OH), connus comme de puissants groupes donneurs d'électrons, peut conduire à une amélioration des interactions entre les anions contaminants par des interactions π - π et n- π [168]. Lors de l'adsorption, deux bandes distinctes apparaissent dans le cas de l'adsorption du colorant anionique RC (Figure 32) : un à environ 1039 cm^{-1} , indiquant la présence de groupe (-SO₃H), et un autre autour de 1170 cm^{-1} , signifiant la liaison (-N=N-). Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Sun et al [47]. Une bande large apparaît au-dessus de 3400 cm^{-1} , indiquant la présence de (N-H), qui est lié au groupe hydroxyle dans les carbones activés en cas d'adsorption de colorant cationique GJB (Figure 32).

Le groupe aromatique C=C participe activement aux interactions hydrophobes et interaction de type π - π . Dans le cas des colorants anioniques, le processus d'adsorption est influencé par les interactions entre les sites basiques sur la surface du substrat (groupes accepteurs d'électrons provenant du noyau aromatique) et les électrons non liés des molécules colorantes (groupe donneur provenant de l'électron π du noyau aromatique) [1], [169].

Quant aux groupes d'acide carboxylique, leur rôle se concentre sur le fait de fonctionner comme des donneurs d'électrons lors de l'interaction avec des composés organiques aromatiques (RC ou GJB), qui servent ensuite d'accepteurs d'électrons. Cet échange entre don et acceptation d'électrons facilite le processus d'adsorption par le biais d'interactions médiées par les électrons [169].

La présence d'atomes de soufre (S) dans les groupes sulfonate de RC a conduit à des charges positives, comme l'ont discuté Xue-Fei Tan et al. dans leur article. Ils ont souligné l'importance des groupes sulfonate dans la facilitation de l'échange d'ions, bien que leur effet soit resté plutôt limité. Ainsi, l'échange cationique repose probablement principalement sur les interactions électrostatiques par rapport à l'échange anionique [168]. Le mécanisme d'adsorption a été influencé par le remplissage des pores, ce qui est conforme à l'analyse des cinétiques d'adsorption et aux résultats de recherches antérieures.

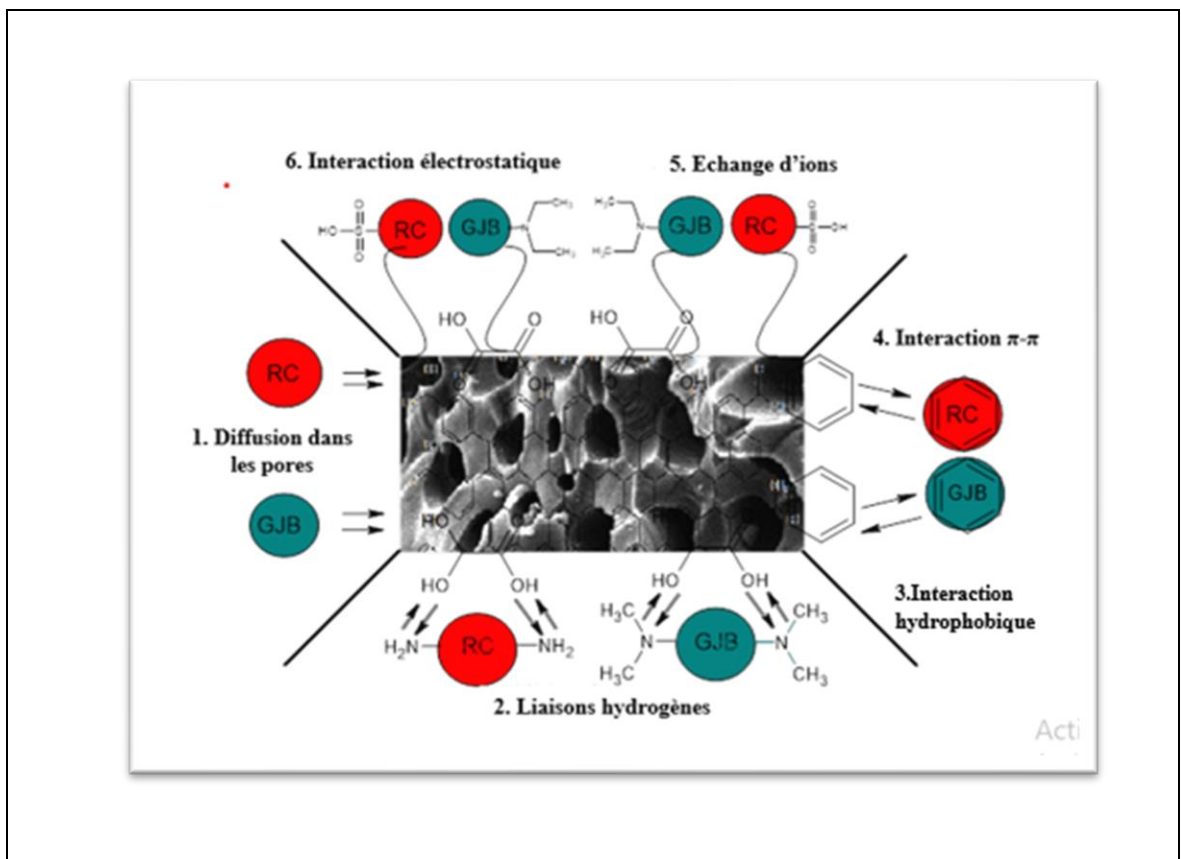


Figure 34. Mécanisme d'adsorption des colorants RC et GJB sur le carbone activé

IV.2.6 Etude de désorption du RC et GJB

Pour réduire le coût du traitement d'adsorption et ouvrir la possibilité de récupérer les colorants extraits de la phase liquide, il est recommandé de régénérer le matériau adsorbant. Dans cette étude, des solutions aqueuses d'hydroxyde de sodium NaOH (0,1 M) et de chlorhydrique HCl (0,1M) ont été utilisés comme agents de régénération pour les deux colorants à température ambiante.

Les résultats sont présentés dans la Figure 35. Ces résultats montrent qu'il y a très peu de désorption des colorants adsorbés sur les surfaces de CAR, CAO et CAOR. Cependant, le taux de désorption du colorant GJB avec CAOR est de 12.55%, tandis que celui de CAO est d'environ 1,97% pour le colorant RC. L'étude a montré que le pH n'a pas un effet significatif sur la désorption, mais l'intervalle de pH étudié est limité, ce qui signifie qu'il n'est pas possible de tirer une conclusion définitive dans cette étude actuelle. Par conséquent, il est nécessaire de choisir d'autres conditions pour obtenir une compréhension plus complète du processus de désorption, car ce processus a un impact considérable sur la réutilisation des types de carbone activé.

La réversibilité de l'adsorption dépend du type de liaisons présentes entre la surface de l'adsorbant et les molécules de colorant, qu'il s'agisse de liaisons fortes telles que les liaisons ioniques ou covalentes, ou de liaisons faibles telles que les forces de Van der Waals ou les interactions dipôle-dipôle.

Tran et al, a présenté des résultats similaires, montrant que le pourcentage de désorption de MG5 était négligeable en utilisant différents agents de désorption, ce qui suggère que l'adsorption de MG5 sur le CAC est irréversible. Les valeurs du facteur de séparation théorique (R_L) proches de zéro soutiennent cette conclusion, confirmant que le système d'adsorption est irréversible [170]. Une étude de Tran et al, a également indiqué que l'adsorption de MG5 sur des carbones activés dérivés de l'arbre "Golden Shower" était irréversible. De même, il a été conclu que l'adsorption de MG5 sur des biochars issus de divers résidus agricoles est également irréversible [171].

Aktas et Cecen ont étudié l'effet du type d'activation sur l'adsorption du phénol et sa réversibilité. Ils ont constaté que la réversibilité du carbone activé produit par activation physique est bien inférieure à celle du carbone activé produit par activation chimique, car l'adsorption chimique est le mécanisme dominant pour le carbone activé physiquement, tandis que l'adsorption physique prédomine dans le carbone activé chimiquement, qui contient plus de groupes fonctionnels acides en surface que le carbone activé physiquement [172]. Cependant, Tran et al, a montré dans son étude sur la désorption que les carbones activés fabriqués par des méthodes d'activation

chimique étaient irréversibles [170], ce qui correspond aux résultats de notre étude, qui a utilisé l'activation chimique pour préparer des carbones activés.

Les résultats de cette étude montrent que les agents NaOH et HCl n'ont pas réussi à récupérer les deux colorants, c'est seulement un pourcentage de récupération maximal de 12,55% de colorant GJB avec CAOR et 1,97% pour le colorant RC avec le CAO. Nous concluons donc que l'interaction entre les matériaux adsorbants et les adsorbats et de type chimique, comme le confirme l'énergie d'activation (Tableau 9).

Lorsque les molécules adsorbées sont polaires, elles ont tendance à former des liaisons fortes avec les matériaux adsorbants contenant des groupes fonctionnels polaires à leur surface, telles que les liaisons hydrogène ou ioniques. Ces liaisons rendent le processus de désorption plus difficile, en particulier pour les colorants organiques polaires qui interagissent avec les carbones activés. Selon le principe chimique connu sous le nom de "le semblable dissout le semblable", les solvants polaires aprotiques tels que le DMF montrent une grande efficacité pour dissoudre les molécules adsorbées de nature polaire et les séparer de la surface des matériaux adsorbants.

Des études ont montré que le DMF présente une efficacité supérieure avec le colorant GJB, avec un pourcentage de désorption d'environ 82,95% à l'aide du carbone activé, tandis que le pourcentage de désorption du colorant RC atteint environ 79,6% avec le même carbone activé. Cette petite différence est probablement due à la nature des interactions entre les colorants et la surface de l'adsorbant, les interactions étant un peu plus facilement dissociées dans le cas du colorant GJB par le DMF.

Ces résultats suggèrent l'existence de liaisons chimiques fortes entre les colorants et les matériaux adsorbants, souvent de nature polaire, ce qui rend l'utilisation d'agents de désorption couramment utilisés, tels que les acides ou les bases comme HCl et NaOH, moins efficace pour rompre ces liaisons (la nature de milieu joue un rôle crucial dans la désorption des colorants).

Compréhension théorique issue de certaines études scientifiques concernant les interactions entre les colorants adsorbés et le solvant. Dans la Figure 36 ils ont supposé que le solvant DMF pénètre dans le système d'adsorption et entre en compétition avec les colorants adsorbés pour se lier aux groupes fonctionnels polaires présents à la surface du carbone activé, tels que (-OH) et (-C=O) [173], [174].

Le solvant DMF forme des interactions spécifiques avec ces groupes, ce qui affaiblit les liaisons entre les colorants adsorbés comme RC et GJB et la surface du carbone activé. Cela entraîne la rupture de ces liaisons, permettant ainsi aux colorants de se détacher de la surface.

À cette phase, un processus de dissolution se produit, où les colorants migrent vers le milieu du solvant DMF, empêchant leur réadsorption sur la surface du carbone activé. Enfin, les colorants se stabilisent et se dissolvent complètement dans le solvant grâce aux interactions spécifiques entre les molécules de DMF et les groupes fonctionnels des colorants RC et GJB, assurant une séparation efficace des colorants de la surface d'adsorbant (le solvant DMF est efficace pour la désorption des colorants en raison de la similarité de sa nature organique).

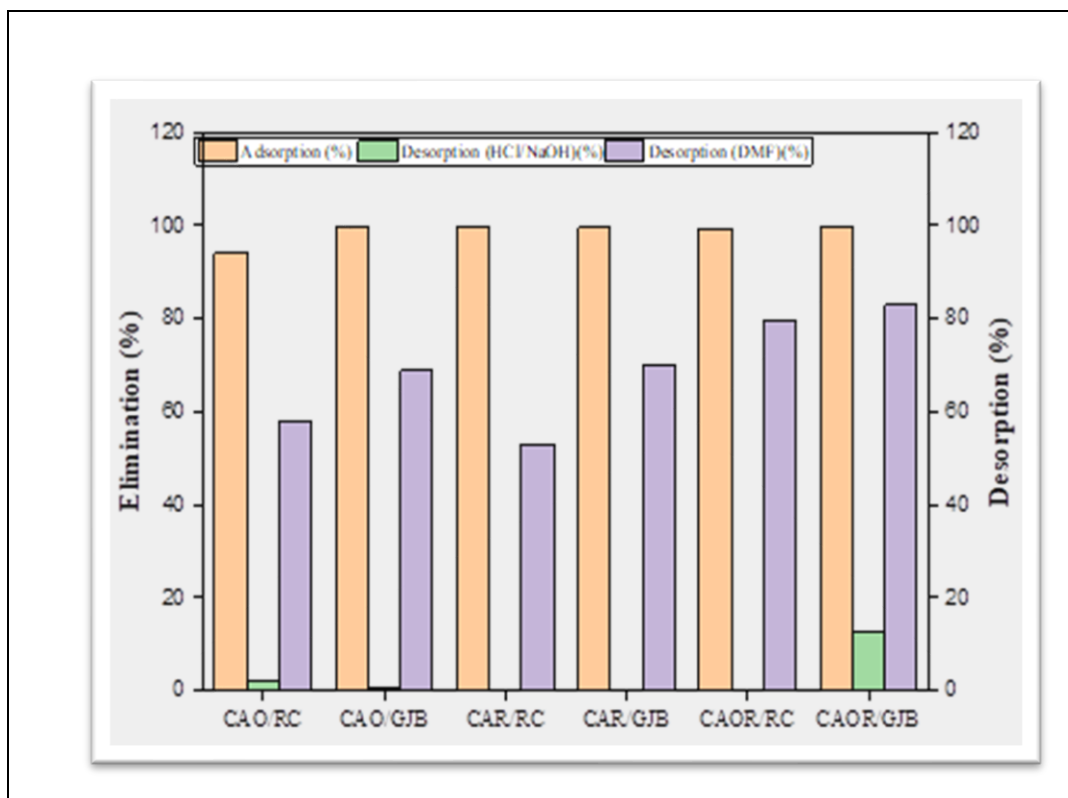


Figure 35. Désorption du RC et GJB adsorbés préalablement sur les carbones actifs modifiés

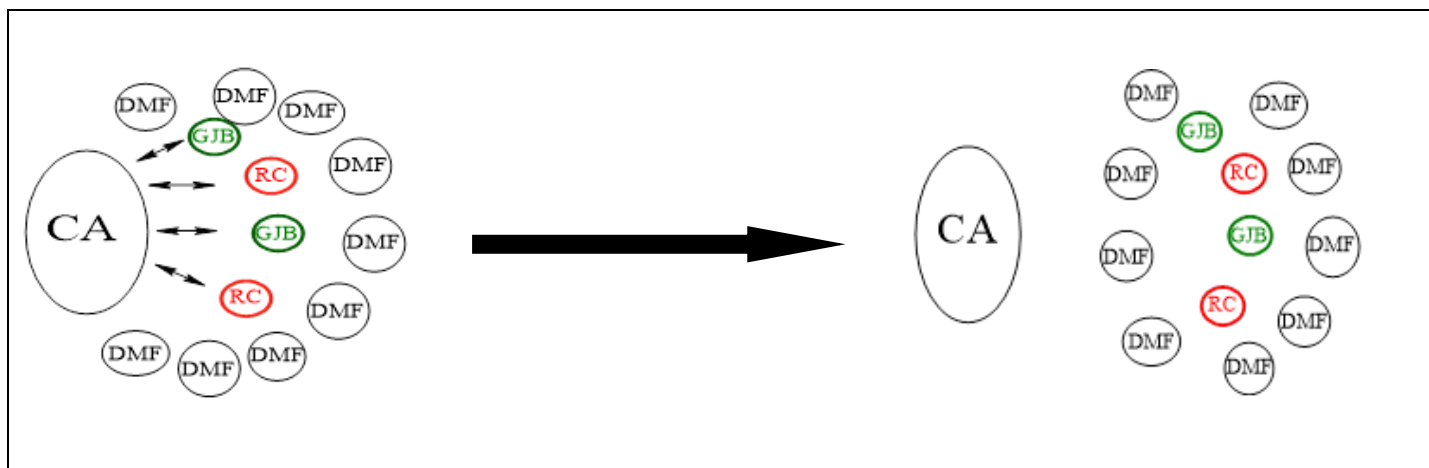


Figure 36. Mécanisme de désorption par le solvant DMF des colorants RC et GJB adsorbés préalablement sur le carbone activé

Conclusion générale

Cette recherche a porté de la préparation et la caractérisation des carbones activés issus des spathes de palmier-dattier, un type de déchet agricole abondant en Algérie, dont le coût de revient pratiquement nul. Cette 'étude a pour objectif d'exploiter cette ressource naturelle afin de produire des carbones activés présentant des propriétés physiques et chimiques les rendent efficaces pour le traitement des eaux polluées, en particulier pour l'élimination des colorants azoïques tels que le rouge congo (RC) et le vert janus B (GJB), des colorants industriels très résistants à la dégradation et considérés comme des polluants dangereux pour l'environnement. Dans cette étude, l'acide phosphorique a été utilisé comme agent d'activation chimique pour préparer le carbone activé à une température de 450°C. le facteur influençant la production de carbones activé a été étudié, il s'agit du rapport d'imprégnation l'acide phosphorique le rapport d'imprégnation à l'acide phosphorique et la température ont été étudiées. Par ailleurs, la surface a été soumise à des procédés d'oxydation et de réduction afin d'améliorer ses propriétés d'adsorption.

Après la préparation des carbones activés, une série d'analyses physicochimiques a été réalisée, comme la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77K, indice d'iode, indice de bleu de méthylène, diffraction des rayons X (DRX), analyse EDS, analyse élémentaire C.H.N., analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), spectroscopie des photoélectrons X (XPS), pH de point de charge nulle (pH_{PZC}), titrage de boehm et l'analyse thermogravimétrique (ATG), afin de caractériser les matériaux préparés et d'étudier ses structures poreuses et les propriétés de ses surfaces. L'étude a également analysé l'effet de plusieurs facteurs sur l'efficacité de l'adsorption. Ces facteurs incluent la concentration des polluants, la masse de l'adsorbant, la salinité (force ionique), le temps de contact, le pH et la température sur l'efficacité de l'adsorption. En outre, les cinétiques d'adsorption ont été analysées à l'aide de plusieurs modèles mathématiques, tels que les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre et le model de diffusion intraparticulaire ainsi que les isothermes d'adsorption par les modelés de Langmuir, Freundlich, Temkin, Toth, Redlich-pertson et Sips. Les interactions de surface entre le carbone activé et les colorants ont été étudiées, y compris les mécanismes physiques et chimiques qui contribuent au processus d'adsorption.

Les analyses thermogravimétriques (ATG), la spectroscopie infrarouge (IRTF) et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont confirmé le succès des processus d'oxydation et

de réduction, comme en témoignent les changements dans le pourcentage d'oxygène. Le carbone activé préparé avec une imprégnation de 100% (CA100) a montré une surface spécifique élevée de 1441,5 m²/g, tandis que le carbone activé préparé avec une imprégnation de 150% (CA150) a présenté une surface spécifique de 1276 m²/g. Cependant, une diminution significative de la surface spécifique a été observée, atteignant 774,59 m²/g, en raison de l'augmentation des groupes carboxyliques résultant d'une oxydation forte, ce qui a encombré la surface.

Malgré l'augmentation des groupes fonctionnels à la surface, la capacité d'adsorption du carbone activé oxydé (CAO) à adsorber le colorant rouge congo (RC) a diminué, atteignant de 549.44 mg/g à 40°C. Après le processus de réduction, une diminution des pourcentages d'oxygène et de carbone a été observé, mais la surface spécifique a augmenté pour atteindre 1311.2 m²/g, en raison de la disponibilité accrue des groupes hydroxyles (OH) après la réduction des groupes carbonyles (C=O), en accord avec l'analyse du XPS (Tableau 6-b). La réduction a contribué à restructurer la surface et à augmenter la surface spécifique de carbone activé CA150, en particulier les mésopores, contrairement à l'oxydation qui a entraîné une diminution de la surface spécifique de ce dernier, y compris les micropores et les mésopores.

Les carbones activés CA30, CA60, CA100 et CA150 ont été sélectionnés pour tester l'adsorption du colorant rouge congo, tandis que les carbones activés oxydé (CAO), réduit (CAR) et oxydé-réduit (CAOR) ont été évalués pour l'adsorption des colorants rouge congo RC (anionique) et vert janus BGJB (cationique). À un pH de 7, le carbone activé réduit (CAR) s'est révélé le plus efficace pour l'adsorption du rouge congo (RC), avec une capacité d'adsorption atteignant 1148,79 mg/g, tandis que cette dernière atteint seulement 620,78 mg/g pour le GJB. En revanche, le carbone activé oxydé (CAO) a montré la meilleure capacité d'adsorption pour le vert janus B (GJB), avec une élimination atteignant 952,53 mg/g à température de 40°C.

Les cinétiques d'adsorption des deux colorants ont suivi un modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, avec une augmentation du pourcentage d'adsorption à mesure que la température augmente. L'ajout de sels a eu un effet positif sur le pourcentage d'adsorption et a réduit le temps nécessaire pour le processus. L'énergie d'activation (E_a) du carbone activé non modifié CA150 a été mesurée à 120,40 kJ/mol, indiquant une adsorption chimique dominante, bien que des processus physiques limités par diffusion soient également présents.

Les analyses thermodynamiques ont révélé que l'adsorption des colorants rouge congo et vert janus B sur les carbones activés est un processus endothermique et spontané. Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que le carbone activé est efficace pour éliminer les colorants

rouge congo et vert janus B des solutions aqueuses en laboratoire. Les eaux usées industrielles provenant des usines de textile, en particulier celles contenant du rouge congo, peuvent être traitées efficacement en utilisant du carbone activé modifié (CAR), dont la capacité d'adsorption dépasse 1100 mg/g à la température de 40°C. Même le carbone activé non modifié (CA150) a montré une capacité d'adsorption supérieure à 1000 mg/g pour le même colorant.

La désorption de colorant GJB par DMF est presque totale (~ 83%), tandis que le pourcentage de désorption du colorant RC atteint ~ 80% avec le même carbone activé, ce qui en fait la régénération d'un carbone activé parmi ceux préparés et modifiés.

Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires, notamment :

- ✓ Effectuer des essais sur le terrain pour tester l'efficacité de l'élimination du rouge congo.
- ✓ Étudier et analyser les coûts de préparation des carbones activés et ses fonctions.
- ✓ Développer des procédés intégrés pour le traitement des eaux usées contenant différents types de colorants utilisés dans les usines de textile, ainsi que l'élimination de certains métaux lourds pour rendre les eaux traitées utilisables en agriculture.
- ✓ Le développement de techniques efficaces pour la régénération du carbone activé et la désorption de polluant en utilisant des méthodes thermiques, chimiques ou biologiques, tout en préservant l'environnement. Cela vise à améliorer la réutilisation du carbone activé, prolongeant ainsi sa durée de vie, augmentant son efficacité d'adsorption et réduisant les coûts opérationnels. Ces efforts ouvrent la voie à des solutions durables pour le traitement des polluants et renforcent les applications industrielles avec une plus grande efficacité.

L'étude conclut que les carbones activés préparés à partir de spathes de palmier-dattier (SPPD) présente une efficacité élevée pour l'élimination des colorants des eaux polluées, ce qui en fait une option prometteuse en tant que solution écologique et peu coûteuse pour le traitement des eaux usées industrielles. L'utilisation de matériaux locaux disponibles contribue également à renforcer la durabilité économique et environnementale en valorisant les déchets agricoles et en les transformant en produits à valeur ajoutée.

Résumé

Cette étude se concentre sur la préparation des carbones activés à partir des spathes de dattes du palmier (**Phoenix Dactylifera L**) et leur utilisation pour le traitement des eaux contaminées. L'objectif principal est d'éliminer des polluants nocifs, en particulier les colorants à base d'azo, connus pour leur toxicité et leur résistance dans les environnements aquatiques. Le carbone activé a été préparé en utilisant l'acide phosphorique (H_3PO_4) comme agent d'activation, avec des taux d'imprégnation de 30 %, 60 %, 100 % et 150 %. Les résultats ont montré que l'augmentation du taux d'imprégnation améliorait la surface spécifique et le volume des pores, renforçant ainsi la capacité d'adsorption des carbones activés.

La caractérisation des carbones activés ont été réalisés par plusieurs techniques analytiques, telles que la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure cristalline, la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et analyse élémentaire (C.H.N.) pour examiner la composition de surface et la distribution des éléments, ainsi que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et l'analyse de spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS) pour identifier les groupes fonctionnels, notamment les groupes carboxyle et phénol, qui jouent un rôle crucial dans les interactions d'adsorption. Des techniques supplémentaires, telles que l'analyse thermique (DSC et ATG), ont été employées pour évaluer la stabilité thermique des carbones activés, et des tests d'adsorption (indice d'iode et indice de bleu de méthylène) ont permis de donner une idée sur la capacité d'adsorption et la distribution des pores (microporeux ou mésoporeux). La caractérisation texturale des carbones activés par l'adsorption-désorption, de N_2 à 77K, montre généralement le développement de la porosité avec l'augmentation du rapport d'imprégnation.

À titre d'exemple, le carbone activé, préparé avec un taux d'imprégnation de 100 % (CA100), a présenté une surface spécifique de 1441,5 m^2/g , un volume total des pores de 0,846 mL/g, une surface mésoporeuse (S_{meso}) de 344,4 m^2/g , et une surface microporeuse (S_{micro}) de 1097 m^2/g . En comparaison, le carbone activé, préparé à un taux de 150 % (CA150), a montré une surface spécifique légèrement inférieure de 1276 m^2/g , mais avec une mésoporosité plus élevée, atteignant 434,2 m^2/g .

Deux méthodes principales ont été utilisées pour modifier la surface de carbone activé CA150 : l'oxydation et la réduction. L'oxydation, réalisée avec du persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$), a introduit des groupes fonctionnels acides à la surface du carbone activé. En revanche, la réduction à l'hydrazine (N_2H_4) a permis de réduire la teneur en oxygène à la surface du carbone

activé, ce qui a augmenté sa capacité d'adsorption pour le rouge congo (RC) et amélioré sa surface spécifique (1311,2 m²/g), tout en renforçant la mésoporosité de CA150 à 696,28 m²/g pour le CAR.

Les résultats ont révélé que le procédé de réduction améliorait considérablement la capacité de carbone activé à éliminer les colorants anioniques, tandis que le carbone activé CA150 modifié par oxydation était efficace pour éliminer les colorants cationiques. La désorption de colorant GJB par DMF est presque totale (~ 83%), tandis que le pourcentage de désorption du colorant RC atteint ~ 80% avec le même carbone activé, ce qui en fait la régénération d'un carbone activé parmi ceux préparés et modifiés. Cette étude met en évidence que le carbone activé dérivé des spathes de dattes de palmier constitue une solution prometteuse pour le traitement durable des eaux contaminées par des colorants azo, que ce soit préparé sans modification ou bien via des modifications par oxydation ou par réduction.

Mots clés : Spathes de dattes de palmier; Carbone activé d'H₃PO₄; Chimie de surface; Texture ; Réactivité des composés azoïques; Surfaces modifiées (oxydées et réduites).

Abstract

This study focuses on the preparation of activated carbons derived from the spathes of the date palm (**Phoenix Dactylifera L**) and their use in the treatment of contaminated water. The main objective is to remove harmful pollutants, particularly azo-based dyes, which are known for their toxicity and persistence in aquatic environments. Activated carbon was prepared using phosphoric acid (H_3PO_4) as the activation agent, with impregnation ratios of 30%, 60%, 100%, and 150%. The results showed that increasing the impregnation ratio improved the specific surface area and pore volume, thereby enhancing the adsorption capacity of the activated carbons.

The characterization of the activated carbons was carried out using various analytical techniques, such as X-ray diffraction (XRD) to determine the crystalline structure, scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and element analysis (C.H.N.) to examine the surface composition and element distribution, as well as Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis to identify functional groups, notably carboxyl and phenol groups, which play a crucial role in adsorption interactions. Additional techniques such as thermal analysis (DSC and TGA) were employed to assess the thermal stability of the activated carbons, and adsorption tests (iodine number and methylene blue number) were used to evaluate the adsorption capacity and pore distribution (microporous or mesoporous). Textural characterization of adsorption-desorption activated carbons from N_2 to 77K a generally shows the development of porosity with the increase in the impregnation ratio.

For example, the activated carbon prepared with an impregnation ratio of 100% (AC100) exhibited a specific surface area of $1441.5 \text{ m}^2/\text{g}$, a total pore volume of 0.846 mL/g , a mesoporous surface area (S_{meso}) of $344.4 \text{ m}^2/\text{g}$, and a microporous surface area (S_{micro}) of $1097 \text{ m}^2/\text{g}$. In comparison, the activated carbon prepared at a ratio of 150% (AC150) showed a slightly lower specific surface area of $1276 \text{ m}^2/\text{g}$, but with higher mesoporosity, reaching $434.2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Two main methods were used to modify the AC150 activated carbon: oxidation and reduction. Oxidation, performed with potassium persulfate ($K_2S_2O_8$), introduced acidic functional groups onto the surface of the activated carbon. In contrast, reduction with hydrazine (N_2H_4) reduced the oxygen content on the surface of the activated carbon, which

increased its adsorption capacity for congo red (CR) dye and improved its specific surface area (1311.2 m²/g), while enhancing the mesoporosity of AC150 to 696.28 m²/g for ACR.

The results revealed that the reduction process significantly enhanced the activated carbon's ability to remove anionic dyes, while the oxidized AC150 activated carbon was effective in removing cationic dyes. The desorption of GJB dye by MDF was almost complete (~83%), while the desorption percentage of congo red (CR) dye reached ~80% with the same activated carbon, making it one of the most regenerable activated carbons among those prepared and modified. This study highlights that activated carbon derived from date palm spathes constitutes a promising solution for the sustainable treatment of water contaminated with azo dyes, whether prepared without modification or modified by oxidation or reduction.

Keywords: Date palm spathes; H₃PO₄ activated carbon; Surface chemistry; Texture; Reactivity of azo compounds; Modified surfaces (oxidized and reduced).

ملخص

ركزت هذه الدراسة على تحضير الفحم المنشط من اغلفة نخيل التمر (*Phoenix Dactylifera L.*) واستخدامه في معالجة المياه الملوثة. الهدف الرئيسي هو إزالة الملوثات الضارة، خاصة الأصباغ من نوع ازو، المعروفة بسميتها ومقاومتها في البيئات المائية. تم تحضير الفحم المنشط باستخدام حمض الفوسفوريك (H_3PO_4) كعامل تفعيل، مع نسب امتصاص تبلغ 30 %، 60 %، 100 % و 150 %. أظهرت النتائج أن زيادة نسبة التشريب أدت إلى تحسين المساحة السطحية وحجم المسام، كذلك قدرة امتزاز الفحم المنشط.

تمت توصيف الفحم المنشط باستخدام تقنيات تحليلية كثيرة، مثل حيود الأشعة السينية (DRX) لتحديد الهيكل البلوري، والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) مرتبط بمطيافية الأشعة-X المشتتة للطاقة (EDS) وكذلك تحليل العناصر (C.H.N.) لفحص تركيبة السطح وتوزيع العناصر، بالإضافة إلى التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IRTF) وتحليل مطيافية الإلكترون الضوئي (XPS) لتحديد المجموعات الوظيفية، خاصة مجموعات الكربوكسيل والفينول، التي تلعب دوراً مهماً في تفاعلات الامتزاز. كما تم استخدام تقنيات إضافية مثل التحليل الحراري (DSC) و (ATG) لتقييم الاستقرار الحراري للكربون المنشط، واختبارات الامتزاز (مثل مؤشر اليود ومؤشر الأزرق الميثيلين) لتقييم قدرة الامتزاز وتوزيع المسام (دقيقة أو متوسطة). توصيف البنيوي للفحم المنشط بالامتزاز-التملص بالأزوت عند 77 كلفن اظهر بشكل عام تطوير المسامية مع زيادة نسبة التشريب.

على سبيل المثال، الكربون المنشط المحضر بنسبة تشريب 100% (CA100) أظهر مساحة نوعية بلغت 1441,5 م²/غ، وحجم مسام إجمالي بلغ 0,846 مل/غ، ومساحة مسام متوسطة (S_{meso}) قدرها 344,4 م²/غ، ومساحة مسام صغيرة (S_{micro}) بلغت 1097 م²/غ. بالمقارنة، الفحم المنشط المحضر بنسبة 150% (CA150) أظهر مساحة نوعية أقل من CA100 بلغت 1276 م²/غ، لكنه أظهر مسامية متوسطة أعلى بلغت 434,2 م²/غ.

تم استخدام طريقتين رئيسيتين لتعديل سطح الفحم المنشط CA150: الأكسدة والاختزال. تمت الأكسدة ببيرسلفات البوتاسيوم ($K_2S_2O_8$)، التي أدخلت مجموعات وظيفية حمضية على سطح الفحم المنشط. أما الاختزال بالهيدرازين (N_2H_4)، فقد ساعد في تقليل محتوى الأوكسجين على سطح الفحم المنشط، مما زاد من قدرته على امتزاز صبغة الكونغو الأحمر (RC) وحسن من مساحته السطحية (1311,2 م²/غ)، مع تعزيز مسامية المتوسطة لـ CA150 إلى 696,28 م²/غ لـ CAR.

أظهرت النتائج أن عملية الاختزال حسنت بشكل كبير قدرة الفحم المنشط على إزالة الأصباغ الانيونية، في حين أن الفحم المنشط CA150 المعدل بالأكسدة كان فعالاً لإزالة الأصباغ الكاتيونية. أما عملية التملص لصبغة GJB بواسطة MDF فكانت شبه كاملة (~83%)، في حين أن نسبة تملص صبغة RC بلغت حوالي 80% باستخدام نفس الفحم المنشط، مما يجعله أحد أفضل الفحم المنشط المعدل والقابل للتجديد. تسلط هذه الدراسة الضوء على أن الفحم المنشط المشتق من اغلفة نخيل التمر يشكل حلاً واعدًا لمعالجة المياه الملوثة بأصباغ ازو بشكل مستدام، سواء كان محضراً دون تعديل أو تم تعديله بواسطة الأكسدة أو الاختزال..

الكلمات المفتاحية: اغلفة نخيل التمر، الفحم المنشط بـ H_3PO_4 ؛ كيمياء السطح؛ البنية؛ تفاعلية مركبات الازو؛ الاسطح المعدلة (المؤكسدة والمختزلة).

Références

- [1] N. Cheng et al., Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar : A review, *Environmental Pollution*, vol. 273, p. 116448, 2021, [doi: 10.1016/j.envpol.2021.116448](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116448).
- [2] V. K. Garg, R. Gupta, A. et al., Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresource Technology*, vol. 89, p. 121-124, 2003, [doi: 10.1016/S0960-8524\(03\)00058-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00058-0).
- [3] S. Zafar, D. A. Bukhari, et al., Azo dyes degradation by microorganisms – An efficient and sustainable approach, *Saudi Journal of Biological Sciences*, vol. 29, p. 103437, 2022, [doi: 10.1016/j.sjbs.2022.103437](https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2022.103437).
- [4] K. Goswami, M. Ulaganambi, et al. Synthesis and application of iron based metal organic framework for efficient adsorption of azo dyes from textile industry samples, *Advances in Sample Preparation*, vol. 7, p. 100080, 2023, [doi: 10.1016/j.sampre.2023.100080](https://doi.org/10.1016/j.sampre.2023.100080).
- [5] A. Nasrullah et al., Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal, *Journal of Cleaner Production*, vol. 211, 2019, [doi: 10.1016/j.jclepro.2018.11.094](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.094).
- [6] P. Liu, T. Song, R. Deng, X. et al., The efficient removal of congo red and ciprofloxacin by peony seeds shell activated carbon with ultra-high specific surface area, *Environ Sci Pollut Res*, vol. 30, 2023, [doi: 10.1007/s11356-023-26146-7](https://doi.org/10.1007/s11356-023-26146-7).
- [7] T. G. Ambaye, M. Vaccari, et al., Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 2021, [doi: 10.1007/s13762-020-03060-w](https://doi.org/10.1007/s13762-020-03060-w).
- [8] A. Reffas et al., Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of hazardous materials*, vol. 175, 2009, [doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.076](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.076).
- [9] E.-S. El-Shafey et S. Al-Mashaikhi, Adsorption of Methylene blue onto hydrophobic activated carbon, *Sultan Qaboos University Journal for Science [SQUJS]*, vol. 28, 2023, [doi: 10.53539/squjs.vol28iss1pp42-52](https://doi.org/10.53539/squjs.vol28iss1pp42-52).
- [10] Z. Baassou, F. Benmahdi, et al., The effect of impregnation ratio and surface modification on the characteristics and performance of activated carbon derived from Ficus carica leaves for Cr(VI) removal », *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, [doi: 10.1007/s13399-024-05432-5](https://doi.org/10.1007/s13399-024-05432-5).
- [11] K. Hamida, R. Hanane, et al., A low cost bio-composite derived from potato plant waste (PPW-ZnO) for the removal of Rhodamine B, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2024, [doi: 10.1007/s11144-024-02567-4](https://doi.org/10.1007/s11144-024-02567-4).
- [12] A. H. Jawad et al., Insights into the modeling, characterization and adsorption performance of mesoporous activated carbon from corn cob residue via microwave-assisted H₃PO₄ activation, *Surfaces and Interfaces*, vol. 21, 2020, [doi: 10.1016/j.surfin.2020.100688](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100688).
- [13] A. Nasrullah et al., Mangosteen peel waste as a sustainable precursor for high surface area mesoporous activated carbon: Characterization and application for methylene blue removal, *Journal of Cleaner Production*, vol. 211, févr. 2019, [doi: 10.1016/j.jclepro.2018.11.094](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.094).
- [14] A. H. Jawad et al., Microwave-Assisted Preparation of Mesoporous Activated Carbon From Coconut (Cocos Nucifera) Leaf by H₃ PO₄-Activation for Methylene Blue Adsorption, *Chemical Engineering Communications*, vol. 204, 2017, [doi: 10.1080/00986445.2017.1347565](https://doi.org/10.1080/00986445.2017.1347565).

- [15] J. Al-Khayri, S. Jain, et D. Johnson, *Date Palm Genetic Resources and Utilization, Volume 1: Africa and the Americas*. 2015.
- [16] L. G. Guex *et al.*, Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry », *Nanoscale*, vol. 9, 2017, [doi: 10.1039/C7NR02943H](https://doi.org/10.1039/C7NR02943H).
- [17] S. D. Faust et O. M. Aly, *Adsorption Processes for Water Treatment*. Elsevier, 2013.
- [18] S. M. Abegunde, K. S. Idowu, et al. Resources , Environment and Sustainability A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents, *Resources, Environment and Sustainability*, vol. 1, 2020, [doi: 10.1016/j.resenv.2020.100001](https://doi.org/10.1016/j.resenv.2020.100001).
- [19] X.-F. Tan *et al.*, Role of biochar surface characteristics in the adsorption of aromatic compounds: Pore structure and functional groups, *Chinese Chemical Letters*, vol. 32, n° 10, 2021, [doi: 10.1016/j.cclet.2021.04.059](https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.04.059).
- [20] A. A. El-baz, I. A. Hendy, et al., The Egyptian International Journal of Adsorption technique for pollutants removal ; current new trends and future challenges – A Review, 2021, [doi: 10.21608/eijest.2020.45536.1015](https://doi.org/10.21608/eijest.2020.45536.1015).
- [21] B. A. Bell, J. Fl, et A. H. Molof, A NEW MODEL OF GRANULAR ACTIVATED CARBON ADSORPTION KINETICS, p. 32211, 1975.
- [22] P. W. Atkins et J. de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*. OUP Oxford, 2014.
- [23] T. Merle, Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes, 2009.
- [24] I. C. Gerber, Description des forces de van der Waals dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité par un traitement explicite des interactions de longueportée.
- [25] W. J. Weber, *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*. Wiley, 1972.
- [26] K. S. W. Sing, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, 1985, [doi: 10.1351/pac198557040603](https://doi.org/10.1351/pac198557040603).
- [27] F. Delachaux, Étude de la faisabilité d'un procédé d'adsorption gaz-solide pour le traitement des NOx et CO en présence d'eau : application aux émissions de moteurs diesel en espaces confinés, Thèse doctorat, 2018. Université de Lorraine, <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02104487>
- [28] E. I. El-Shafey, S. M. Al-Mashaikhi, et al., Effect of alkylamine immobilization level on the performance of hydrophobic activated carbon, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 286, 2022, [doi: 10.1016/j.matchemphys.2022.126154](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126154).
- [29] R. Chauveau, Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption: détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz, Thèse doctorat, 2014. Université de Lorraine,
- [30] G. Androustopoulos et C. Salmas, A New Model for Capillary Condensation–Evaporation Hysteresis Based on a Random Corrugated Pore Structure Concept : Prediction of Intrinsic Pore Size Distribution. 2. Model Application, *Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES*, vol. 39, 2000, [doi: 10.1021/ie000163w](https://doi.org/10.1021/ie000163w).
- [31] S. Airaksinen, Role of excipients in moisture sorption and physical stability of solid pharmaceutical formulations. Thèse doctorat, 2005. University of Helsinki.
- [32] M. Sillanpää et A. Bhatnagar, Chapter 7 - NOM Removal by Adsorption », in *Natural Organic Matter in Water*, M. Sillanpää, Éd., Butterworth-Heinemann, 2015, [doi: 10.1016/B978-0-12-801503-2.00007-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801503-2.00007-0).
- [33] I. Langmuir, THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, 1918 [doi: 10.1021/ja02242a004](https://doi.org/10.1021/ja02242a004).

- [34] H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 57U, 1907, [doi: 10.1515/zpch-1907-5723](https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723).
- [35] B. Vrana et J. Derco, *Biosorption*. IntechOpen, 2018.
- [36] A. El Nemr, A. El-Sikaily, et al. Modeling of adsorption isotherms of Methylene Blue onto rice husk activated carbon, *Egyptian Journal of Aquatic Research*, vol. 36, 2010.
- [37] S. Kalam, S. Abu-Khamsin, M. shahzad Kamal, et S. Patil, « Surfactant Adsorption Isotherms: A Review, *ACS Omega*, vol. XXXX, nov. 2021, [doi: 10.1021/acsomega.1c04661](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661).
- [38] M. Mozaffari M., V. Kordzadeh-K., et al., Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020) , *Science of The Total Environment*, vol. 812, 2022, [doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.151334](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334).
- [39] X. Chen *et al.*, « Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review », *Chemosphere*, vol. 307, 2022, [doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135545](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135545).
- [40] Jaroniec, M., Kruk, M., Sayari, A., 1998. Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves, *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)81008-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)81008-2)
- [41] M. A. Al-Ghouthi et D. A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 393, 2020, [doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383).
- [42] J. Wang et X. Guo, Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere*, vol. 258, 2020, [doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279).
- [43] F.-C. Wu, R.-L. Tseng, et R.-S. Juang, Initial behavior of intraparticle diffusion model used in the description of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal*, vol. 153, 2009, [doi: 10.1016/j.cej.2009.04.042](https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.042).
- [44] A. Shaji et A. K. Zachariah, Chapter 9 - Surface Area Analysis of Nanomaterials, *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, et R. K. Mishra, Éd., *Micro and Nano Technologies*., Elsevier, 2017, [doi: 10.1016/B978-0-323-46139-9.00009-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00009-8).
- [45] M. Musah, Y. Azeh, J. T. Mathew, et al., Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review, *CaJoST*, vol. 4, 2022, [doi: 10.4314/cajost.v4i1.3](https://doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3).
- [46] Y. S. Ho et G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, vol. 34, 1999, [doi: 10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [47] J. Sun, Y. Zhou, X. Jiang, et J. Fan, Different Adsorption Behaviors and Mechanisms of Anionic Azo Dyes on Polydopamine–Polyethyleneimine Modified Thermoplastic Polyurethane Nanofiber Membranes, *Water*, vol. 14, 2022, [doi: 10.3390/w14233865](https://doi.org/10.3390/w14233865).
- [48] A. Yehaskel, *Activated Carbon: Manufacture and Regeneration*. Chemical technology review. Noyes Data Corporation, 1978. <https://books.google.dz/books?id=xaVDvgAACAAJ>
- [49] B. Sharma, A. Walia, S. Sharma, et U. Soni, 18 - Exogenous application of nanomaterials as biostimulants for heavy metal stress tolerance, *Biostimulants in Alleviation of Metal Toxicity in Plants*, 2023, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99600-6.00008-6>
- [50] M. Zarrouki, Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide: Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1990. Français. <https://theses.fr/1990INPG4201>
- [51] E.-S. I. El-Shafey, S. Al-Busafi, et al., Removal of Cu²⁺ and SO₄²⁻ from aqueous solutions on surface functionalized dehydrated carbon from date palm leaflets, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 15, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.08.007>
- [52] Y. A. B. Neolaka *et al.*, Potential of activated carbon from various sources as a low-cost adsorbent to remove heavy metals and synthetic dyes, *Results in Chemistry*, vol. 5, 2023,

- [doi: 10.1016/j.rechem.2022.100711](https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100711).
- [53] J. Yang *et al.*, Iron doped effects on active sites formation over activated carbon supported Mn-Ce oxide catalysts for low-temperature SCR of NO, *Chemical Engineering Journal*, vol. 379, 2020, [doi: 10.1016/j.cej.2019.122398](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122398).
- [54] M. Wang *et al.*, Different lead species deactivation on Mn-Ce activated carbon supported catalyst for low-temperature SCR of NO with NH₃: Comparison of PbCl₂, Pb (NO₃)₂ and PbSO₄ », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 622, 2022, [doi: 10.1016/j.jcis.2022.04.121](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.121).
- [55] M. Gayathiri, T. Pulingam, et al. Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism, *Chemosphere*, vol. 294, 2022, [doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133764](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133764).
- [56] K. Urbain, A. Essis, Y. Yao Augustin, et al., Optimisation de la préparation de charbons activés à base d'épis de maïs et caractérisation physico-chimique [Optimization of the preparation of activated carbon based on corn cobs and physico-chemical characterization], 2020.
- [57] E. Altintig, B. Sarıcı, et al., Prepared activated carbon from hazelnut shell where coated nanocomposite with Ag⁺ used for antibacterial and adsorption properties, *Environ Sci Pollut Res*, vol. 30, 2022, [doi: 10.1007/s11356-022-23004-w](https://doi.org/10.1007/s11356-022-23004-w).
- [58] S. Packialakshmi, B. Anuradha, et al., Treatment of industrial wastewater using coconut shell based activated carbon », *Materials Today: Proceedings*, vol. 81, 2023, [doi: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.548](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.04.548).
- [59] D. Kra, N. B. Allou, et al., Preparation and Characterization of Activated Carbon Based on Wood (*Acacia auriculaformis* , Côte d'Ivoire), *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, vol. 09, 2019, [doi: 10.4236/jeas.2019.92004](https://doi.org/10.4236/jeas.2019.92004).
- [60] F. Yang *et al.*, Bamboo-based magnetic activated carbon for efficient removal of sulfadiazine: Application and adsorption mechanism, *Chemosphere*, vol. 323, 2023, [doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.138245](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138245).
- [61] S. Sutthasupa *et al.*, Sugarcane bagasse-derived granular activated carbon hybridized with ash in bio-based alginate/gelatin polymer matrix for methylene blue adsorption, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 253, 2023, [doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.127464](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127464).
- [62] E. I. El-Shafey, S. N. F. Ali, et al., Preparation and characterization of surface functionalized activated carbons from date palm leaflets and application for methylene blue removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, 2016, [doi: 10.1016/j.jece.2016.05.015](https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.015).
- [63] A. Reffas *et al.*, Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, 2010, [doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.076](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.076).
- [64] K. Jasri, A. S. Abdulhameed, et al., Mesoporous activated carbon produced from mixed wastes of oil palm frond and palm kernel shell using microwave radiation-assisted K₂CO₃ activation for methylene blue dye removal: Optimization by response surface methodology, *Diamond and Related Materials*, vol. 131, 2023, [doi: https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109581](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109581).
- [65] V. Thirumal *et al.*, Characterization of activated biomass carbon from tea leaf for supercapacitor applications, *Chemosphere*, vol. 291, 2022, [doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132931](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132931).
- [66] X. Li *et al.*, Micropores enriched ultra-high specific surface area activated carbon derived from waste peanut shells boosting performance of hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 50, 2024, [doi: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.094](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.07.094).

- [67] O. A. Hussain, A. S. Hathout, et al., Preparation and characterization of activated carbon from agricultural wastes and their ability to remove chlorpyrifos from water, *Toxicology Reports*, vol. 10, 2023, [doi: 10.1016/j.toxrep.2023.01.011](https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2023.01.011).
- [68] N. Ullah *et al.*, Synthesis of activated carbon-surfactant modified montmorillonite clay-alginate composite membrane for methylene blue adsorption, *Chemosphere*, vol. 309, 2022, [doi: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136623](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136623).
- [69] J. Ren, H.-L. Wei, et al., 5.53 - Blood Detoxification☆, *Comprehensive Biotechnology (Third Edition)*, Third Edition., M. Moo-Young, Éd., Oxford: Pergamon, 2019, [doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64046-8.00318-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64046-8.00318-9).
- [70] C. Qiu, L. Jiang, Y. Gao, et L. Sheng, Effects of oxygen-containing functional groups on carbon materials in supercapacitors: A review, *Materials & Design*, vol. 230, 2023, [doi: https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111952](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111952).
- [71] Danish, M., Ahmad, T., 2018. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renew. Sustain. Energy Reviews*, vol.87, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>
- [72] Jadoun, S., Fuentes, J.P., Urbano, B.F., Yáñez, J., 2023. A review on adsorption of heavy metals from wastewater using conducting polymer-based materials. *J. Environ. Chem. Eng.* vol 11, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109226>
- [73] K. Yang, J. Peng, C. Srinivasakannan, et al., Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating, *Bioresource Technology*, vol. 101, 2010, [doi: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.001](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.001).
- [74] M. Danish et T. Ahmad, A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 87, 2018, [doi: 10.1016/j.rser.2018.02.003](https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003).
- [75] S. Bakhta *et al.*, Functional activated carbon: from synthesis to groundwater fluoride removal », *RSC Adv.*, vol. 12, 2022, [doi: 10.1039/D1RA08209D](https://doi.org/10.1039/D1RA08209D).
- [76] M. A. Khan, B. H. Hameed, et al., Developments in activated functionalized carbons and their applications in water decontamination: a review, *Desalination and Water Treatment*, vol. 54, 2015, [doi: 10.1080/19443994.2014.885397](https://doi.org/10.1080/19443994.2014.885397).
- [77] H. Guedidi, L. Reinert, et al., Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, 2017, [doi: 10.1016/j.arabjc.2014.03.007](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.007).
- [78] S. Pei et H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon*, vol. 50, 2012, [doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010).
- [79] R. Tarcan, O. Todor-Boer, et al., Reduced graphene oxide today, *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, 2020, [doi: 10.1039/C9TC04916A](https://doi.org/10.1039/C9TC04916A).
- [80] N. Jahan *et al.*, A comparative study on sorption behavior of graphene oxide and reduced graphene oxide towards methylene blue, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 6, 2022, [doi: 10.1016/j.cscee.2022.100239](https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100239).
- [81] T. Tene *et al.*, Cationic Pollutant Removal from Aqueous Solution Using Reduced Graphene Oxide, *Nanomaterials*, vol. 12, 2022, [doi: 10.3390/nano12030309](https://doi.org/10.3390/nano12030309).
- [82] J. Wang et B. Chen, Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials, *Chemical Engineering Journal*, vol. 281, 2015, [doi: 10.1016/j.cej.2015.06.102](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.102).
- [83] P. Pourhakkak, A. Taghizadeh, et al., Chapter 1 - Fundamentals of adsorption technology », in *Interface Science and Technology*, vol. 33, M. Ghaedi, Éd., in *Adsorption: Fundamental Processes and Applications*, vol. 33. , Elsevier, 2021, [doi: 10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1).

- [84] E.-S. I. El-Shafey, Adsorption of Methylene blue onto hydrophobic activated carbon: Adsorption of Methylene blue onto hydrophobic activated carbon », *Sultan Qaboos University Journal for Science [SQUJS]*, vol. 28, 2023.
- [85] H. Tran, Y.-F. Wang, et al., Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π - π interactions, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 107, 2017, [doi: 10.1016/j.psep.2017.02.010](https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.02.010).
- [86] S. Guo *et al.*, Synergistic effect of hydrogen bonding and π - π interaction for enhanced adsorption of rhodamine B from water using corn straw biochar, *Environ Pollut*, vol. 320, 2023, [doi: 10.1016/j.envpol.2023.121060](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121060).
- [87] S. Jadoun, J. P. Fuentes, et al., A review on adsorption of heavy metals from wastewater using conducting polymer-based materials », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, 2023, [doi: 10.1016/j.jece.2022.109226](https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109226).
- [88] V. M. Bhandari et V. V. Ranade, Chapter 2 - Advanced Physico-chemical Methods of Treatment for Industrial Wastewaters, in *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, V. V. Ranade et V. M. Bhandari, Éd., Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014, [doi: 10.1016/B978-0-08-099968-5.00002-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099968-5.00002-7).
- [89] S. Dutta, B. Gupta, S. Kumar Srivastava, et al., Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review, *Materials Advances*, vol. 2, 2021, [doi: 10.1039/D1MA00354B](https://doi.org/10.1039/D1MA00354B).
- [90] V. Selvaraj, T. Swarna Karthika, et al., An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications », *Journal of Molecular Structure*, vol. 1224, 2021, [doi: 10.1016/j.molstruc.2020.129195](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129195).
- [91] E. D. Cruz, J. Missau, S. R. Collinson, E. H. Tanabe, et D. A. Bertuol, Efficient removal of congo red dye using activated lychee peel biochar supported Ca-Cr layered double hydroxide, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 20, 2023, [doi: 10.1016/j.enmm.2023.100835](https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100835).
- [92] J. Sun, Y. Zhou, X. Jiang, et J. Fan, Different Adsorption Behaviors and Mechanisms of Anionic Azo Dyes on Polydopamine–Polyethyleneimine Modified Thermoplastic Polyurethane Nanofiber Membranes, *Water*, vol. 14, 2022, [doi: 10.3390/w14233865](https://doi.org/10.3390/w14233865).
- [93] G. Ohemeng-Boahen, D. D. Sewu, et al., Enhanced adsorption of congo red from aqueous solution using chitosan/hematite nanocomposite hydrogel capsule fabricated via anionic surfactant gelation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 625, 2021, [doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126911](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126911).
- [94] Z. Medjdoubi, M. Hachemaoui, et al., Adsorption behavior of Janus Green B dye on Algerian diatomite, *Materials Research Express*, vol. 6, 2019.
- [95] Taha, D., 2012. Removal of Janus Green B dye from industrial effluents by natural Iraqi mineral clay. 2012 First Natl. Conf. Eng. Sci. FNCES 2012. <https://doi.org/10.1109/NCES.2012.6740473>
- [96] D. Hussain, M. F. Siddiqui, et al., Preparation of NiFe₂O₄/polythiophene nanocomposite and its enhanced adsorptive uptake of Janus green B and Fuchsin basic from aqueous solution: Isotherm and kinetics studies, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 39, 2020, [doi: 10.1002/ep.13371](https://doi.org/10.1002/ep.13371).
- [97] J. M. Al-Khayri, S. M. Jain, et D. V. Johnson, Éd., *Date Palm Genetic Resources and Utilization: Volume 1: Africa and the Americas*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2015. [doi: 10.1007/978-94-017-9694-1](https://doi.org/10.1007/978-94-017-9694-1).

- [98] K. Almi, A. Benchabane, S. Lakel, et A. Kriker, Potential utilization of date palm wood as composite reinforcement, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 34, 2015, [doi: 10.1177/0731684415588356](https://doi.org/10.1177/0731684415588356).
- [99] C. Fethiza Tedjani, O. Ben Mya, et A. Rebiai, « Isolation and characterization of cellulose from date palm tree spathe sheath », *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 17, 2020, [doi: 10.1016/j.scp.2020.100307](https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100307).
- [100] Z. Emami et S. Azizian, Preparation of activated carbon from date spathe using microwave irradiation and investigation of its capability for removal of dye pollutant from aqueous media, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 108, 2014, [doi: 10.1016/j.jaap.2014.05.002](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.002).
- [101] S. M. Anisuzzaman, C. G. Joseph, W. M. A. B. W. Daud, D. Krishnaiah, et H. S. Yee, « Preparation and characterization of activated carbon from Typha orientalis leaves », *Int J Ind Chem*, vol. 6, 2015, [doi: 10.1007/s40090-014-0027-3](https://doi.org/10.1007/s40090-014-0027-3).
- [102] S. Rezma, M. Birot, A. Hafiane, et H. Deleuze, Physically activated microporous carbon from a new biomass source: Date palm petioles, *Comptes Rendus. Chimie*, vol. 20, 2017, [doi: 10.1016/j.crci.2017.05.003](https://doi.org/10.1016/j.crci.2017.05.003).
- [103] A. H. Jawad *et al.*, Insights into the modeling, characterization and adsorption performance of mesoporous activated carbon from corn cob residue *via* microwave-assisted H₃PO₄ activation, *Surfaces and Interfaces*, vol. 21, 2020, [doi: 10.1016/j.surfin.2020.100688](https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100688).
- [104] Tiz, 2018- ASTM D2867 - Détermination de la teneur en humidité du charbon actif. Analytice. <https://www.analytice.com/astm-d2867-determination-de-la-teneur-en-humidite-du-charbon-actif/> (accessed 2.16.24)
- [105] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, et al., Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*, vol. 38, 2000, [doi: 10.1016/S0008-6223\(00\)00048-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00048-8).
- [106] E.-S. I. El-Shafey, H. A. J. Al-Lawati, et al., Adsorption of fexofenadine and diphenhydramine on dehydrated and activated carbons from date palm leaflets, *Chemistry and Ecology*, vol. 30, 2014, [doi: 10.1080/02757540.2014.894986](https://doi.org/10.1080/02757540.2014.894986).
- [107] H. P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, vol. 40, 2002, [doi: 10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8).
- [108] Y. Chun, G. Sheng, C. Chiou, et B. Xing, Compositions and Sorptive Properties of Crop Residue-Derived Chars, *Environmental science & technology*, vol. 38, 2004, [doi: 10.1021/es035034w](https://doi.org/10.1021/es035034w).
- [109] L. Sautou, ASTM D4607 : Détermination de l'indice d'iode sur des particules carbonées en laboratoire », Analytice. Consulté le: 2024. <https://www.analytice.com/astm-d4607-determination-indice-iode-particules-carbonees-laboratoire>
- [110] H. Tounsadi *et al.*, Highly efficient activated carbon from *Glebionis coronaria* L. biomass: Optimization of preparation conditions and heavy metals removal using experimental design approach », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, 2016, [doi: 10.1016/j.jece.2016.10.020](https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.10.020).
- [111] H. B. Mansour, O. Boughzala, et al., Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », *rseau*, vol. 24, 2011, [doi: 10.7202/1006453ar](https://doi.org/10.7202/1006453ar).
- [112] Z. Hua, Y. Pan, et Q. Hong, Adsorption of Congo red dye in water by orange peel biochar modified with CTAB, *RSC Adv.*, vol. 13, 2023, [doi: 10.1039/D3RA01444D](https://doi.org/10.1039/D3RA01444D).
- [113] P. Liu, T. Song, R. Deng, X. Hou, et al., The efficient removal of congo red and ciprofloxacin by peony seeds shell activated carbon with ultra-high specific surface area », *Environ Sci Pollut Res*, vol. 30, 2023, [doi: 10.1007/s11356-023-26146-7](https://doi.org/10.1007/s11356-023-26146-7).

- [114] M. Ghaedi, H. Z. Khafri, et al., Response surface methodology approach for optimization of adsorption of Janus Green B from aqueous solution onto ZnO/Zn(OH)₂-NP-AC: Kinetic and isotherm study, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 152, 2016, [doi: 10.1016/j.saa.2015.06.128](https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.06.128).
- [115] A. W. M. Ip, J. P. Barford, et al., Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 337, 2009, [doi: 10.1016/j.jcis.2009.05.015](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.05.015).
- [116] O. Oginni, K. Singh, G. Oporto, et al., Effect of one-step and two-step H₃PO₄ activation on activated carbon characteristics, *Bioresource Technology Reports*, vol. 8, 2019, [doi: 10.1016/j.biteb.2019.100307](https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100307).
- [117] S. Guran, Chapter 8 - Sustainable Waste-to-Energy Technologies: Gasification and Pyrolysis, *Sustainable Food Waste-To-energy Systems*, T. A. Trabold et C. W. Babbitt, Éd., Academic Press, 2018, [doi: 10.1016/B978-0-12-811157-4.00008-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811157-4.00008-5).
- [118] W. C. Lim, C. Srinivasakannan, et N. Balasubramanian, Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 88, 2010, [doi: 10.1016/j.jaap.2010.04.004](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.04.004).
- [119] R. Zakaria, N. A. Jamalluddin, et al., Effect of impregnation ratio and activation temperature on the yield and adsorption performance of mangrove based activated carbon for methylene blue removal, *Results in Materials*, vol. 10, 2021, [doi: 10.1016/j.rinma.2021.100183](https://doi.org/10.1016/j.rinma.2021.100183).
- [120] S. Yorgun et D. Yıldız, Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 53, 2015, [doi: 10.1016/j.jtice.2015.02.032](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.032).
- [121] T. Mi, L. Chen, S. Xin, et X. Yu, Activated Carbon from the Chinese Herbal Medicine Waste by H₃PO₄ Activation, *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, 2015, [doi: 10.1155/2015/910467](https://doi.org/10.1155/2015/910467).
- [122] M. Nko'o Abuiboto, J. Avom, et R. Mpon, Évaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de Moabi (*Baillonella toxisperma* Pierre) par adsorption d'iode en solution aqueuse, *rsseau*, vol. 29, 2016, [doi: 10.7202/1035716ar](https://doi.org/10.7202/1035716ar).
- [123] J. Bensalah, Removal of the textile dyes by a resin adsorbent polymeric: Insight into optimization, kinetics and isotherms adsorption phenomenally », *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 161, 2024, [doi: 10.1016/j.inoche.2023.111975](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111975).
- [124] S. Djaber, A. Reffas, et E.-S. El-Shafey, Activated carbons produced by thermochemical means from date palm spathes impregnated with H₃PO₄ for Congo red removal, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, [doi: 10.1007/s13399-024-06135-7](https://doi.org/10.1007/s13399-024-06135-7).
- [125] T. N. V. de Souza, S. M. L. de Carvalho, et al., Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors, *Applied Surface Science*, vol. 448, 2018, [doi: 10.1016/j.apsusc.2018.04.087](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.087).
- [126] J. M. Illingworth, B. Rand, et P. T. Williams, Understanding the mechanism of two-step, pyrolysis-alkali chemical activation of fibrous biomass for the production of activated carbon fibre matting, *Fuel Processing Technology*, vol. 235, 2022, [doi: 10.1016/j.fuproc.2022.107348](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107348).
- [127] L. Muniandy, F. Adam, A. R. Mohamed, et E.-P. Ng, The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 197, 2014, [doi: 10.1016/j.micromeso.2014.06.020](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.06.020).
- [128] Jing-Ye Tee, Fong-Lee Ng, Fiona Seh-Lin Keng, et al., *Microbial reduction of graphene oxide and its application in microbial fuel cells and biophotovoltaics*. vol 17, <https://doi.org/10.1007/s11706-023-0642-z>

- [129] W. Chen, L. Yan, et P. Bangal, Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, 2010, [doi: 10.1021/jp107131v](https://doi.org/10.1021/jp107131v).
- [130] A. Jain, R. Balasubramanian, et M. P. Srinivasan, Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review, *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, 2016, [doi: 10.1016/j.cej.2015.08.014](https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.014).
- [131] M. B. Ahmed *et al.*, Activated carbon preparation from biomass feedstock: Clean production and carbon dioxide adsorption, *Journal of Cleaner Production*, vol. 225, 2019, [doi: 10.1016/j.jclepro.2019.03.342](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.342).
- [132] A. M. Puziy, O. Poddubnaya, et al., Synthetic carbons activated with phosphoric acid: I. Surface chemistry and ion binding properties, *Carbon*, vol.40, 2002, [doi: 10.1016/S0008-6223\(01\)00317-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00317-7).
- [133] R. Ullah, S. Khan, A. Aladresi, et al., Ovalbumin-mediated synthesis and simultaneous functionalization of graphene with increased protein stability, *Green Chemistry Letters and Reviews*, vol. 13, 2020, [doi: 10.1080/17518253.2020.1725150](https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1725150).
- [134] D. N. G. Krishna et J. Philip, Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges, *Applied Surface Science Advances*, vol. 12, 2022, [doi: 10.1016/j.apsadv.2022.100332](https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332).
- [135] J. Q. Wang, Y. H. Liu, M. W. Chen, et al., Excellent capability in degrading azo dyes by MgZn-based metallic glass powders, *Scientific reports*, vol. 2, 2012, [doi: 10.1038/srep00418](https://doi.org/10.1038/srep00418).
- [136] B. Al Farsi *et al.*, The effect of microwave power level and post-synthesis annealing treatment on oxygen-based functional groups present on carbon quantum dots, *Journal of Luminescence*, vol. 252, 2022, [doi: 10.1016/j.jlumin.2022.119326](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119326).
- [137] M. Zhu *et al.*, Chemical and electrochemical ageing of carbon materials used in supercapacitor electrodes, *Carbon*, vol. 46, 2008, [doi: 10.1016/j.carbon.2008.07.025](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.07.025).
- [138] B. Yu *et al.*, Functionalized graphene oxide/phosphoramidate oligomer hybrids flame retardant prepared via in situ polymerization for improving the fire safety of polypropylene, *RSC Adv.*, vol. 4, 2014, [doi: 10.1039/C3RA45945D](https://doi.org/10.1039/C3RA45945D).
- [139] R. Rodriguez, D. Contrino, et D. Mazyck, Role of activated carbon precursor for mercury oxidation and removal: Oxidized surface and carbene site interaction, *Processes*, vol. 9, 2021, [doi: 10.3390/pr9071190](https://doi.org/10.3390/pr9071190).
- [140] K. Artyushkova, Misconceptions in interpretation of nitrogen chemistry from x-ray photoelectron spectra, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 38, 2020, [doi: 10.1116/1.5135923](https://doi.org/10.1116/1.5135923).
- [141] B. Al Farsi et al., The effect of microwave power level and post-synthesis annealing treatment on oxygen-based functional groups present on carbon quantum dots, *Journal of Luminescence*, vol. 252, 2022, [doi: 10.1016/j.jlumin.2022.119326](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119326).
- [142] A. Nobakht, D. Jafari, et M. Esfandyari, New insights on the adsorption of phenol red dyes from synthetic wastewater using activated carbon/Fe₂(MoO₄)₃, *Environ Monit Assess*, vol. 195, 2023, [doi: 10.1007/s10661-023-11178-w](https://doi.org/10.1007/s10661-023-11178-w).
- [143] W. Li et al., A bio-inspired coordination polymer as outstanding water oxidation catalyst via second coordination sphere engineering », *Nat Commun*, vol. 10, 2019, [doi: 10.1038/s41467-019-13052-1](https://doi.org/10.1038/s41467-019-13052-1).
- [144] J. Jaramillo, P. M. Álvarez, et V. Gómez-Serrano, Oxidation of activated carbon by dry and wet methods, *Fuel Processing Technology*, vol. 91, 2010, [doi: 10.1016/j.fuproc.2010.07.018](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.07.018).

- [145] A. Aljeboree, A. Alkaim, et A. Al-Dujaili, Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconut husk-based activated carbon, *Desalination and water treatment*, vol. 53, 2014, [doi: 10.1080/19443994.2013.877854](https://doi.org/10.1080/19443994.2013.877854).
- [146] P. Subramanian, S. Pakkiyam, K. Pandian, et al., Preparation and modification of Prosopis juliflora biochar and Pb (II) removal from aqueous solutions, *Biomass Conv. Bioref.*, 2024, [doi: 10.1007/s13399-024-05575-5](https://doi.org/10.1007/s13399-024-05575-5).
- [147] T. Zhou, M. A. Geller, et W. Lin, An Observational Study on the Latitudes Where Wave Forcing Drives Brewer–Dobson Upwelling », *Journal of the Atmospheric Sciences*, vol. 69, 2012, [doi: 10.1175/JAS-D-11-0197.1](https://doi.org/10.1175/JAS-D-11-0197.1).
- [148] K. M. Smith, G. D. Fowler, S. Pullket, et al., Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications, *Water Research*, vol. 43, 2009, [doi: 10.1016/j.watres.2009.02.038](https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.02.038).
- [149] I. Johnson, R. Denoyel, J. Rouquerol, et D. H. Everett, Adsorption at the liquid/graphite interface: Comparison of enthalpy data obtained from three different methods, *Colloids and Surfaces*, vol. 49, 1990, [doi: 10.1016/0166-6622\(90\)80098-O](https://doi.org/10.1016/0166-6622(90)80098-O).
- [150] Y. Hu *et al.*, Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions, *Chemical Engineering Journal*, vol. 228, 2013, [doi: 10.1016/j.cej.2013.04.116](https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.116).
- [151] S. Lim *et al.*, Role of electrostatic interactions in the adsorption of dye molecules by Ti₃C₂-MXenes », *RSC Advances*, vol. 11, 2021, [doi: 10.1039/D0RA10876F](https://doi.org/10.1039/D0RA10876F).
- [152] Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, et al., Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments*, vol. 77, 2008, [doi: 10.1016/j.dyepig.2007.03.001](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.03.001).
- [153] Y. Hu *et al.*, Dyes Adsorption onto Fe₃O₄-Bis(trimethoxysilylpropyl)amine Composite Particles: Effects of pH and Ionic Strength on Electrostatic Interactions, *ChemistrySelect*, vol. 4, 2019, [doi: 10.1002/slct.201803241](https://doi.org/10.1002/slct.201803241).
- [154] H. J. Gao *et al.*, Nanostructured spinel-type M(M = Mg, Co, Zn)Cr₂O₄ oxides: novel adsorbents for aqueous Congo red removal, *Materials Today Chemistry*, vol. 22, 2021, [doi: 10.1016/j.mtchem.2021.100593](https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100593).
- [155] A. V. Igansi, J. Engelmann, S. F. Lütke, et al., Isotherms, kinetics, and thermodynamic studies for adsorption of pigments and oxidation products in oil bleaching from catfish waste, *Chemical Engineering Communications*, 2019, <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1539965>
- [156] P. Devi et A. K. Saroha, Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review, *Science of The Total Environment*, vol. 578, 2017, [doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.220](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.220).
- [157] Y. Tang *et al.*, Engineering magnetic N-doped porous carbon with super-high ciprofloxacin adsorption capacity and wide pH adaptability, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 388, 2020, [doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122059](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122059).
- [158] M. Mohy Eldin, K. M. Aly, Z. Khan, A. Mekky, et al., Removal of methylene blue from synthetic aqueous solutions with novel phosphoric acid-doped pyrazole-g-poly(glycidyl methacrylate) particles: kinetic and equilibrium studies, *Desalination and water treatment*, vol. 57, 2016, [doi: 10.1080/19443994.2016.1171168](https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1171168).
- [159] S. Fan, Y. Wang, Z. Wang, J. Tang, J. Tang, et X. Li, Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium,

- thermodynamics and mechanism, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, 2017,
[doi: 10.1016/j.jece.2016.12.019](https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.019).
- [160] V. Shikuku, C. Kowenje, et F. Kengara, Errors in Parameters Estimation Using Linearized Adsorption Isotherms: Sulfadimethoxine Adsorption onto Kaolinite Clay, *Chemical Science International Journal*, vol. 23, 2018, [doi: 10.9734/CSJI/2018/44087](https://doi.org/10.9734/CSJI/2018/44087).
- [161] Y. X. Zhang, X. D. Hao, T. Wang, Y. X. Meng, et X. Han, MnOx-modified ZnAl-LDOs as high-performance adsorbent for the removal of methyl orange, *Dalton Trans.*, vol. 43, 2014, [doi: 10.1039/C3DT53597E](https://doi.org/10.1039/C3DT53597E).
- [162] C. Namasivayam et K. Ranganathan, Waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution and chromium plating industry wastewater, *Environmental Pollution*, vol. 82, 1993, [doi: 10.1016/0269-7491\(93\)90127-A](https://doi.org/10.1016/0269-7491(93)90127-A).
- [163] M. Sh. Gohr, A. I. Abd-Elhamid, et al., Adsorption of cationic dyes onto chemically modified activated carbon: Kinetics and thermodynamic study, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 346, 2022, [doi: 10.1016/j.molliq.2021.118227](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118227).
- [164] A. F. Hassan et H. Elhadidy, Production of activated carbons from waste carpets and its application in methylene blue adsorption: Kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, 2017, [doi: 10.1016/j.jece.2017.01.003](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.01.003).
- [165] Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, et al., Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments*, vol. 77, 2008, [doi: 10.1016/j.dyepig.2007.03.001](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.03.001).
- [166] Y. Hu *et al.*, Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions, *Chemical Engineering Journal*, vol. 228, 2013, [doi: 10.1016/j.cej.2013.04.116](https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.116).
- [167] Sumanjit, S. Rani, et R. K. Mahajan, Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters for adsorptive removal of dye Basic Blue 9 by ground nut shells and Eichhornia, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, 2016, [doi: 10.1016/j.arabjc.2012.03.013](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.03.013).
- [168] X.-F. Tan *et al.*, Role of biochar surface characteristics in the adsorption of aromatic compounds: Pore structure and functional groups, *Chinese Chemical Letters*, vol. 32, 2021, [doi: 10.1016/j.cclet.2021.04.059](https://doi.org/10.1016/j.cclet.2021.04.059).
- [169] X. Tan, S. Zhu, P. L. Show, H. Qi, et S.-H. Ho, Sorption of ionized dyes on high-salinity microalgal residue derived biochar: Electron acceptor-donor and metal-organic bridging mechanisms, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 393, 2020, [doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122435](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122435).
- [170] H. N. Tran, Y.-F. Wang, S.-J. You, et H.-P. Chao, Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π - π interactions, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 107, 2017, [doi: 10.1016/j.psep.2017.02.010](https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.02.010).
- [171] H. N. Tran, S.-J. You, et H.-P. Chao, Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method, *Journal of Environmental Management*, vol. 188, 2017, [doi: 10.1016/j.jenvman.2016.12.003](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.003).
- [172] Ö. Aktaş et F. Çeçen, Addition of activated carbon to batch activated sludge reactors in the treatment of landfill leachate and domestic wastewater, *J of Chemical Tech & Biotech*, vol. 76, 2001, [doi: 10.1002/jctb.450](https://doi.org/10.1002/jctb.450).
- [173] R. Mera-Adasme, D. Moraga, et al., Mapping the solute-solvent interactions for the interpretation of the three types of solvatochromism exhibited by phenolate-based dyes, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 359, 2022, [doi: 10.1016/j.molliq.2022.119302](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119302).

- [174] T. Sinha, S. Sahoo, R. Dubey, et al., an overvie on interaaction of solvents with different dyes through photo physical studies, *International Journal of Research In Science & Engineering* 2018.