Etude expérimentale de l'adsorption du bleu 16 et du méthyle rouge sur du charbon issu de la coque de la cabosse de cacao

David Léonce Kouadio, Moussa Diarra, Adjoavi Colette Djassou, Brou Dibi, Bini Kouamé Dongui, Kone Mamadou, Karim Sory Traore

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2022), 051 : 17 - 30 27^{ème}Année, 2022



ISSN 0796-6687 Code Chemical Abstracts : JSOCF2 Cote INIST (CNRS France) : <27680> Site Web: <u>http://www.soachim.org</u>

Etude expérimentale de l'adsorption du bleu 16 et du méthyle rouge sur du charbon issu de la coque de la cabosse de cacao

David Léonce Kouadio^{1*}, Moussa Diarra¹, Adjoavi Colette Djassou², Brou Dibi¹, Bini Kouamé Dongui¹, Kone Mamadou³, Karim Sory Traore³

1. Université Jean Lorougnon GUEDE, Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnementale, Côte d'Ivoire, BP : 150 Daloa, +2253232787583

- 2. Laboratoire des Procédés Industriels, de Synthèses, de l'Environnement et des Energies Nouvelles (LAPISEN) Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny, Côte d'Ivoire, BP 1093 Yamoussoukro, +22530646666
 - 3. Université Nangui ABROGOUA, Laboratoire des Sciences de l'Environnement, Côte d'Ivoire, 01 BP 801 Abidjan 01, +22520304200

(Reçu le 06/01/2021 – Accepté après corrections le 04/02/2022)

Résumé : Ce travail porte sur l'analyse des paramètres physiques, chimiques et sur la capacité d'adsorption des charbons actifs issus de coques de cabosses de cacao. Ces coques ont été broyées par un broyeur Retsch SK100 et tamisées par un tamis de type Retsch. Seulement les particules de diamètre compris entre 0,5 et 1mm ont été retenues. La pyrolyse a été réalisée à 450°C dans un four à moufle de type Nabatherm 30-3000°C. Les coques ont été auparavant imprégnées dans de l'acide orthophosphorique de concentration variant de 5 à 25%. Les résultats indiquent des rendements de pyrolyse inférieurs à 50% pour tous les charbons. Les taux de cendre varient de 19,4% à 3,2%. Ces charbons actifs ont une bonne porosité avec des valeurs maximales d'indice d'iode et de bleu de méthylène respectivement de 1472,09mg/g et 606,55mg/g. Ces caractéristiques ont conduit au choix des charbons CA10 et 20 pour les tests d'adsorptions avec les colorants Bleu 16 et rouge de méthyle. Le temps d'équilibre obtenus lors de l'adsorption des deux colorants sur les deux types de charbons actifs est de 60 min. La cinétique d'adsorption de deux colorants obéit au modèle pseudo deuxième ordre avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,9.

Mots clés : cinétique, modélisation, dépollution, adsorption, charbon actif, cabosse de cacao

Experimental study of the adsorption of blue 16 and methyl red on coal from the shell of the cocoa pod

Abstract: This work is concerned with the analysis of physical and chemical parameters and the adsorption capacity of activated coals from cocoa pod shells. These shells were crushed by a Retsch SK100 mill and sieved by a Retsch type sieve. Only particles with a diameter of between 0.5 and 1mm were retained. Pyrolysis was carried out at 450°C in a muffle furnace of the Nabatherm 30-3000°C type. The shells were previously impregnated with orthophosphoric acid in concentrations ranging from 5 to 25%. The results indicate pyrolysis yields of less than 50% for all coals. The ash content varies from 19.4% to 3.2%. These activated coals have good porosity with maximum iodine and methylene blue index values of 1472.09mg/g and 606.55mg/g respectively. These characteristics led to the choice of CA10 and 20 coals for adsorption tests with the Blue 16 and methyl red dyes. The equilibrium time obtained during the adsorption of the two dyes on the two types of activated carbons is 60 min. The adsorption kinetics of two dyes follow the pseudo second order model with correlation coefficients greater than 0.9.

Key words: kinetics, modelling, depollution, adsorption, activated carbon, cocoa pod.

^{*} Auteur correspondant : David Léonce KOUADIO : <u>kouadiodavid@ujlg.edu.ci/</u> 22548666502

1. Introduction

La pollution chimique due aux rejets d'eaux usées des industries est une cause notable de dégradation de l'environnement qui affecte à la fois l'écologie et la santé humaine ^[1]. D'ailleurs, le rejet de colorants dans l'écosystème est l'une des sources de pollution esthétique et d'eutrophisation des eaux de surface [2]. Malheureusement, ces colorants sont des matières premières impératives pour la plupart des grandes industries telles que le textile, le cuir, le bronzage, la peinture, etc. Et, les colorants synthétiques chimiquement et thermiquement stables sont le premier choix des industriels du textile en raison de leurs résultats efficaces à long terme ^[1]. Ainsi, la production de colorants et de pigments par les industries et de nombreux autres établissements qui utilisent des substances colorées augmente à l'échelle mondiale^[2]. Ces colorants sont classés en fonction de leurs origines, leur cible et leur structure chimique. Du point de vue chimique, nous avons plusieurs classes de colorants, dont les colorants Azoïques. Environ 50% des colorants commerciaux sont des composés mono, di, tri, voire poly-azoïques. Différents cycles aromatiques, hétérocycles et autres fonctions portées par la ou les fonctions azo donnent naissance à d'innombrables produits. Des complexes azoïques sont formés entre le cuivre, le chrome ou le [3] cobalt et des colorants azoïques Malheureusement, les colorants azoïques sont reconnus comme étant des colorants toxiques. Ces colorants sont à l'origine du taux élevé de cancers de la vessie ^[4]. Ainsi, en raison de leur toxicité, certains de ces colorants ont été retirés du marché, parmi lesquels l'azobenzène, l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme^[4].

Afin de traiter les eaux usées chargées de colorants, les procédés de coagulation-floculation, oxydation, adsorption, et de filtration membranaire ont largement été étudiés [5-6]. A l'échelle industrielle, on utilise le couplage physicochimie-biodégradation pour éliminer la pollution due aux colorants. D'autres traitements physico-chimiques tels que l'électrocoagulation, l'ozonation et l'osmose inverse sont actuellement utilisés ^[5]. Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, du fonctionnement et du coût financier. L'élimination de colorants en solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de plusieurs travaux ^[7-9]. Les travaux sur l'élimination de ces polluants émergents par des charbons actifs issus des déchets agricoles ont donné des taux d'abattement intéressants. Ainsi, ces précurseurs provenant de l'agriculture constituent des matériaux alternatifs, à la fois économiques et moins polluants, pour la production de charbons dans les pays agricoles ^[7]. C'est dans ce contexte que s'inscrivent nos travaux. En effet, dans cette étude, l'on utilisera la coque de cabosse de cacao pour la production de charbon. Ces résidus issus du cacao sont estimés à environ 13 à 15 millions de tonnes. Ce matériau serait donc essentiel dans la politique contre la pollution de l'environnement en Côte d'Ivoire.

L'approche employée a consisté à identifier le meilleur charbon activé au regard de certains paramètres en procédant à la variation de la concentration de l'agent activant. Puis, des tests d'adsorption ont été réalisés sur les charbons choisis en vue d'étudier les cinétiques d'élimination de deux colorants en milieu aqueux.

2. Matériel et Méthodes

2.1. Présentation du matériel de laboratoire et biologique

Le matériel regroupe les verreries de laboratoire, les produits chimiques, les appareils et le rejet agricole. La verrerie est constituée essentiellement de : Béchers, erlenmeyer, burette graduée, fiole jaugée, pissette, pipette, tamis, creuset, etc. Les réactifs utilisés sont : Acide ortho phosphorique (H_3PO_4) de pureté 85%, Soude (NaOH) de pureté 98% et de masse molaire 40g/mol, Iodure de potassium (KI) de pureté 99% et de masse molaire 166,01g/mol, Diode (I₂) de pureté 99,8%, densité 4.83 et de masse molaire 253,81g/mol, Thiosulfate de sodium (Na₂S₂O₃) de pureté 99% et de masse molaire 248,18g/mol, Bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_{3}S$) de pureté 82% et masse molaire 318,85g/mol, Acide chloridrique (HCl) de pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire 36,5g/mol, Bleu 16 (C₂₀H₁₃N₂NaO₅S) de pureté 100% et de masse molaire 416,38g/mol, Rouge méthyl (C₁₅H₁₅N₃O₂) de pureté 100% et de masse molaire 269.31g/mol. La biomasse utilisée pour la préparation des charbons est essentiellement constituée de coque de cabosse de cacao de type Forastéro.

Les colorants bleu 16 et méthyle rouge sont des colorants de la famille des colorants azoïques ^[10].

2.2. Méthodes

2.2.1. Méthode de collecte, de prétraitement et de préparation des charbons

Les coques de cabosses de cacao ont été collectées dans une plantation de cacao de type *Forastéro*. Ces coques ont été déshydratées pendant 6 jours à 18°C et à l'étuve à 60°C pendant 1 jour.

J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2022) 051; 17 - 30

Nom usuel	Colorant bleu 16 (C.B16)	Colorant méthyle rouge
Structure chimique		H ₃ C _N CH ₃
Formule chimique	$C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$	$C_{15}H_{15}N_3O_2$
Masse molaire	416,38 g/mol	269,31 g/mol
Solubilité dans l'eau	20 g/L	0,1 g/L
Longueur d'onde max	589 nm	523-526 nm
Ph	9,4	4,4-6,0

Tableau I : Caractéristiques	du bleu	16 et du	méthyle rouge
------------------------------	---------	----------	---------------

A la sortie de l'étuve les coques de cabosses ont été concassées de façon manuelle et broyées à l'aide d'un broyeur à couteau. Les broyats obtenus sont tamisés pour ne retenir que ceux de la taille comprise entre 0,5mm et 1mm.

La méthode utilisée est l'activation chimique par l'acide orthophosphorique (H₃PO₄) selon la méthode décrite par Gueye (2015)^[11]. Elle se déroule en deux étapes qui sont l'imprégnation et la carbonisation.

2.2.1.1. L'imprégnation

Dans un bécher de 250mL, on introduit 10g de coques de cabosse broyées et 100mL de solution d'acide à 5%, 10%, 15%, 20% et 25%. Le mélange est agité pendant 24h sur agitateur magnétique à la température ambiante. A la fin de l'agitation, les imprégnâts sont filtrés, puis séchés à l'étuve pendant 24h à 105°C. A la sortie de l'étuve ils sont refroidis dans un dessiccateur pendant 15min avant la carbonisation.

2.2.1.2. La carbonisation

Les imprégnâts obtenus sont introduits dans un four à moufle programmable à haute température de type Nabertherm. La température finale retenue est la température optimale de préparation de charbon brut avec un palier isotherme de 3h. A la fin de la carbonisation, les carbonisâts sont refroidis dans un dessiccateur pendant 30min. Ils sont ensuite lavés abondement à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH soit compris entre 6,5 et 7 puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 24h. Les charbons obtenus sont conditionnés dans des bocaux en verre jusqu'à leur caractérisation. **2.2.2.** Méthode de caractérisation des charbons Les charbons ont été caractérisés en termes de rendement, de taux de cendres, d'indice d'iode, d'indice de bleu de méthylène, de surface spécifique et de fonction de surface.

2.2.3.1. Rendement

Le rendement traduit la perte de masse de la biomasse pendant la carbonisation. La masse (en gramme) des charbons obtenus a été déterminée et le rendement de la préparation a été déterminé selon la formule suivante :

$$rendement(\%) = \frac{masse_{charbon}}{masse_{biomasse}} \times 100$$
 (1)

2.2.3.2. Taux de cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inutilisable présente dans le charbon. Le taux de cendre a été déterminé par la méthode décrite par Ahmed et Dhedan (2012) ^[12]. Un échantillon de 0,5g de charbon est placé dans un creuset. Ce creuset est introduit dans un four à moufle réglé à 650°C pendant 2h. A la sortie du four, le creuset est refroidi à température ambiante. On pèse à nouveau le creuset. Le taux de cendre est déterminé comme suit :

$$C(\%) = \frac{(m_3 - m_2)}{m_1} \times 100$$
 où (2)

m₁ : la masse de charbon utilisée en (g)

 m_2 : la masse du creuset vide avant carbonisation en (g)

 m_3 : la masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

2.2.3.3. Indice d'iode

Le test d'indice d'iode a pour but de déterminer la capacité du charbon à adsorber les petites molécules. Il caractérise les micropores accessibles aux petites particules. Ce test a été réalisé suivant la norme AWWA B 600-78 tirée des travaux de Maazou et al. ^[13]. Dans un bécher de 100 mL, on introduit 0,05 g de charbon. On ajoute à la pipette 20 mL de la solution d'iode à 0,1N et le mélange est agité pendant 5 min avant d'être filtré. Un volume de 10 mL du filtrat est prélevé et mis dans un erlenmeyer. A partir de la burette, une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1N est ajouté dans l'erlenmeyer contenant le filtrat jusqu'à la décoloration totale de la solution. On utilise l'empois d'amidon comme indicateur coloré. L'indice d'iode est donné par la formule suivante :

Indice d'iode(mg/g) =
$$\frac{\frac{(C_o - \frac{C_{thio}V_{thio}}{2V_{I2}})M_{I2}V_{ads}}{m_c}}{(3)}$$

Avec

 C_o : Concentration initiale de la solution d'iode (mol/l)

 C_{thio} : Concentration de la solution de thiosulfate de sodium (mol/l)

 V_{thio} : Volume de thiosulfate versé à l'équivalence (ml)

 V_{I2} : Volume d'iode dosé (ml) M_{I2} : Masse molaire d'iode (g/mol) V_{ads} : Volume d'adsorption (ml) m_c : Masse de charbon (g)

2.2.3.3.1. Préparation de la solution de thiosulfate de sodium (0,1N)

On introduit 25,068 g de thiosulfate de sodium dans une fiole de 1 L. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve puis on complète jusqu'au trait de jauge.

2.2.3.3.2. Préparation de la solution d'iode (0,1N)

La solution d'iode a été préparée selon la méthode décrite par Barani *et al.* ^[14]. On pèse 12,700 g d'iode et 19,100 g d'iodure de potassium puis on les mélange dans un bécher de 500 mL. On ajoute un peu d'eau distillée et on agite pendant 4h afin de dissoudre tous les cristaux d'iode. Après agitation on transfère le mélange dans une fiole jaugée de 1L, puis on remplit jusqu'au trait de jauge. Enfin, on met la solution dans une bouteille ambrée.

2.2.3.4. Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (mg/g) est un indicateur de la capacité du charbon à adsorber les moyennes et grandes molécules organiques. Il caractérise les mésopores du charbon. Pour la détermination de cet indice on a utilisé la méthode du Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC, 1989) tirée des travaux de Mamane *et al.*^[15]. Dans un erlenmeyer de 250 mL, 0,1 g de charbon et 100 mL de solution de bleu de méthylène à 1,944.10⁻⁵ M sont introduits. Le mélange est agité pendant 20 min puis filtré. La concentration résiduelle en bleu de méthylène est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 620 nm. Ainsi, l'indice de bleu de méthylène est donné par la relation suivante :

$$IBM (mg/g) = \frac{VM \times (C_i - C_r)}{m_c}$$
(4)

Avec

V : Volume de la solution de bleu de méthylène en (ml)

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

 C_i : Concentration initiale de bleu de méthylène en (mol/l)

 C_r : Concentration résiduelle de bleu de méthylène en (mol/l)

 m_c : Masse de charbon (g).

2.2.3.5. Surface spécifique

La surface spécifique a été déterminée par la méthode d'adsorption de bleu de méthylène décrite par Kra *et al.* ^[16]. 100 mL de solution de bleu de méthylène à 6,25.10⁻⁶M sont mis en contact avec 0,1g de charbon. La suspension est agitée pendant 60 min à 10 min d'intervalle. Les concentrations résiduelles ont été déterminées par dosage spectrophotométrique à 665 nm. La détermination de la capacité maximale d'adsorption se fait par l'application du modèle de Langmuir aux isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur les charbons. L'équation de Langmuir est définie comme suit :

$$Q_e = Q_m * \frac{k_L * C_e}{1 + k_L * C_e}.$$
(5)
Sous la forme linéaire elle devient :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{k_L * Q_m} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$$
(6)

Avec

 Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) k_L : Constante de Langmuir (L/mg) Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g) C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L). La représentation graphique de $\frac{1}{Q_e} = f(\frac{1}{C_e})$ pour chaque charbon actif a permis de déterminer la courbe de tendance de la forme y = ax + b. Par identification avec l'équation de Langmuir linéaire on tire $\frac{1}{Q_m}$ =b. A partir de la capacité maximale d'adsorption Q_m , on détermine la surface spécifique par l'équation qui suit :

$$S_L = Q_m * N_A * S_{BM}$$
(7)
Avec

 S_L : Surface spécifique de Langmuir (m²/g)

 Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

 N_A : Nombre d'Avogadro (6,022.10²³mol⁻¹)

 S_{BM} : Surface occupée par une molécule de bleu de méthylène (175.10⁻²⁰m²).

2.2.3.6. Fonctions de surface

Le dosage des fonctions de surface a été effectué par la méthode de Boehm (1966) tirée des travaux de Khalfaoui et al. [17] qui correspond au titrage acidobasique. Les groupements basiques et les groupements acides sont dosés dans leur globalité. Une masse de 0,1 g de charbon est mis en contact avec 50 ml de chacune des solutions aqueuses de soude (NaOH), et d'acide chloridrique (HCl) à 0,01 M. Chaque solution est agitée pendant 24h afin de s'assurer qu'un maximum de groupement de surface de charbon a réagi. Par la suite, on procède à la filtration des différentes solutions. Puis, 10ml du filtrat de chacune des solutions a été dosé. La solution basique est dosée par l'acide chlorhydrique à 0,01 M et la solution acide par de la soude à 0,01 M. La fonction cherchée est donnée en milliéquivalent par gramme par la formule suivante :

$$n_{\acute{e}qr} = N_i V_i - N_f V_i \tag{8}$$

 $n_{éqr}$: Nombre d'équivalent gramme ayant réagi

 N_iV_i : Nombre d'équivalant gramme avant la réaction N_fV_i : Nombre d'équivalent gramme après la réaction.

2.2.3.6.1. Préparation de la solution d'acide chloridrique (0,1M)

On introduit 4,1mL de la solution commerciale d'acide chloridrique dans une fiole de 500 mL. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

2.2.3.6.2. Préparation de la solution de soude (0,1M)

On pèse 4,081 g de soude qu'on introduit dans une fiole de 1L. On ajoute un peu d'eau distillée ; puis on agite jusqu'à ce que les grains de soude se dissolvent totalement. Enfin, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

2.2.4. Méthode d'évaluation de la capacité d'adsorption des charbons : Cinétique et taux d'adsorption des colorants bleu 16 et méthyle rouge L'adsorption a été effectuée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps et le temps d'équilibre. 0,1g de charbon ont été mis en contact de 50 mL de solution de bleu 16 de concentration 6.10⁻⁴mol/L et de méthyle rouge de concentration 1,85.10⁻⁴mol/L. Le mélange est agité à des temps variant de 10 à 90 min à 10min d'intervalle. La quantité de colorant adsorbée pendant le temps des expériences est donné par la relation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_i - C_r) \times V}{\mathrm{m}} \tag{9}$$

Avec

 Q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg/g)

 C_i : Concentration initiale de colorant (mg/l)

 C_r : Concentration résiduelle de colorant à l'instant t (mg/l)

V : Volume de la solution de colorant (L)

m : Masse de charbon (g)

Les taux d'adsorption de colorant ont été déterminés par la formule suivante :

$$taux \ d'adsorption(\%) = \frac{(C_i - C_r) \times 100}{C_i}.$$
 (10)

2.2.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption 2.2.5.1. Modèle pseudo-premier ordre ^[18]

Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant. Avec ce modèle, l'adsorption est réversible.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \tag{11}$$

L'intégration de cette équation pour t allant de 0 à t et q_t de 0 à q_t donne :

$$ln(q_e - q_t) = lnq_e - K_1 t \tag{12}$$

Avec :

 q_e : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g) q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t (mg/g)^[1] K_1 : Constante de vitesse (min⁻¹) de l'équation pseudo premier ordre déterminée en traçant ln (qe - qt) en fonction du temps (t)^[1].

2.2.5.2. Modèle de pseudo-deuxième ordre

Selon Ho *et al.* ^[19], le modèle cinétique du pseudo second ordre est exprimé par la relation :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2.$$
(13)

L'intégration de cette équation pour t allant de 0 à t et q_t de 0 à q_t conduit à :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$
(14)

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la Constante de vitesse d'adsorption K_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹) et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg. g⁻¹) en traçant la droite :

 $t/q_t = f(t)$ ou : $1/q_e$ est la pente et $1/K_2q_e^2$ l'ordonnée à l'origine de cette droite. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre les molécules d'adsorbats et l'adsorbant ^[17].

2.2.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire est basé sur la solution de la deuxième loi de diffusion de Fick, qui est approximée pour des temps courts ^[20].

Le modèle de diffusion intraparticulaire est généralement appliqué aux données expérimentales sous une forme simplifiée ^[20]:

$$q_e = K_d * t^{1/2}$$
(15)
où

 K_d : Constante de vitesse de diffusion intra-particule (mg/g.min^{1/2}),

Les paramètres cinétiques de ce modèle de diffusion intra-particule sont obtenus en représentant la courbe $q_t = f(t^{\frac{1}{2}})$ doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intra-particule est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption. Lorsque la courbe $q_t = f(t^{\frac{1}{2}})$ ne passe pas par l'origine, la diffusion intra-particule n'est pas la seule vitesse limitant l'étape.

3 Résultats et Discussion

3.1. Caractérisation du charbon actif

Tous les charbons actifs ont été carbonisés à 450°C. Cinq échantillons de charbons ont été caractérisés. Les charbons issus de biomasse imprégnée dans une solution d'acide concentrée à 5% (CA5), 10% (CA10), 15% (CA15), 20% (CA20) et à 25% (CA25).

3.1.1. Analyse immédiate : Rendement et taux de cendre

Les résultats des rendements et taux de cendre des charbons activés à différentes concentrations d'acide sont illustrés sur les figures 1 et 2.

Mamane *et al.* ^[15] et Gueye ^[11] ont également fait ce constat. Par exemple Mamane *et al.* ^[15], en travaillant sur du charbon actif à base de coques de noyaux de Zizyphus *Mauritiana*, ont noté un rendement massique croissant quel que soit la température de carbonisation en passant de 5% à 25% d'imprégnation à l'acide orthophosphorique. Cependant ces auteurs ont obtenu des valeurs de rendements massiques supérieures aux valeurs obtenues lors de cette étude.

Quant aux résultats obtenus à partir de la figure 2, ils montrent une diminution du taux de cendres avec l'augmentation du taux d'imprégnation. Cependant, on observe une légère augmentation en passant des taux d'imprégnation de 20% à 25%. Ce constat pourrait s'expliquer par le fait qu'à de forte concentration, l'acide orthophosphorique, retarderait l'élimination de certains métaux dont seraient riche la coque de cabosse de cacao. La plus grande valeur de taux de cendre obtenue (19,4%) est supérieure à la norme. En effet, selon Mayeko *et al.* ^[21], la valeur maximale tolérable de taux de cendre pour un charbon actif est de 15%. Il serait important de prendre en compte cette valeur, dans la mesure où le taux de cendre est un paramètre important qui affecte les performances du charbon ^[22]. Plus ce taux est bas meilleur est le charbon ^[23]. Avec une teneur en cendre de 3,2%, le charbon à CA20 serait le meilleur charbon actif parmi les cinq charbons activés produits. Et cette valeur est sensiblement égale à la valeur de taux de cendre du charbon commercial utilisé par Shrestha et al.^[24].



Figure 1 : Rendement des charbons actifs en fonction du taux d'imprégnation



Figure 2 : Taux de cendres des charbons actifs en fonction du taux d'imprégnation

Les résultats obtenus (Figure1) montrent que les rendements massiques croissent (9,54% à 28%) lorsque la concentration de l'acide orthophosphorique varie de 5% à 25% (figure 1). De nombreux scientifiques tels que

3.1.2. Etude de la porosité

La microporosité des charbons actifs a été évaluée par la détermination de leurs indices d'iode (figure 3). Les valeurs d'indice d'iode varient de 1040,621mg/g à 1472,098mg/g, lorsque les concentrations en acide passent

de 5% à 25%. Cette observation a été faite par plusieurs auteurs dont Maazou et al. [13], Mamane et al.^[15] et Gueye^[11]. Maazou et al.^[13] qui ont étudié l'effet de la concentration de l'acide orthophosphorique sur des charbons actifs préparés à partir de coque de noyau de Balanites Aegyptiaca ont obtenu des indices d'iode variant de 837,57 mg/g à 989,86 mg/g pour des concentrations en acide allant de 10% à 40%. Selon Maazou et al. [13], ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'acide orthophosphorique en tant qu'agent déshydratant retarderait, avec l'augmentation de sa concentration, la décomposition thermique. Par contre, certains groupes de chercheurs ont plutôt remarqué que l'augmentation de la concentration d'acide orthophosphorique entraine une diminution de l'indice d'iode ^[25-26]. Quant à Tchakala et al. ^[27], ils ont noté ces deux types d'évolution sur du charbon actif issu du même précurseur. Pour des concentrations d'acide orthophosphorique allant de 10% à 50%, ils ont observé une croissance de l'indice d'iode. Par contre, pour des concentrations d'acide orthophosphorique allant de 60% à 100%, ils ont noté une décroissance de l'indice d'iode [27]. Un phénomène qui pourrait s'expliquer par la destruction du réseau microporeux sans aucun élargissement des micropores ^[27]. Quel que soit le taux d'imprégnation on remarque que les valeurs d'indice d'iode sont toutes supérieures à 1000mg/g. De telles valeurs ont été obtenues par Petrov et al. ^[28]. En effet, ils ont obtenu un indice d'iode de 1720 mg/g pour des charbons actifs de grignon d'olive^[28]. Selon ces auteurs, de telles valeurs indiqueraient une structure de charbon à tendance microporeuse. Les charbons préparés auraient donc une structure microporeuse, malgré les valeurs assez faibles du rendement.

La capacité des charbons actifs à adsorber les molécules de taille moyenne et volumineuse a été évaluée par la détermination de leurs indices de bleu de méthylène (figure 4). Ainsi, les résultats de la figure 4 montrent que l'indice de bleu de méthylène augmente avec la concentration de l'agent activant de 5% à 15% puis diminue lorsque celle-ci passe de 20 à 25%. Ces résultats ne sont pas en accords avec ceux de certains auteurs ^{[13] [29]}. Maazou *et al.* ^[13] ont observé une augmentation de l'indice de bleu pour des concentrations en acide allant de 10% à 40% sur des charbons actifs de Balanites *Aegyptiaca*. Et, ces auteurs ont fait remarquer que les échantillons ayant développés les meilleurs indices d'iode sont ceux qui ont les meilleurs indices de bleu de méthylène. La réduction de l'indice de bleu de méthylène observé serait liée à la capacité oxydante très élevée de l'acide orthophosphorique ^[30]. Ainsi, au-delà de 15% une partie des mésopores formés serait détruite.

3.1.3. Surface spécifique

Les surfaces spécifiques obtenues sont constantes et égale à 621,45m²/g sauf pour le charbon CA25 où on observe une diminution de celles-ci. Les résultats obtenus sont différents de ceux obtenus par un certain nombre de chercheur ^[11] [31-32]. Lors de son étude sur les charbons actifs issus de noyaux d'abricots, Ladjal^[31] a observé une augmentation de la surface spécifique pour des taux d'imprégnation allant de 30% à 180%. D'ailleurs, plusieurs chercheurs ont fait remarquer que l'indice d'iode et la surface spécifique évoluent dans le même sens ^[29] ^[33-34]. Par exemple Asadullah *et al.* ^[33] en passant de 724 à 360 m²/g pour la surface spécifique, ils sont passé de 573 à 255 mg/g pour l'indice d'iode. A cet effet, Chekem^[35] fait observer qu'en règle générale, l'adsorbant avec l'indice d'iode le plus élevé présentera la surface spécifique la plus importante. Cependant, les surfaces spécifiques observées dans ce travail sont intéressantes si on les compare à celles des charbons actifs commerciaux utilisés par d'autres auteurs au cours de leur expérimentation. Nous pouvons citer Avom *et al.* $^{[36]}$: $\hat{S=159m^2/g}$. Les charbons préparés pourraient par conséquent être utilisés pour des applications dans l'adsorption de polluant.

Au regard des différents paramètres de caractérisation, surtout du taux de cendre, des cinq conditions de préparation du charbon actif, la condition optimale de préparation se trouve à la concentration d'imprégnation de 20% d'acide orthophosphorique.

3.2. Fonctions de surface et tests d'adsorption sur les charbons

Au regard de ce qui a été conclue en II.1 et II.2, les charbons CA20 et CA10 sera utilisé pour la suite de l'étude. A cet adsorbant, l'on ajoutera le charbon CA10 qui possède une valeur élevée de taux de cendre, mais un meilleur indice de bleu de méthylène que CA20 pour la suite de l'étude.

3.2.1. Fonction de surface des charbons CA10 et CA20

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.

Les résultats obtenus montrent que les deux types charbons actifs ont des fonctions acides. Ce constat

indique l'existence de plus de groupements oxygénés qui permettent une grande adsorption des colorants cationiques ^[17]. En effet, H₃PO₄ est un oxydant fort qui peut oxyder des atomes de carbone de surface et leur fait perdre des électrons pour être chargés positivement ^[37]. De plus, l'on remarque que les



Figure 3 : Indice d'iode des charbons actifs en fonction du taux d'imprégnation

charbons CA20 et CA10 ne contiennent aucun groupe basique. Des résultats similaires ont été obtenus par Ladjal (1013) ^[31] pour des charbons actifs issus de noyaux d'abricot et par Maazou *et al.* ^[13] pour des charbons actifs à basse de coque de noyau de Balanites *Aegyptiaca*. Pour ces auteurs, l'absence totale de fonction basique s'explique par le fait que le charbon actif élaboré n'a pas été mis en contact avec l'oxygène en dessous de 200°C ou audessus de 700°C. Il n'a pas suivi non plus un traitement avec l'hydrogène et il n'a pas été dégazé à la température ambiante car c'est à cette étape qu'on introduit les fonctions basiques.



Figure 4 : Indice de bleu de méthylène des charbons actifs en fonction du taux d'imprégnation



Figure 5 : Surfaces spécifiques des charbons actifs aux différents taux d'imprégnation

CHARBON	Fonctions acides (méq/g)	Fonctions basiques (méq/g)	Caractère
CA10	0,450	0	Acide
CA20	0,43	0	Acide

Tableau II : Fonctions de surface des charbons à différents états

3.2.2. Evaluation de la capacite d'adsorption des colorants bleu 16 et méthyle rouge par les charbons

Les figures 6 et 7 présentent la cinétique d'adsorption des colorants bleu 16 et méthyle rouge par les charbons CA20 et CA10

Les courbes d'adsorption des charbons actifs ont le même comportement (figure 6). Elles présentent une première phase d'adsorption rapide allant de 0 à 20min. cette phase est suivie d'une phase d'adsorption lente entre 20 à 60 minutes avant d'atteindre un plafonnement au-delà de 60 minutes de mise en contact de l'adsorbant et l'adsorbât. La première phase d'adsorption s'explique par l'occupation plus rapide et importante de nombreux sites actifs vacants et disponibles à la surface des charbons ^[38]. La deuxième phase traduit la diffusion des adsorbats vers les sites moins accessibles ralentissant la vitesse d'adsorption avant d'atteindre l'équilibre^[17]. Ainsi pour les deux charbons, l'équilibre est atteint au bout de 60 min avec des taux d'adsorption de 62,94% pour le charbon CA10 et 60,08% pour le charbon CA20. Aussi, constate-t-on que le charbon CA10, présentant un plus grand taux de cendre par rapport au charbon CA20, adsorbe mieux le bleu 16 que le charbon CA20. Par conséquent, la cinétique d'adsorption serait moins influencée par le taux de cendre que les autres caractéristiques physicochimiques, surtout 1a porosité voire la mésoporosité des charbons actifs^[7]. En effet, le charbon activé CA10 compte plus de mésopores que le charbon CA20, lesquels pores sont assez favorables à la diffusion des colorants qui sont des substances avec une grande masse molaire.

Les résultats (figure 7) montrent que le taux d'adsorption augmente rapidement les 20 premières minutes. Les équilibres entre les charbons actifs et le méthyle rouge s'établissent à 70 min pour le CA20, à 50 min pour le CA10 et à 60min pour le CA20. Les taux d'adsorption maximale atteint sont de 90,25% pour le CA20 et 90,29% pour le CA10. Ces résultats montrent que l'équilibre est atteint beaucoup plus rapidement avec les charbons CA10 qu'avec le charbon CA20.

L'on remarque que dans l'ensemble les taux d'adsorption du méthyle rouge, colorant acide sont supérieurs à ceux obtenus avec le bleu 16, colorant basique. Lesquels résultats ne certifient pas la règle générale qui voudrait que la capacité d'adsorption des colorants cationiques soit supérieure à celle des colorants anioniques sur le même adsorbant ^[37]. Étant donné que le groupe carboxyle est l'un des principaux groupes fonctionnels dans les déchets agricoles, il aura un effet sur la capacité d'adsorption

en fonction de la classe de colorant. Le groupe carboxyle porte une charge négative et constitue donc le groupe fonctionnel principal dans l'adsorption des colorants cationiques. D'autre part, il inhibera l'adsorption des colorants anioniques [39]. Par exemple, Namane et al. ^[40], en étudiant l'adsorption du colorant bleu acide anionique et du colorant jaune basique cationique sur le marc de café, ont observé une adsorption rapide et meilleure chez le colorant jaune basique que chez le colorant bleu acide. Par contre, Tseng et al. [41] confirment les résultats de cette étude avec ses travaux sur du charbon actif issu du bois de pin. Les auteurs ont obtenu une quantité maximale adsorbée de 11,76 mg/g et 5,6 mg/g respectivement pour le bleu acide anionique et le bleu de méthylène cationique ^[41]. Au regard des résultats obtenus, l'on peut dire que la cinétique d'adsorption pourrait être influencée par la structure des adsorbants mais aussi par la masse molaire des adsorbats. En effet certains chercheurs ont montré que plus la masse molaire est élevée plus le temps d'équilibre est long [42] (Tra Bi, 2017). Or, le méthyle rouge a une masse molaire environ deux fois plus petite que la masse molaire du bleu 16.

3.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption des colorants

Les représentations graphiques des équations du pseudo-premier ordre, du pseudo deuxième ordre et de la diffusion intra-particule de l'adsorption des colorants sont données respectivement par les figures 8, 9 et 10 pour l'adsorption du bleu 11 et 12, 28 et 13 pour l'adsorption du méthyle rouge.

L'analyse des résultats montrent que quel que soit le colorant, les coefficients de corrélation des représentations linéaires des équations du pseudodeuxième ordre sont supérieurs à ceux du pseudopremier ordre et de la diffusion. Ainsi, la rétention des colorant bleu 16 et méthyle rouge par les charbons actifs serait représentée par une cinétique du deuxième ordre. Lesquels résultats sont similaires à ceux obtenus par d'autres auteurs tels que Aboua et al. ^[7], Khalfaoui ^[17] et Mayeko et al. ^[21]. Ainsi, cela conforte les dits de Salleh *et al*.^[39], selon lesquels les données cinétiques d'adsorption de colorants cationiques et anioniques sur les déchets agricoles suivent généralement le modèle de pseudo-deuxième ordre. D'après les figures 10 et 13, l'on observe deux droites issues de la fonction $qt = f(t^{0,5})$. Aucune des droites ne passe par l'origine du graphique (figures 10 et 13). La diffusion des colorants dans les pores du charbon n'est donc pas le seul facteur limitant la cinétique d'adsorption.



Figure 6 : Cinétique d'adsorption du bleu 16



Figure 8 : Modèle du pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du bleu 16



Figure 10 : Modèle de la diffusion intra-particule de la cinétique d'adsorption du bleu 16



Figure 12 : Modèle du pseudo-deuxième ordre de la cinétique d'adsorption du méthyle rouge



Figure 7 : Cinétique d'adsorption du méthyle rouge



Figure 9 : Modèle du pseudo-deuxième ordre de la cinétique d'adsorption du bleu 16



Figure 11 : Modèle du pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du méthyle rouge



Figure 13 : Modèle de la diffusion intra-particule de la cinétique d'adsorption du

J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2022) 051; 17 - 30

Modéle	Pseudo-premier ordre				
Paramètres	$K_1(\min^{-1})$	q_{a} (ant) $(m\sigma/\sigma)$	$(m\sigma/\sigma)$	R ²	
cinétiques		q e (cai) (111 <u>6</u> / <u>6</u>)	qe (exp) (IIIg/g/	K	
Charbons					
Charbons					
CA20	0,0665	68,80	75	0,8258	
CA10	0,0565	57,38	78,6	0,8396	
Modèle	Pseudo-deuxième ordre				
			1		
Paramètres	$K_2(g/mg.min)$	$q_{e(cal)}$ (mg/g)	$q_{e(exp)}$ (mg/g)	R ²	
cinétiques					
Charbons					
CA20	0,00142	86,21	75	0,9887	
CA10	0,00079	89,28	78,6	0,9956	
Modèle	Diffusion intra-particule				
Paramètres	K_d (mg/g.min ^{1/2})	$q_{e(cal)}$ (mg/g)	$q_{e(exp)}$ (mg/g)	R²	
Cinétiques					
1					
Charbons					
CA20	8,0748	76,66	75	0,9151	
CA10	7,5279	80,35	78,6	0,8473	

Tableau III	: Paramètres	de la	cinétique	d'adsorpt	tion du	bleu 16	5
-------------	--------------	-------	-----------	-----------	---------	---------	---

Tableau IV : Paramètres de la cinétique d'adsorption du méthyle rouge

Modèle	Pseudo-premier ordre			
Paramètres	$K_1(min^{-1})$	$q_{e(cal)}$ (mg/g)	$q_{e(exp)}$ (mg/g)	R ²
cinétiques				
Charbons				
CA20	0,0754	34,14	22,48	0,7587
CA10	0,0625	17,40	22,49	0,9416
Modèle	Pseudo-deuxième ordre			
Paramètres	$K_2(g/mg.min)$	$q_{e(cal)}$ (mg/g)	$q_{e(exp)}$ (mg/g)	R ²
cinétiques				
Charbons				
CA20	0,0038	27,10	22,48	0,9892
CA10	0,0025	25,19	22,49	0,993
Modèle	Diffusion intra-particule			
Paramètres	K_d (mg/g.min ^{1/2})	$q_{e(cal)}$ (mg/g)	$q_{e(exp)}$ (mg/g)	R ²
cinétiques				
Charbons				
CA20	2,3787	22,41	22,48	0,9418
CA10	2,3212	20,40	22,49	0,8567

Les différents paramètres des représentations graphiques des équations de pseudo-premier, du pseudo-deuxième ordre et de la diffusion intraparticule sont résumés dans les tableaux III et IV.

En effet, selon Ouakouak et Youcef (2016) ^[43], lorsque la diffusion intra-particulaire est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption, la courbe qt en fonction de $t^{0.5}$ passes par l'origine. La double linéarité observée insinue l'existence de deux étapes : le transfert rapide des colorants à partir de la solution et à travers le film liquide jusqu'à la surface du charbon brut et la diffusion lente des colorants dans les pores du charbon brut, caractérisant la diffusion

intra-particulaire au cours du processus d'adsorption [43]

Selon Fayoud *et al.* ^[44], le colorant est d'abord adsorbé par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption soit très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, la molécule de colorant diffuse dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant. Lorsque les molécules de colorant diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion.

4. Conclusion

Cette étude qui s'inscrit à la fois dans de la dépollution environnementale et la valorisation des déchets agricoles a pour objectif d'évaluer les performances d'adsorption de charbons actifs préparés à partir de coques de cabosse de cacao. L'étude a été réalisée suivant trois articulations :

- La première étape a consisté à déterminer la température de carbonisation optimale.
- La deuxième étape a consisté à déterminer la concentration optimale d'imprégnation.
- Dans la troisième étape, des tests d'adsorption ont été réalisés sur des charbons en vue d'étudier leur capacité d'élimination des colorants bleu 16 et méthyle rouge dans le milieu aqueux.

A la lumière des résultats, il apparait que :

La concentration optimale d'imprégnation est 20% d'acide orthophosphorique. A cette concentration, le charbon actif présente un taux de cendre de 3,2%, un rendement de 25,75%, des indices d'iode et de bleu de méthylène s'élevant respectivement à 1446,71mg/g et à 592,84mg/g, et une surface spécifique de 621,45m²/g. L'imprégnation à l'H₃PO₄ participe à l'amélioration des différents paramètres physico-chimiques intervenant dans le phénomène

d'adsorption des charbons actifs. Le dosage des fonctions de surface a révélé que les charbons bruts et actifs ont une surface majoritairement acide. Le charbon actif ayant le meilleur taux de cendre ne possède pas le meilleur taux d'élimination des colorants. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques d'adsorption des colorants anioniques et cationiques par les charbons actifs sont contrôlées par le modèle Pseudo deuxième Ordre.

5. Reference Bibliographique

[1] Kandisa RV, Narayana SKV, Gopinadh R, Veerabhadramravi K. Kinetic studies on adsorption of methylene blue using natural low-cost adsorbent, *Jr. of Industrial Pollution Control* (2018) *34*(2), 2054-2058.

[2] Asiagwu AK, Emoyan OO, Ojebah CK. Removal of Tartrazine Yellow Dye From Aqueous Solution using Groundnut Shell as Biomass: Kinetic Approach, International Journal of Engineering Research & Technology (2018) 7(5), 404-411.

[3] Senouci-Bereksi SZ. Essais de valorisation d'un déchet cellulosique : tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques, Doctorat en Sciences, Université Abou-Bekr Belkaïd – Tlemcen 2017, Tunisie.

[4] IARC (International Agency for research on cancer). Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human «Some industrial chemicals and dyestuffs» 1982, France.

[5] Rangabhashiyam S, Anu N, Selvaraju N. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environnement Chemical Enginering* (2013) 1(4), 629-641.

[6] Benaissa A. Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Master en chimie, Université Abou Bakr Balkaid, 2012, Algérie.

[7] Aboua KN, Soro DB, Diarra M, Dibi K, N'Guette KR, Traoré SK. Etude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux : influence de la concentration et de l'agent chimique d'activation. *Afrique science* (2018) 14(6), 322-331.

[8] Kouadio DL, Diarra M, Tra Bi DT, Akesse DVP, Soro BD, Aboua KN, Méite L, Mamadou K, Dembéle A, Traoré KS. Adsorption du colorant textile Jaune 11 sur du charbon actif issu de la coque d'arachide. *International Journal of Innovation and Applied Studies* (2019) Vol. 26 (4), 1280-1292.

[9] Aarfane A, Tahiri S, Salhi A, El Kadiri Boutchich G, Siniti M, Bensitel M, Sabour B, El Krati M. Adsorption of methylene blue and Red195 dyes in aqueous medium by palm bark and sugarcane bagasse: kinetic and thermodynamic study. J. Mater. Environ. Sci. (2015) 6 (10), 2944-2957.

[10] Trabelsi H. Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse. Thèse de doctorat en chimie, université de Monastir 2014, Tunisie.

[11] Gueye M. Développement de charbon actif à partir de biomasse lignocellulosique pour des applications dans le traitement de l'eau. Thèse de doctorat en sciences et technologies de l'eau, de l'énergie et de l'environnement, option : énergie, Institut internationale de l'ingénierie de l'eau et de l'environnement 2015, Burkina Faso.

[12] Ahmed MJ, Dhedan SK. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on

agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria* (2012) 317, 9-14.

[13] Maazou DB, Hilma HI, Malam MM, Adamou Z, Natateri I. Elimination du chrome par du charbon actif

élaboré et caractérisé à partir de la coque de noyau de Balanite Aegyptiaca. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* (2017) 11(6), 3050-3065.

[14] Barani D. Préparation d'un charbon actif à partir d'un bitume routier issu du raffinage du pétrole par activation acide. Mémoire de magister en génie des procédés, université Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi 2011, Algérie.

[15] Mamane OS, Zanguina A, Daou I, Natadou I. Préparation et caractérisation de charbon actif à base de coques de noyaux de balanites Egyptiaca et de Zizyphus Mauritiana. *Journal de la société ouest-africaine de chimie* (2016) 41, 59-67.

[16] Kra D., Kouadio N., Atheba G., Coulibaly B., Allou N., Gbassi K., Trokourey A. Modelling the adsorbent properties of activated coals from two varieties of Acacia (auriculiformis and mangium), *International Journal of Innovation and Scientific Research* (2015) **13**, 542-553.

[17] Khalfaoui A. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane. Thèse de doctorat en génie des procédés, université Mentouri, Constantine 2012, Algérie.

[18] Akkouche S, Amouchas K. Etude comparative de cinétique d'adsorption de BM sur le charbon actif entre lit fluidisé et un réacteur batch. Mémoire de master en génie des procédés, université A. MIRA-Bejaïa 2017, Algerie.

[19] Ho Y.S., NgJ Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents, *Methods* (2000) **29**, 189-232

[20] Obradovic B. Guidelines for general adsorption kinetics modeling, *Hemijska Industrija* (2020) 74, 65-70.
[21] Mayeko KA, Vesitulata PN, Phanzu JN, Muanda DM, Lopaka IB, Mulangala MJ. Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu couteux à base de bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide

phosphorique. International Journal of Biological and Chemical Sciences (2012) 6(3), 1337-1359.

[22] Touati A. Préparation d'un charbon actif par pyrolyse de la biomasse : cas du noyau du fruit du néflier. Mémoire de magister en génie des procédés, université Larbi Ben M'Hidi Oum El Boughi 2010, Algérie.

[23] Thomas M, Patel S, Patel VA, Patel JV. A comparative study on the efficiency of KOH and H_3PO_4 impregnated jackfruit leaf based carbon as adsorbent for removal of Cr (VI) from its aqueous solution. *International Journal of Engineering and Technology* (2017) 45(4), 176-1821.

[24] Shrestha R, Yadav A, Pokharel B, Pradhananga R. Preparation and characterization of activated carbon from lapsi seed stone by chemical activation with phosphoric acid. *Research journal of chemical sciences* (2012) 2(10), 80-86.

[25] Girgis BS, El-Hendawy A-NA. Porosity development in activated carbon obtained from date pits under Chemical activation with phosphoric acid. *micropor*, *mesopor mater* (2002) 52, 105-117.

[26] Wang J, Wu F.A, Wang M, Qui N, Liang Y, Jiang X. Preparation of activated carbon from a renewable agricultural residue of pruning mulberry shoot. *African Journal of Biotechnology* (2010) 19(9), 2762-2767.

[27] Tchakala I, Moctar BL, Djaneye-Boundjou G, Doni KS, Nambo P. Optimisation du procédé de préparation Des charbons actifs par voie chimique à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* (2012) 6(1), 461-478.

[28] Petrov N, Budinova T, Razvigorova M, Parra J, Galiatsatou P. Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents. *Biomass and Bioenergy* (2008) 32, 1303-1310.

[29] Balogoun CK, Bawa LM, Osseni S, Aina M. Préparation des charbons actifs par voie chimique à l'acide phosphorique à base de coque de noix de coco. *International Journal of Biological and Chemical sciences* (2015) 9(1), 563-580.

[30] Gratuito MKB, Panyathanmaporn T, Dutta A.Production of activated carbon from coconut shell: optimization using response surface methodology. *Bioresour Technology* (2008) 99, 4887-4895.

[31] Ladjal N. Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques. Thèse de doctorat en chimie organique, université de M'Sila 2013, Algérie.

[32] Chauvin TE. Préparation de charbon actif à partir de coque de noix de palmier à huile pour la récupération d'or et le traitement d'effluents cyanurés. Thèse de doctorat en science agronomique et ingénierie biologique, université catholique de Louvain 2015, Belgique.

[33] Asadullah M, Rahman MA, Motin MA, Sultan MB. Adsorption studies on activated carbon derived from steam activation of jute stick char. *Indian Society for Science and Technology* (2007) 23(1), 73-80.

[34] Newcombe G, Morisson C, Hepplewhite C. Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon I. caracterisation of the system and NOM adsorption. *Carbon* (2002) 40, 2135-2146.

[35] Chekem T.C. Elaboration de matériaux composites bifonctionnels charbon actif- T_iO_2 à partir des ressources végétales tropicales pour des applications de traitement de l'eau par voie solaire, université de Perginan via Domitia 2017, France.

[36] Avom J, Ketcha MJ, Matip MRL, Germain P. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology* (2001) 2(2), 1-7.

[37] Faouzia B. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de

l'agriculture. Mémoire de magister en génie chimique, université Ferhat Abbas 2014, Algérie.

[38] Dincer AR, Guner Y, Karakaya N. Coal-based batton ash waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution. *Colloid and interface science* (2006) 293, 303-311.

[39] Salleh MA, Mahamoud DK, Karim WA, Idris A. Cationic, anionic dye adsorption by agricultural solid

waste. *Comprehensive review desalination* (2011) 280, 1-13.

[40] Namane A, Mekarzia A, Benrachedi K, Hellal A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffe grounds by chemical activation with ZnCl₂ and H₃PO₄. *Journal of hazardous materials* (2005) 119, 189-194.

[41] Tseng R-L, Wu F-C, Juang R-S. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based

activated carbons. Carbon (2003) 41, 487-495.

[42] Tra Bi TD. Adsorption sur du charbon actif issu de coque d'arachide de deux colorants textiles : jaune 11 et bleu 16. Mémoire de master en chimie de l'environnement, université Jean Lorougnon Guédé 2017, Côte d'Ivoire.

[43] Ouakouak A.K., Youcef L. Phosphates removal byactivated carbon, *Sensor Letters Journal*, (2016) 14, 600-605.

[44] Fayoud N., Alami Younssi S., Tahiri S., Albizane A. Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes (in French), *Journal of Materials and Environmental Science* (2015) 6, 3295-3306.