

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA

جامعة باجي مختار عنابة



FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Laboratoire d'Etude et de Recherche des Etats Condensés

(LEREC)

THÈSE EN VUE DE L'OBTENTION D'UN DIPLÔME DE

DOCTORAT

Option : Physique Appliquée et Engineering

Thème

# Matériaux Nanostructurés pour des Applications Environnementales

Présentée par : Fatima ABBACI

Devant le jury :

Pr. Abdellah HAMEL	MCA	Président	Université B.M Annaba
Mme. Assia NAIT MERZOUG	Professeur	Encadrant	Université M.C.M Souk- Ahras
Mme Aicha HARAT	MCB	Co-encadrant	Université B.M Annaba
Pr. Fellah MAMOUN	Professeur	Examineur	Université A. L. Khenchela
Pr. Salim BOUARICHA	Professeur	Examineur	Université B.M Annaba

Année Universitaire 2023/2024

# *Mes sincères remerciements*

Le travail présenté dans cette thèse de doctorat a été réalisé au laboratoire LEREC, Université Badji Mokhtar Annaba dans le cadre d'une collaboration scientifique avec le Laboratoire CES à l'université de Namur en Belgique et l'Institut des Sciences des Matériaux, Université de Valence, Espagne.

Je souhaite tout d'abord, et comme il se doit, remercier ALLAH, le tout puissant, de m'avoir donné la santé, la volonté et la force pour suivre mes études.

Je tiens à témoigner mon respect et ma reconnaissance à ma directrice de thèse, "Professeur *Assia NAIT MERZOUG*, qui ma soutenu pendant ces longues années. Ses précieux conseils, ses connaissances scientifiques qu'elle m'a accordées m'ont permis de mener à bien ce travail. Une grande reconnaissance à elle pour sa patience, son soutien moral, ses encouragements permanents qu'elle m'a toujours témoignée pendant les moments les plus difficiles. Je la remercie pour m'avoir consacré de son temps malgré toutes ses responsabilités.

Je tiens à remercier Docteur *Aicha HARAT* qui a assurée la co-direction de ce travail pendant ces longues années.

Je tiens à remercier Docteur *Ouannasa GUELLATI*, pour m'avoir dirigé tous au long mon travail et qui m'a enrichi scientifiquement. Elle ma permis de découvrir le monde de la recherche et d'avancer largement dans mon travail.

Je tiens à remercier le Professeur *Mohamed GUERIOUNE* l'ancien directeur du Laboratoire LEREC. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui et toute l'équipe du laboratoire LEREC.

J'adresse mes remerciements au *Dr Abdellah HAMEL* Docteur à l'Université Badji Mokhtar, Annaba, qui a accepté de présider le jury.

Je remercie aussi Professeur *Fellah MAMOUN* (Professeur à l'Université Abbes Laghrour, Khenchela), et Professeur *Salim BOUARICHA* (Professeur à l'Université Badji Mokhtar, Annaba), pour m'avoir fait honneur et plaisir en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier encore Professeur *Zineb MEKHALIF*, directrice du laboratoire CES, qui m'a très bien accueilli dans son laboratoire, pour tout ses conseils et son soutien tout au long mon séjour, pour la collaboration fructueuse entre les deux universités dans le cadre du programme ERASMUS<sup>+</sup>.

Mes remerciements à Mr *Henrich Brunke* le coordinateur du programme ERASMUS+ pour leur soutien et l'aide au cours de mon séjour. Il m'est nécessaire alors de remercier les membres de l'équipe ERASMUS<sup>+</sup>.

Je tiens à remercier Docteur *Jamel EL HASKOURI*, de l'Université de Valence, Espagne, pour m'avoir aidé et faciliter le travail pendant la période de la pandémie et pour son aide.

J'aimerais remercier *Mr Corry CHARLIER* pour m'avoir transmis son savoir faire crucial en microscopie électronique à balayage et à transmission.

Je remercie aussi *Dr. Nikolay TUMANOV, Dr. Sebastien VIVEGNIS, Dr. Arvind Kumar Bhakta, Dr. Zineb AOUF* pour leurs aides.

Enfin, j'exprime mes immenses remerciements à ma famille, mes amies pour leurs soutient morale durant ces années d'étude. Je ne trouve pas les mots qui me permettent d'exprimer ma gratitude.

## *Dédicace*

*Je dédie ce manuscrit à ma mère,*

*À la mémoire de mon père,*

*À toutes mes sœurs et frères,*

*À mes nièces et mes neveux,*

*À mes amies et à tous ceux et celles qui me sont*

*chers,*

## Résumé

Les matériaux nanostructurés poreux à base du carbone sont définis comme des matériaux nanostructurés de surface, qui sont bien connus par leur surface spécifique élevée, leur texture de mésopore très développée et leurs fonctionnalités de surface. Un défi majeur dans la production de ces matériaux est d'utiliser des précurseurs peu coûteux, renouvelables et abondants comme matière première. Ce travail de thèse s'inscrit dans un contexte de la valorisation de la Biomasse végétale comme une ressource renouvelable afin de produire un matériau innovant. Ce matériau a été préparé par un processus thermochimique de l'épluchure de la pomme de terre en utilisant l'hydroxyde de potassium comme un agent d'activation.

Nous avons étudié l'influence de l'agent activant KOH et la température de l'activation sur les propriétés physicochimiques du matériau. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie Raman, la spectroscopie photo électronique X (XPS), la méthode BET pour la détermination de la surface spécifique et l'analyse élémentaire. Les résultats montrent que les facteurs de synthèse et la nature de la Biomasse impactent les propriétés du matériau.

En ce qui concerne la caractérisation texturale, les études ont montrées que la surface spécifique augmente en augmentant le rapport Bio/KOH, est varié de  $1.29 \text{ m}^2/\text{g}$  en absence de l'agent et à  $2394 \text{ m}^2/\text{g}$  avec un rapport de 1/4. Les résultats obtenus sont très encourageants et remarquables par rapport aux résultats d'autres travaux de recherche.

Afin de valider l'efficacité du matériau obtenu, une application pour l'élimination du colorant anionique (Azorubine) par BEPT-14 a été étudiée. Les résultats obtenus lors de l'étude du processus d'adsorption ont démontré que le matériau nanostructuré testé est très efficace pour l'élimination de colorants.

**Mots clés :** Nanostructure, Nanomatériau, Biochar, Biomasse, Matériau poreux, traitement d'eau, Adsorption.

## Abstract

Carbon-based porous nanostructures materials are defined as surface nanostructured materials, which are well known for their high specific surface area highly developed mesopore texture and surface functionalities.

A major challenge in the production of these materials is to use inexpensive, renewable and abundant precursors as raw materials. This thesis work was carried out in the context of valorizing plant biomass as a renewable resource in order to produce an innovative material. This material was prepared by a thermo-chemical process of potato peelings using potassium hydroxide as an activating agent.

We studied the influence of the activating agent KOH and the activation temperature on the physicochemical properties of the material. The materials obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), BET method for specific surface area determination and elemental analysis. The results show that synthesis factors and the nature of the biomass have an impact on material properties.

With regard to textural characterization, studies have shown that the specific surface area increases as the Bio/KOH ratio increases, ranging from 1.29 m<sup>2</sup>/g without agent to 2394m<sup>2</sup>/g in the presence of the agent.

In order to validate the effectiveness of the material obtained an application for the removal of anionic (Azorubin) dye by BEPT-14 was studied. The results obtained from the study of the adsorption process demonstrated that the nanostructured material tested is highly effective for dye removal.

**Key words:** Nanostructure, Nonmaterial, Biochar, Biomass, Porous materials, Wastewater treatment, Adsorption.

## الملخص

تُعرّف المواد النانو المسامية القائمة على الكربون على أنها مواد ذات بنية نانوية سطحية، وهي معروفة بمساحتها السطحية النوعية العالية ونسيجها المسامي المتوسط ووظائفها السطحية المتطورة للغاية. ويتمثل التحدي الرئيسي في إنتاج هذه المواد هو استخدام مواد غير مكلفة ومتجددة ومتواجدة بكثرة في الطبيعة كمواد خام. تهدف هذه الأطروحة إلى استخدام الكتلة الحيوية النباتية كمورد متجدد لإنتاج مادة مبتكرة. وقد تم تحضير هذه المادة من خلال عملية كيميائية حرارية باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم كعامل تنشيط.

درسنا تأثير عامل التنشيط KOH ودرجة حرارة التنشيط على الخواص الفيزيائية الكيميائية للمادة باستخدام هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH). تم توصيف المواد التي تم الحصول عليها عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD)، والفحص المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، والتحليل الطيفي لرامان، والتحليل الطيفي الضوئي بالأشعة السينية (XPS)، وطريقة BET لتحديد مساحة السطح المحددة إضافة للتحليل العنصري.

أظهرت النتائج أن عوامل التنشيط وطبيعة الكتلة الحيوية لها تأثير على خصائص المادة. وفي ما يتعلق بالخصائص التركيبية، أظهرت الدراسات أن مساحة السطح المحددة تزداد مع زيادة نسبة (Bio/KOH)، حيث تتراوح من  $1.29 \text{ m}^2/\text{g}$  في حالة عدم وجود العامل إلى  $2394 \text{ m}^2/\text{g}$  في حلة وجوده. النتائج التي تم الحصول عليها مشجعة للغاية ورائعة مقارنة بنتائج أعمال بحثية أخرى.

من أجل التحقق من فعالية المادة التي تم الحصول عليها، تمت دراسة تطبيق لإزالة الصبغة الأنثرونية (الأزوروبين) بواسطة BEPT-14. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أثناء دراسة عملية الامتزاز أن المادة النانوية التي تم اختبارها فعالة جدًا في إزالة الصبغة.

**الكلمات المفتاحية:** البنية النانوية، المواد النانوية، البيوشار(الكربون الحيوي)، الكتلة الحيوية، المواد المسامية، معالجة المياه، الامتزاز.

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Généralités sur les matériaux carbonés nanostructurés et amorphes</b>	
<b>I.1 Nanotechnologie et matériaux nanostructurés.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2 Classification des nanomatériaux. ....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.1 Les nano-objets.....</b>	<b>8</b>
<b>I.2.2 Les matériaux nanostructurés .....</b>	<b>9</b>
<b>I.3 Nanomatériaux à base de carbone .....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.1 Carbone cristallin.....</b>	<b>10</b>
<b>I.3.2 Carbone amorphe .....</b>	<b>16</b>
<b>I.4 Le Biochar activé .....</b>	<b>16</b>
<b>I.4.1 Biochar à partir d'une Biomasse végétale .....</b>	<b>17</b>
I.4.1.1 Composition cellulaire de la Biomasse végétale .....	17
<b>I.4.2 Présentation de la Biomasse étudiée.....</b>	<b>18</b>
(a) La cellulose.....	18
(b) L'hémicellulose .....	19
(c) La lignine.....	21
(d) L'amidon .....	21
I.4.2.1 Propriété physico-chimique du Biochar.....	22
<b>I.4.3 Description structurale de Biochars activés .....</b>	<b>22</b>
<b>I.4.4 Méthodes de synthèse des Biochars activés .....</b>	<b>23</b>
<b>I.4.5 Production des Biochars par carbonisation (pyrolyse) .....</b>	<b>23</b>
I.4.5.1 Carbonisation simple .....	23
I.4.5.2 Carbonisation hydrothermale.....	26
I.4.5.3 Activation des Biochars .....	27
I.4.5.3.1 L'activation physique .....	27
a) Activation thermique .....	27
b) Activation par microonde .....	28

I.4.5.3.2	L'activation chimique.....	28
<b>I.4.6</b>	<b>Propriété des Biochars activés .....</b>	<b>29</b>
I.4.6.1	Chimie de surface .....	29
I.4.6.2	La texture.....	30
<b>I.4.7</b>	<b>Applications des Biochars activés.....</b>	<b>31</b>
<b>CHAPITRE II : Généralités sur les colorants et les méthodes de traitement</b>		
<b>II.1</b>	<b>Généralités sur les colorants.....</b>	<b>47</b>
<b>II.1.1</b>	<b>Composition chimique des colorants .....</b>	<b>47</b>
<b>II.1.2</b>	<b>Classification des colorants .....</b>	<b>48</b>
II.1.2.1	Classification chimique.....	48
II.1.2.2	Classification tinctoriale .....	50
<b>II.1.3</b>	<b>Impact sur l'environnement .....</b>	<b>52</b>
<b>II.2</b>	<b>Méthodes de traitement des colorants .....</b>	<b>52</b>
<b>II.2.1</b>	<b>Méthodes biologiques .....</b>	<b>52</b>
□	Traitement aérobique.....	53
□	Traitement anaérobique.....	53
<b>II.2.2</b>	<b>Méthodes chimiques .....</b>	<b>53</b>
II.2.2.1.	Oxydation chimique.....	53
<b>II.2.2.2.</b>	<b>Méthodes physico-chimiques .....</b>	<b>54</b>
II.2.2.2.1.	Coagulation/floculation.....	54
<b>II.2.3</b>	<b>Méthodes physiques .....</b>	<b>55</b>
II.2.3.1.	Les procédés membranaires .....	55
II.2.3.2.	Processus d'échange d'ions.....	56
<b>II.3</b>	<b>Processus d'adsorption .....</b>	<b>56</b>
<b>II.3.1</b>	<b>Procédé d'adsorption .....</b>	<b>57</b>
<b>II.3.2</b>	<b>Mécanismes d'adsorption .....</b>	<b>58</b>
II.3.2.1	Adsorption physique « physisorption ».....	58
II.3.2.2	Adsorption chimique « chimisorption ».....	58
<b>II.3.3</b>	<b>Facteurs influençant le phénomène d'adsorption .....</b>	<b>58</b>

II.3.3.1	Propriétés d'adsorbat .....	58
II.3.3.2	Propriétés de l'adsorbant .....	60
<b>II.3.4</b>	<b>Mécanisme d'adsorption.....</b>	<b>61</b>
<b>II.3.5</b>	<b>Isotherme d'adsorption.....</b>	<b>61</b>
II.3.5.1	Modèle de Langmuir.....	62
II.3.5.2	Modèle de Freundlich .....	62
II.3.5.3	Isotherme de Temkin .....	63
II.3.5.4	Isotherme d'Elovich.....	63
II.3.5.5	Isotherme de Dubinin-Radushkevich D-R .....	63
<b>II.3.6</b>	<b>Modélisation de la cinétique d'adsorption .....</b>	<b>64</b>
II.3.6.1	Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	64
II.3.6.2	Modèle cinétique du pseudo-second ordre .....	65
<b>II.3.7</b>	<b>Mécanisme d'adsorption.....</b>	<b>65</b>
II.3.7.1	Modèle cinétique de la diffusion intra particulaire.....	65
<b>II.3.8</b>	<b>Étude des paramètres thermodynamiques .....</b>	<b>66</b>

## **CHAPITRE III : Production du Biochar, caractérisation et procédé d'adsorption**

<b>III.1</b>	<b>Processus de production du Biochar/ Biochar activé .....</b>	<b>78</b>
<b>III.2</b>	<b>Analyse physico-chimiques des matériaux brute et activés .....</b>	<b>79</b>
III.2.1	Analyse élémentaire .....	79
<b>III.3</b>	<b>Caractérisation structurale .....</b>	<b>80</b>
III.3.1	Diffraction des Rayons X (DRX).....	80
III.3.2	Spectroscopie Raman .....	82
<b>III.4</b>	<b>Caractérisation morphologique .....</b>	<b>83</b>
III.4.1	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	83
<b>III.5</b>	<b>Caractérisation texturale .....</b>	<b>84</b>
III.5.1	Mesure de la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) .....	84
III.5.1.1	L'analyse de l'isotherme d'adsorption .....	84
<b>III.6</b>	<b>Caractérisation des groupes de surface .....</b>	<b>87</b>

III.6.1	La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier : .....	87
III.6.2	Analyse par spectroscopie de photoélectron de rayon X (XPS) .....	89
<b>III.7</b>	<b>Caractérisation thermique .....</b>	<b>90</b>
III.7.1	Analyse thermogravimétrique/Différentielle (ATG/ATD) .....	90
<b>III.8</b>	<b>Caractérisation de la charge de surface.....</b>	<b>91</b>
III.8.1	Analyse électrocinétique « potentiel zêta ».....	91
<b>III.9</b>	<b>Caractérisation spectroscopique .....</b>	<b>92</b>
III.9.1	Spectroscopie UV- visible .....	92
III.9.1.1	Propriétés physico – chimiques d’adsorbat .....	93
<b>III.10</b>	<b>Procédé d’adsorption.....</b>	<b>94</b>
III.10.1	Préparation et étalonnage des solutions d’adsorbat .....	94
III.10.2	Étude des paramètres influençant le processus d’adsorption .....	95
III.10.2.1	Optimisation du temps de contact.....	95
III.10.2.1.1	Effet de masse .....	95
III.10.2.1.2	Effet de la concentration.....	95
III.10.2.1.3	Effet du potentiel d’hydrogène .....	96
III.10.2.1.4	Effet de température .....	96
III.10.2.1.5	Effet de la vitesse d’agitation.....	96
III.10.2.1.6	Effet de la force ionique .....	96

## **CHAPITRE IV : Caractérisation microstructurale des matériaux et optimisation du phénomène d’adsorption**

<b>IV.1</b>	<b>Caractérisation des produits .....</b>	<b>102</b>
IV.1.1	Rendement du processus de synthèse .....	102
IV.1.1.1	Rendement du processus de carbonisation .....	102
IV.1.1.2	Rendement du processus d’activation totale .....	103
IV.1.2	Résultats de l’analyse structurale .....	103
IV.1.2.1	Résultats de l’analyse structurale par diffraction des rayons X .....	103
IV.1.2.1.1	Résultats d’analyse structurale par diffraction des rayons X de la Biomasse et du Biochar	103

IV.1.2.1.2	.Résultats d'analyse structurale des Biochars pré-activés .....	105
IV.1.2.1.3	Résultats d'analyse structurale des Biochars activés .....	106
IV.1.2.2	Résultats de l'analyse structurale par spectroscopie.....	107
IV.1.2.2.1	Résultats d'analyse structurale par spectroscopie infrarouge de la Biomasse et du Biochar .....	107
IV.1.2.2.2	Résultats de l'analyse structurale par spectroscopie infrarouge des Biochars pré-activés .....	108
IV.1.2.2.3	Résultats de l'analyse structurale par spectroscopie infrarouge des Biochars activés .....	109
<b>IV.1.3</b>	<b>Résultats des analyses morphologiques.....</b>	<b>110</b>
IV.1.3.1	Résultats de l'analyse morphologique de la Biomasse et du Biochar.....	110
IV.1.3.2	Résultats de l'analyse morphologique des Biochars pré-activés .....	110
IV.1.3.3	Résultats d'analyse morphologique des Biochars activés .....	112
<b>IV.1.4</b>	<b>Résultats des analyses élémentaires.....</b>	<b>112</b>
IV.1.4.1	Résultats de l'analyse élémentaire par EDX .....	113
IV.1.4.1.1	Résultats de l'analyse élémentaire par EDX de la Biomasse .....	113
IV.1.4.1.2	Résultats de l'analyse élémentaire par EDX des Biochars pré-activés .....	113
IV.1.4.1.3	Résultats de l'analyse élémentaire par EDX des Biochars activés.....	114
IV.1.4.2	Résultats de la microanalyse élémentaire par CHNO-S .....	115
IV.1.4.2.1	Résultats de la microanalyse élémentaire de la Biomasse et du Biochar .....	115
IV.1.4.2.2	Résultats de la microanalyse élémentaires des Biochars activés.....	116
<b>IV.1.5</b>	<b>Analyse thermique.....</b>	<b>117</b>
IV.1.5.1	. Analyse thermique de la Biomasse et du Biochar .....	117
IV.1.5.2	. Analyse thermique des produits pré-activés.....	117
IV.1.5.3	Analyse thermique des Biochars activés .....	118
<b>IV.1.6</b>	<b>Analyse Raman.....</b>	<b>119</b>
IV.1.6.1	. Analyse Raman des produits de la Biomasse et du Biochar .....	119
IV.1.6.2	. Analyse Raman des produits pré-activé .....	120
IV.1.6.3	Analyse Raman des Biochars activés.....	121
<b>IV.1.7</b>	<b>Résultats de l'analyse par spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS)</b>	<b>122</b>

IV.1.7.1	Résultats de l'analyse par spectroscopie de photoélectrons de rayons X de la Biomasse et du Biochar .....	122
IV.1.7.2	Analyse par spectroscopie de photoélectrons de rayons X des produits pré-activés.. .....	125
IV.1.7.3	Analyse par spectroscopie de photoélectrons de rayons X des Biochars activés.	129
<b>IV.1.8</b>	<b>Propriétés texturales .....</b>	<b>133</b>
IV.1.8.1	Propriétés texturales des produits intermédiaires. ....	133
IV.1.8.2	Propriétés texturales des Biochars activés.....	134
<b>IV.1.9</b>	<b>Charge électrocinétique et la conductivité .....</b>	<b>137</b>
IV.1.9.1	Charge Électrocinétique et la conductivité des Biochar activés .....	137
<b>IV.2.</b>	<b>Effet de la deuxième température de pyrolyse sur les propriétés finales des Biochars actives.....</b>	<b>138</b>
IV.2.1	Analyse des spectres de diffractions des rayons X .....	138
IV.2.2	Analyse thermique TGA/DTA .....	139
IV.2.3	Analyse Raman .....	141
IV.2.4	Analyse texturale BET .....	141
IV.2.5	Analyse spectroscopique XPS .....	143
IV.2.6	Charge Électrocinétique et la conductivité des Biochars activés .....	147
<b>IV.3</b>	<b>Processus d'adsorption .....</b>	<b>148</b>
IV.3.1	Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ).....	148
v	Courbe d'étalonnage .....	149
IV.3.2	Étude des paramètres influant sur le processus d'adsorption .....	150
IV.3.2.1.	Effet de la granulométrie .....	150
IV.3.2.2.	Effet de la masse.....	151
IV.3.2.3.	Effet de potentiel hydrogène (pH) .....	152
IV.3.2.4.	Effet de la température .....	154
IV.3.2.5.	Effet de la vitesse d'agitation .....	155
IV.3.2.6.	Effet de la force ionique .....	155
IV.3.2.7.	Effet de concentration.....	156
<b>IV.3.3</b>	<b>Modélisation de l'adsorption.....</b>	<b>157</b>

IV.3.3.1	Isotherme de Langmuir .....	158
IV.3.3.2	Isotherme de Freundlich .....	159
IV.3.3.3	Modèle de Temkin, d'Elovich, de Dubinin et Radushkevich.....	160
<b>IV.3.4</b>	<b>Étude de la cinétique .....</b>	<b>161</b>
<b>IV.3.5</b>	<b>Étude thermodynamique .....</b>	<b>163</b>
<b>IV.3.6</b>	<b>Mécanisme d'adsorption.....</b>	<b>165</b>
<b>Conclusions générales et perspectives.....</b>		<b>178</b>

Listes des figures

**Figure. I. 1:** Phénomène d'hybridation : Niveau d'énergie et spin des électrons avec la géométrie des liaisons covalentes ..... 11

**Figure. I. 2:** Représentations schématiques des structures (a) carbonés graphitées (b) non graphitées . ..... 12

**Figure. I. 3:** La structure du graphite hexagonal ..... 12

**Figure. I. 4:** Structure du Diamant ..... 13

**Figure. I. 5:** Structure du fullerène C60 ..... 14

**Figure. I. 6:** Les formes de nanotube du carbone ..... 15

**Figure. I. 7:** Composition de la Biomasse lignocellulosique ..... 18

**Figure. I. 8:** Structure chimique de la cellulose. .... 19

**Figure. I. 9:** Structure de l'hémicellulose..... 20

**Figure. I. 10:** Structure de la paroi cellulaire végétale. .... 20

**Figure. I. 11:** Structure d'une molécule de lignine. .... 21

**Figure. I. 12:** Structure de l'amidon. .... 21

**Figure. I. 13:** Structure des microcristaux, (b) Structure désordonnée « turbostratique » ..... 23

**Figure. I. 14:** Mécanisme de carbonisation de la cellulose ou de l'hémicellulose..... 25

**Figure. I. 15:** Fonctionnalités de surface des charbons actifs. .... 30

**Figure. I. 16:** Représentation schématique de la structure poreuse du charbon activé ..... 31

**Figure. II. 1:** Processus d'adsorption. .... 61

**Figure. III. 1:** Synthèse du Biochar activé. .... 78

**Figure. III. 2:** Analyseur élémentaire..... 79

**Figure. III. 3 :** Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal ..... 79

**Figure. III. 4:** Diffractomètre de Rayons X modèle Phillips Xpert-pro. .... 80

**Figure. III. 5 :** Processus de diffusion Raman. .... 81

**Figure. III. 6:** Microscope électronique à balayage (MEB)..... 83

**Figure. III. 7:** L'aire spécifique (SBET) avec la surface occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide. .... 84

**Figure. III. 8:** (a) Type d'isotherme, (b) Cycle d'hystérésis. .... 85

**Figure. III. 9:** Analyseur texturale. .... 86

**Figure. III. 10:** Domaine de la lumière Infrarouge. .... 87

**Figure. III. 11:** Spectromètre infrarouge avec la presse uni-axiale et le porte échantillon..... 88

<b>Figure. III. 12:</b> Principe de la spectrométrie photo électronique par Rayons- X et la photo de l'appareillage utilisé. ....	89
<b>Figure. III. 13:</b> Principe et appareillage d'un analyseur thermogravimétrique, modèle TGA 550-ta. ....	90
<b>Figure. III. 14:</b> Appareil de zétasizer. ....	91
<b>Figure. III. 15:</b> Spectrophotomètre UV-Visible utilisée. ....	92
<b>Figure. IV. 1:</b> Les produits de la pyrolyse (a) bio huile et gaz dans u réacteur en quartz, (b) Biochar. ....	100
<b>Figure. IV. 2:</b> Diffractogramme de la Biomasse (EPT) et du Biochar (BEPT). ....	101
<b>Figure. IV. 3:</b> Diffractogrammes des Biochar pré-activés. ....	102
<b>Figure. IV. 4:</b> Diffractogrammes des Biochars activés. ....	104
<b>Figure. IV. 5:</b> Les spectres FTIR de la Biomasse et du Biochar. ....	105
<b>Figure. IV. 6:</b> Spectres FTIR des Biochars pré-activés. ....	106
<b>Figure. IV. 7:</b> Spectres infrarouge des Biochars activés. ....	107
<b>Figure. IV. 8:</b> Micrographies FESEM de (a) la Biomasse (EPT) et (b) du Biochar (BEPT). .....	107
<b>Figure. IV. 9:</b> Micrographies FESEM des produits de pyrolyse double BEPT / KOH: (a) Biochars pré-activés à 350 °C (gauche), (b) Biochars activés (droite). ....	108
<b>Figure. IV. 10:</b> Résultats de l'analyse élémentaire par EDX de la Biomasse EPT. ....	110
<b>Figure. IV. 11:</b> Résultats de la microanalyse élémentaire de la Biomasse et du Biochar. ....	112
<b>Figure. IV. 12 :</b> Analyse thermique (ATD /ATG) de la Biomasse et du Biochar. ....	114
<b>Figure. IV. 13:</b> Analyse thermique des produits pré-activés(a) courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG), (b) courbe d'analyse thermique différentielle (ATD). ....	115
<b>Figure. IV. 14:</b> Analyse thermique des produits activé : (a) courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG), (b) courbe d'analyse thermique différentielle (ATD). ....	116
<b>Figure. IV. 15:</b> Analyse Raman de la Biomasse et du Biochar. ....	117
<b>Figure. IV. 16:</b> Analyse Raman des Biochars pré-activés (a), et les rapports (ID/IG) et (AD/AG) (b). ....	118
<b>Figure. IV. 17:</b> (a) Analyse Raman pour les Biochars activés, (b) les rapports (ID/IG) et (AD/AG). ....	119
<b>Figure. IV. 18:</b> Spectre XPS d'analyse complète (Survey) de la Biomasse et du Biochar. ...	120
<b>Figure. IV. 19:</b> Spectres XPS haute résolution du pic :(a) C1s, (b) O1s, (c) N1s. ....	120
<b>Figure. IV. 20:</b> (a) Spectre XPS d'analyse complète « Survey » des produits pré-activés, (b) compositions en carbone, d'oxygène, de potassium, (c) rapport élémentaire. ....	123

**Figure. IV. 21:** Spectres XPS haute résolution du pic : (a) C1s, (b) O1s, (c) K2p. .... 126

**Figure. IV. 22:** (a) Spectre « Survey » des Biochars activés, (b) compositions des Biochars activés des Biochars activés. .... 127

**Figure. IV. 23:** Spectres XPS haute résolution du pic : (a) C1s, (b) O1s, (c) N1s pour ..... 127

**Figure. IV. 24 :** Propriétés texturales des Biochars activés ..... 131

**Figure. IV. 25:** Propriétés texturales des Biochars activés : (a) isotherme adsorption ..... 132

**Figure. IV. 26:** Surface spécifique et volume des pores pour les Biochars activés. .... 133

**Figure. IV. 27:** (a) Potentiel zêta, (b) conductivité des Biochars activés produit à différents rapports précurseurs BEPT/KOH (1/0, 1/1 et 1/4). .... 135

**Figure. IV. 28:** Effet de la température d'activation sur la cristallinité du Biochar activé à 136

**Figure. IV. 29 :** Effet de la température d'activation par analyse thermique : (a) ATG, (b) 137

**Figure. IV. 30:** Effet de la température d'activation par l'analyse Raman (a) spectres Raman, (b) rapport  $I_D/I_G$  et  $A_D/A_G$  des Biochars activés BEPT-11 et BEPT-14 ..... 138

**Figure. IV. 31:** L'analyse texturale des Biochars activés en fonction de la température d'activation et le rapport BEPT/KOH : (a) isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$ , (b) distribution de taille des pores. .... 139

**Figure. IV. 32:** La surface spécifique, volume et taille des pores des Biochar activé en fonction de la température d'activation et le rapport BEPT/KOH. .... 140

**Figure. IV. 33:** L'analyse XPS des Biochars activés (a) spectres (Survey) à différentes température, (b) Pourcentage de carbone, oxygène, azote. .... 140

**Figure. IV. 34:** Spectres XPS haute résolution de Biochars activés à différentes températures dans les régions énergétiques : (a) C1s, (b) O1s et (c) N1s. .... 141

**Figure. IV. 35:** Potentiel Zêta des Biochars activés en fonction de la température d'activation : (a) BEPT-1/1, (b) BEPT-1/4. .... 144

**Figure. IV. 36:** La conductivité des Biochars activés en fonction de la température d'activation : (a) BEPT-1/1, BEPT-1/4. .... 145

**Figure. IV. 37:** Spectre visible du colorant Azorubine. .... 145

**Figure. IV. 38:** (a) Solutions mère du colorant azorubine (AZ) après dilution, (b) courbe d'étalonnage de l'Azuribine par UV-visible. .... 146

**Figure. IV. 39:** Effet des différents matériaux élaborés sur la capacité d'adsorption. .... 147

**Figure. IV. 40:** Effet de la taille des particules sur le processus d'adsorption : (a) capacité d'adsorption, (b) rendement d'élimination du colorant. .... 148

**Figure. IV. 41:** Effet de la masse : (a) Quantité d'adsorption, (b) Rendement d'élimination d'azorubine en fonction du temps. .... 148

**Figure. IV. 42:** Effet du pH sur l'adsorption d'AZ : (a) Quantité d'adsorption, (b) Rendement d'élimination en fonction du temps..... 150

**Figure. IV. 43:** Détermination du point isoélectrique..... 150

**Figure. IV. 44:** Effet de la température sur le processus d'adsorption après 120 min..... 151

**Figure. IV. 45:** Effet d'agitation sur l'adsorption d'AZ : (a) Quantité d'adsorption, (b) Rendement d'élimination en fonction du temps. .... 152

**Figure. IV. 46:** (a) Effet de la force ionique sur l'adsorption d'AZ après 120 min, (b) .solution avant /après adsorption d'AZ ..... 153

**Figure. IV. 47:** Effet de la concentration sur l'adsorption d'azorubine pour différentes concentrations (de 5 à 100 mg/L) (a) la quantité d'adsorption, (b) Rendement après 180 min. .... 154

**Figure. IV. 48:** La variation de la quantité adsorbée ( $q_e$ ) en fonction de concentration à l'équilibre ( $C_e$ )..... 155

**Figure. IV. 49:** (a) Représentation des résultats d'isotherme Langmuir, (b) variation du facteur de séparation  $R_L$ . .... 156

**Figure. IV. 50:** Modélisation des isothermes d'adsorption de l'AZ sur l'BEPT-1/4 selon l'équation de Freundlich..... 156

**Figure. IV. 51:** (a) Isotherme de Temkin, (b) Isotherme d'Elovich, (c) Isotherme de Dubinin et Radushkevich (D-R)..... 157

**Figure. IV. 52:** Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption d'AZ : (a) Pseudo-premier-ordre, (b) Pseudo-deuxième-ordre..... 158

**Figure. IV. 53:** diffusion Intraparticulaire pour l'adsorption de l'AZ sur BEPT-1/4 ..... 160

**Figure. IV. 54:** Détermination des grandeurs thermodynamiques. .... 161

**Figure. IV. 55:** (a) Spectre FTIR de BEPT-1/4 avant et après adsorption d'azorubine avec spectre FTIR d'azorubine ; (b) Spectre FTIR après adsorption d'azorubine. .... 162

**Liste des tableaux**

**Tableau. II. 1:** Classification chimique des colorants..... 48

**Tableau. II. 2:** Classification tinctoriales des colorants..... 50

**Tableau. III. 1:** Propriétés physico-chimiques des colorants. .... 93

**Tableau. IV. 1:** Rendement de la synthèse des Biochars et Biochars activés à base d'épluchure de pomme de terre. .... 100

**Tableau. IV. 2:** Résultats de l'analyses élémentaires par EDX des Biochars pré-activés. ... 111

**Tableau. IV. 3:** Résultats de l'analyse élémentaire par EDX des Biochars activés..... 111

<b>Tableau. IV. 4 :</b> Résultats de l'analyse élémentaire des Biochars activés. ....	113
<b>Tableau. IV. 5:</b> Énergies de liaison pour les Biomasse et Biochar. ....	121
<b>Tableau. IV. 6:</b> Énergies de liaison pour les produits intermédiaires. ....	124
<b>Tableau. IV. 7:</b> Énergies de liaison pour les Biochar activés. ....	128
<b>Tableau. IV. 8:</b> Propriétés structurales du EPT et BEPT. ....	130
<b>Tableau. IV. 9 :</b> Propriétés texturales des Biochars activés à base d'épluchure de la pomme de terre. ....	133
<b>Tableau. IV. 10:</b> Groupes fonctionnels quantifiés affectés par la deuxième température de pyrolyse. ....	141
<b>Tableau. IV. 11:</b> Paramètres caractéristiques de tous les types d'isothermes. ....	157
<b>Tableau. IV. 12:</b> les modèles cinétiques d'adsorption d'azuribine sur le BEPT-1/4. ....	159
<b>Tableau. IV. 13:</b> Valeurs des grandeurs thermodynamiques. ....	161

## ABRÉVIATIONS

**EPT** : Épluchure de la pomme de terre

**BEPT** : Biochar

**BEPT3-1/0** : Biochar pré activé

**BEPT-1/0** : Biochar activé

**C60** : Fullerene

**OG** : Oxide de grapheme

**rOG** : Oxide de grapheme réduit

**NTC** : Nanotube de carbone

**SWCNT** : Nanotube du carbone à simple paroi

**MWCNT** : Nanotube à paroi multiple

**EDLC** : Electrical Double Layer Capacitor

**S<sub>BET</sub>** : Surface spécifique

**BET** : Brunauer, Emmett, Teller

**BJH** : Methode Barret-Joyner-Halenda

**FTIR** : Spectrophotomètre à transformé de fourier

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**MEB** : Microscopie Electronique à Balayage

**EDX** : Spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X

**ATG/ATD** : Analyse thermogravimétrique/thermo-différentielle

**XPS** : Spectroscopie de photoélectrons de rayons X

**CHNS-O** : Analyse élémentaire

**HCl** : Acide Chlorhydrique

**NaOH** : Hydroxyde de sodium

**KOH** : Hydroxyde de potassium

**KBr** : Bromure de potassium

**BM** : Bleu de methylene

**AZ** : Azorubine

**AOP** : Procédés d'oxydation avancée

**D-R** : Isotherme Dubinin-Radushkevich

**IUPAC** : International Union of Pure and Applied Chemistry

**PPO** : Pseudo-premier ordre

**PSO** : Pseudo-second ordre

**PZC** : Point of Zero Charge

**PCN** : Point de charge nulle

**PI** : Point isoélectrique

### NOTATIONS

**RC** : Le degré de cristallinité

**A** : Absorbance

**Q<sub>t</sub>** : Quantité adsorbé

**R** : Le rendement

**Q<sub>m</sub>** : La capacité d'adsorption maximale des colorants

**C<sub>e</sub>** : La concentration d'équilibre des adsorbats

**K<sub>L</sub>** : La constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir

**R<sub>L</sub>** : Le facteur de séparation

**K<sub>f</sub>** : La capacité maximale d'adsorption

**K<sub>E</sub>** : La constante d'équilibre d'Elovich

**A<sub>t</sub>** : La capacité d'adsorption Temkin

**B<sub>t</sub>** : La constante de Temkin

**β** : Le coefficient d'activité

**ε** : est le potentiel de Polanyi

**V<sub>pore</sub>** : Volume des pores

**φ<sub>pore</sub>** : Diamètre des pores

**k<sub>1</sub>** : La constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo - premier ordre

$k_2$  : La constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo second ordre

$\alpha$  : Le taux de sorption initial

$K_d$  : La constante de diffusion

$\Delta H$  : Enthalpie

$\Delta S$  : Entropie

$\Delta G^\circ$  : Energie libre de Gibbs

$K_d$  : Le coefficient de distribution à l'équilibre

$E_a$  : L'énergie d'activation

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Compte tenu de la nécessité d'atteindre la durabilité environnementale, les efforts de recherche ont été canalisés ces dernières années vers l'assainissement de la pollution de l'eau [1]. Différentes espèces de polluants ont été observées dans l'environnement aqueux, notamment les métaux lourds [2,3], les colorants [4,5], les produits pharmaceutiques [6,7] les pesticides [8,9], les produits des soins personnels [10,11] ... etc. Ces polluants sont présents dans une grande variété dans les effluents industriels et les eaux usées [12]. Les chercheurs ont également fait des efforts pour explorer différents types de déchets (biomasses) et en particulier les déchets agricoles pour des applications environnementales [13,14]. Cela donne un double avantage aux déchets solides à savoir : la gestion et le traitement de pollution de l'eau [15].

La valorisation des Biomasses est un enjeu majeur dans un contexte économique et environnemental. Cette idée permet non seulement de résoudre le problème de l'élimination des déchets mais aussi de les transformer en matériaux de valeur très demandés et appliqués dans multiples domaines. Plusieurs biomasses valorisées ont été utilisées ces dernières décennies pour la dépollution des eaux usées tels que le café [16], les déchets de sucre [17], les algues [17], [18,19], l'aloevera [20], Luffa [21], et autres [22,23]

Ce présent travail est divisé en quatre chapitres principaux. Le premier est une étude bibliographique qui porte sur les matériaux nanostructurés à base du carbone cristallin et amorphe, ainsi qu'à une présentation de la Biomasse et les Biochars activés issus de ce type de matière première.

Le deuxième chapitre abordera des généralités sur les colorants et les méthodes de traitement et on discutera également le processus d'adsorption qui est la méthode adoptée pour la rétention des polluants organiques cibles. Sachant que c'est une méthode simple à mettre en œuvre et très reproductible.

Le troisième chapitre traitera le processus envisagé au niveau de notre laboratoire pour l'élaboration des matériaux adsorbants nanostructurés ainsi que les différentes techniques de caractérisation employées dans ce travail.

Dans le quatrième chapitre nous exposerons les résultats de la méthode de préparation et la caractérisation du Biochar et des Biochars activés après chaque étape de traitement. De plus, ce chapitre sera consacré également à l'étude du processus d'adsorption d'un colorant qui est l'azorubine par le biochar activé ayant les meilleures propriétés : morphologique, texturale et structurale.

On traitera aussi les résultats de l'optimisation des différents paramètres qui influent sur le processus d'adsorption du colorant azorubine par adsorption tel que : la masse d'adsorbant, pH, la vitesse d'agitation, effet de sel, la température, la concentration initial.

L'étude d'optimisation sera suivie par les résultats de l'étude cinétique et thermodynamique.

Ce manuscrit sera finalisé par une conclusion générale citant tous les résultats expérimentaux obtenus.

## References

- [1] J.O. Ighalo, A.G. Adeniyi, A comprehensive review of water quality monitoring and assessment in Nigeria, *Chemosphere*. 260 (2020) 127569. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127569>.
- [2] A. Azimi, A. Azari, M. Rezakazemi, M. Ansarpour, Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters ;, *Chem Bio Eng Rev*. 4 (2017) 37–59. <https://doi.org/10.1002/cben.201600010>.
- [3] J.O. Ighalo, O.A.A. Eletta, Á Armstrong, Response surface modelling of the biosorption of Zn ( II ) and Pb ( II ) onto *Micropogonias undulatus* scales : Box – Behnken experimental approach, *Appl. Water Sci*. 10 (8) (2020) 197–209. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01283-3>.
- [4] G. Mezohegyi, F.P. Van Der Zee, J. Font, A. Fortuny, A. Fabregat, Towards advanced aqueous dye removal processes : A short review on the versatile role of activated carbon, *J. Environ. Manage*. 102 (2012) 148–164. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.02.021>.
- [5] R. Selvasembian, P. Balasubramanian, Utilization of unconventional lignocellulosic waste biomass for the biosorption of toxic triphenylmethane dye malachite green from aqueous solution, *Int. J. Phytoremediation*. 6 (2018) 624–633. <https://doi.org/10.1080/15226514.2017.1413329>.
- [6] L.S. Rocha, D. Pereira, É. Sousa, M. Otero, V.I. Esteves, V. Calisto, Recent advances on the development and application of magnetic activated carbon and char for the removal of pharmaceutical compounds from waters : A review, *Sci. Total Environ*. 718 (2020) 137272. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137272>.
- [7] J.O. Ighalo, C.A. Igwegbe, A.G. Adeniyi, C.A. Adeyanju, S. Ogunniyi, J.O. Ighalo, C.A. Igwegbe, A.G. Adeniyi, Mitigation of Metronidazole ( Flagyl ) pollution in aqueous media by adsorption : a review, *Environ. Technol. Rev*. 9 (2020) 137–148. <https://doi.org/10.1080/21622515.2020.1849409>.
- [8] S. Cosgrove, B. Jefferson, P. Jarvis, S. Cosgrove, B. Je, P. Jarvis, Pesticide removal from drinking water sources by adsorption : a review, *Environ. Technol. Rev*. 8 (2019) 1–24. <https://doi.org/10.1080/21622515.2019.1593514>.
- [9] A. George, A. Chinenye, A. Igwegbe, J.O. Ighalo, ANN Modelling of the Adsorption of Herbicides and Pesticides Based on Sorbate - Sorbent Interphase, *Chem. Africa*. (2021) 1–7. <https://doi.org/10.1007/s42250-020-00220-w>.

- [10] J.O. Tijani, O.O. Fatoba, O.O. Babajide, L.F. Petrik, Pharmaceuticals , endocrine disruptors , personal care products , nanomaterials and perfluorinated pollutants : a review, *Environ. Chem. Lett.* 14 (2015) 27–49. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0537-z>.
- [11] V. David, S. Joachim, A. Catteau, K. Nott, S. Ronkart, C. Robert, N. Gillard, A. Badoilles, E. Chadili, O. Palluel, C. Turies, N. Julian, J. Castiglione, O. Dedourge-geffard, Y. Hani, A. Geffard, J. Porcher, R. Beaudouin, Effects of chronic exposure to a pharmaceutical mixture on the three-spined stickleback ( *Gasterosteus aculeatus* ) population dynamics in lotic mesocosms, *Aquat. Toxicol.* 224 (2020) 105499. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2020.105499>.
- [12] J.O. Ighalo, A. George, J.A. Adeniran, S. Ogunniyi, A systematic literature analysis of the nature and regional distribution of water pollution sources in Nigeria, *J. Clean. Prod.* (2020) 124566. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124566>.
- [13] O.A. Ioannidou, A.A. Zabaniotou, G.G. Stavropoulos, A. Islam, T.A. Albanis, Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption, *Chemosphere.* 80 (2010) 1328–1336. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.044>.
- [14] I. Anastopoulos, I. Pashalidis, A. Hosseini-bandegharai, D.A. Giannakoudakis, A. Robalds, M. Usman, Y. Zhou, J. Carlos, L. Bel, E.C. Group, P.O. Box, N. Cy-, Agricultural biomass / waste as adsorbents for toxic metal decontamination of aqueous solutions, *J. Mol. Liq. J.* 295 (2019) 111684. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111684>.
- [15] J.O. Ighalo, A.G. Adeniyi, Biomass to Biochar Conversion for Agricultural and Environmental Applications in Nigeria: Challenges , Peculiarities and Prospects, *Mater. Int.* 2 (2020) 0111–0116. <https://doi.org/10.33263/Materials22.111116>.
- [16] I. Anastopoulos, M. Karamesouti, A.C. Mitropoulos, G.Z. Kyzas, A review for coffee adsorbents, *J. Mol. Liq.* 229 (2017) 555–565. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.096>.
- [17] I. Anastopoulos, A. Bhatnagar, B.H. Hameed, Y. Sik, M. Omirou, A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater, *J. Mol. Liq.* 240 (2017) 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.063>.
- [18] I. Anastopoulos, G.Z. Kyzas, Progress in batch biosorption of heavy metals onto algae, *J. Mol. Liq.* 209 (2015) 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.023>.

- [19] J.O. Ighalo, A.G. Adeniyi, Statistical Modelling and Optimisation of the Biosorption of Cd ( II ) and Pb ( II ) onto Dead Biomass of *Pseudomonas Aeruginosa* Abstract :, Chem. Prod. Process. 16 (2020) 20190139. <https://doi.org/10.1515/cppm-2019-0139>.
- [20] D.A. Giannakoudakis, A. Hosseini-bandegharai, P. Tsafraikidou, K.S. Triantafyllidis, M. Kornaros, I. Anastopoulos, Aloe vera waste biomass-based adsorbents for the removal of aquatic pollutants : A review, J. Environ. Manage. 227 (2018) 354–364. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.064>.
- [21] I. Anastopoulos, I. Pashalidis, Environmental applications of *Luffa cylindrica* -based adsorbents, J. Mol. Liq. 319 (2020) 114127. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114127>.
- [22] O.A.A. Eletta, I.O. Tijani, J.O. Ighalo, Adsorption of Pb ( II ) and Phenol from Wastewater Using Silver Nitrate Modified Activated Carbon from Groundnut ( *Arachis hypogaea* L . ) Shells, West Indian J. Eng. 43 (2020) 26–35.
- [23] P. Taylor, I. Anastopoulos, I. Massas, C. Ehalotis, Use of residues and by-products of the olive-oil production chain for the removal of pollutants from environmental media : A review of batch biosorption approaches Use of residues and by-products of the olive-oil production chain for the removal of pollut, J. Environ. Sci. Heal. , Part A Toxic / Hazard. Subst. Environ. 50 (2015) 677–718. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1011964>.

# **CHAPITRE I**

## **Généralités sur les matériaux carbonés nanostructurés et amorphes**

## Introduction

**D**e nos jours, le premier objectif de toute recherche est de générer des nouvelles technologies qui amélioreront la qualité de notre vie. Pour cette raison, les nanomatériaux sont récemment devenus les matériaux les plus intelligents et les plus utilisés, mais ils sont encore considérés comme coûteux du point de vue synthèse et matière première. Alors, les études de recherche actuelle travaillent sur les processus efficaces et moins coûteux pour l'élaboration des matériaux innovants que l'on peut utiliser dans divers domaines.

### I.1 Nanotechnologie et matériaux nanostructurés

Au cours des dernières années, la nanotechnologie a généré un intérêt scientifique et technique remarquable. C'est un domaine interdisciplinaire basé sur l'étude des phénomènes et la manipulation des matériaux à l'échelle nanométrique (1-100 nm) [1].

Selon la définition de l'organisation internationale de normalisation « The International Organization for Standardization (ISO) », le nanomatériau est un matériau possédant au moins une dimension externe à l'échelle nanométrique, ou une nanostructure interne ou superficielle [2]. L'échelle nanométrique confère des propriétés particulières aux matériaux, ce qui permet de les utiliser dans les industries nouvelles et avancées [2,3]

### I.2 Classification des nanomatériaux.

Les nanomatériaux ont été classés pour la première fois par H. Gleiter et ses collègues, en 2000 [4]. Cette classification a été basée sur la structure cristallines et de leurs composition chimique. Cependant, cette classification n'était pas parfaitement complète car il ne prenait pas en considération la dimensionnalité des nanomatériaux [3].

En 2007, Pokropivny et Skorokhod ont établi une nouvelle classification des nanomatériaux qui dépend fortement du mouvement des électrons tout au long les dimensions du nanomatériau [5]. Les électrons dans les nanomatériaux à zéro dimension 0D sont piégés dans un espace sans dimension alors que les nanomatériaux à (1D, 2D, 3D) possèdent des électrons capables de se déplacer toutes au long des axes (x), (x, y), et (x, y, z), respectivement [6]. Les nanostructures 0D sont ceux dont toutes les dimensions sont inférieures à 100 nm tel que les points quantiques (quantum dots), il s'agit d'un monocristal d'un semi-conducteur dont les dimensions sont comprises entre 1 et 10 nm. Les nanostructures unidimensionnelles (1D)

comprennent les nano files, les nanotubes, dont une des dimensions est supérieur à 100 nm. La forme des nanomatériaux 2D est généralement en forme de plaque telle que les nano films. Les matériaux tridimensionnels (3D) ont trois dimensions supérieures à 100 nm. Pour cette raison certains nano technologues ne les considèrent pas comme un type de nanomatériau [7].

En plus des classifications basées sur leurs dimensions et leurs compositions chimiques, les nanomatériaux peuvent aussi être classés en trois catégories en fonction de leurs origines [3] :

- Les nanomatériaux synthétiques qui ont été fabriqués par l'homme pour avoir certaines propriétés nécessaires aux applications souhaitées.
- Les nanomatériaux générés comme des sous produits de processus industriels tels que les nanoparticules produites par la fumée de soudage, et les processus de combustion.
- Les nanomatériaux naturels sont présents indépendamment de l'action de l'homme [8,9]. Ils peuvent être présents dans le corps des organismes, des insectes, des plantes, des animaux et des être humains.

Généralement, il existe deux grandes familles de nanomatériaux : les nano-objets et les matériaux nanostructurés.

### I.2.1 Les nano-objets

Les nano-objets sont des matériaux dont une, deux ou trois de leurs dimensions externes sont à l'échelle nanométriques [2]. Ils peuvent se présenter soit sous forme de particules, soit sous formes d'agrégats ou d'agglomérat à l'échelle nanométriques. Selon les dimensions du nano-objet, il existe trois catégories à savoir [10]:

- ❖ **Les nanoparticules** : ce sont des nano-objets dont les trois dimensions externes sont à l'échelle nanométrique [11];
- ❖ **Les nano fibres, les nanotubes, nano filaments, nano bâtonnets** : ce sont des nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième dimension est supérieure.
- ❖ **Les nano feuillets, nano plaquettes** : ces termes désignent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres sont supérieurs.

### I.2.2 Les matériaux nanostructurés

Les matériaux nanostructurés sont des matériaux dont la structure interne ou de surface est à l'échelle nanométrique. Ils peuvent contenir des phases cristallines, amorphes, aussi ils peuvent être des métaux, des céramiques, des polymères ou des composites [12]. On peut citer trois catégories :

- ❖ **Les agrégats et agglomérats des nano objets** : ils peuvent se présenter sous forme des particules, d'agrégats ou agglomérats dont la taille est supérieure à 100 nm.
- ❖ **Les nano composites** : structure multi phasique dans laquelle au moins une des phases est à l'échelle nanométrique, afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou de modifier certaines propriétés mécaniques, thermiques...etc [13]. La phase majoritaire d'un composite est appelée « matrice » et l'autre phase s'appelle « le renfort ». On distingue des composites à matrice de polymère, céramique, ou métallique,...etc [3].
- ❖ **Les matériaux nano poreux** : ce sont des matériaux possédant des pores de taille nanométrique. L'existence de ces pores résulte d'une surface spécifique importante (une grande surface par unité de volume) [14].

Ces matériaux sont intentionnellement produit par l'homme à des applications précises tel que : les aérogels de silice, le dioxyde de titane, l'alumine, la silice amorphe Il existe aussi des nanomatériaux produits involontairement lors de certains procédés thermiques et mécaniques tels que les émissions de moteurs à combustion, les particules ultrafines naturelles (fumées volcanique).

### I.3 Nanomatériaux à base de carbone

Ces nanomatériaux jouent un rôle important dans le secteur scientifique et industriel. Ils sont à base du carbone qui est l'élément le plus abondant dans l'univers après l'hélium, l'oxygène et l'hydrogène. On les trouve dans des différentes morphologies telles que : les fullerènes, les nano fibres, les nanotubes de carbones, le graphène, le graphite et autres [2]. Ces nanostructures comptent parmi les matériaux les plus prometteurs en nanotechnologies car elles peuvent être utilisées dans différents domaines [11].

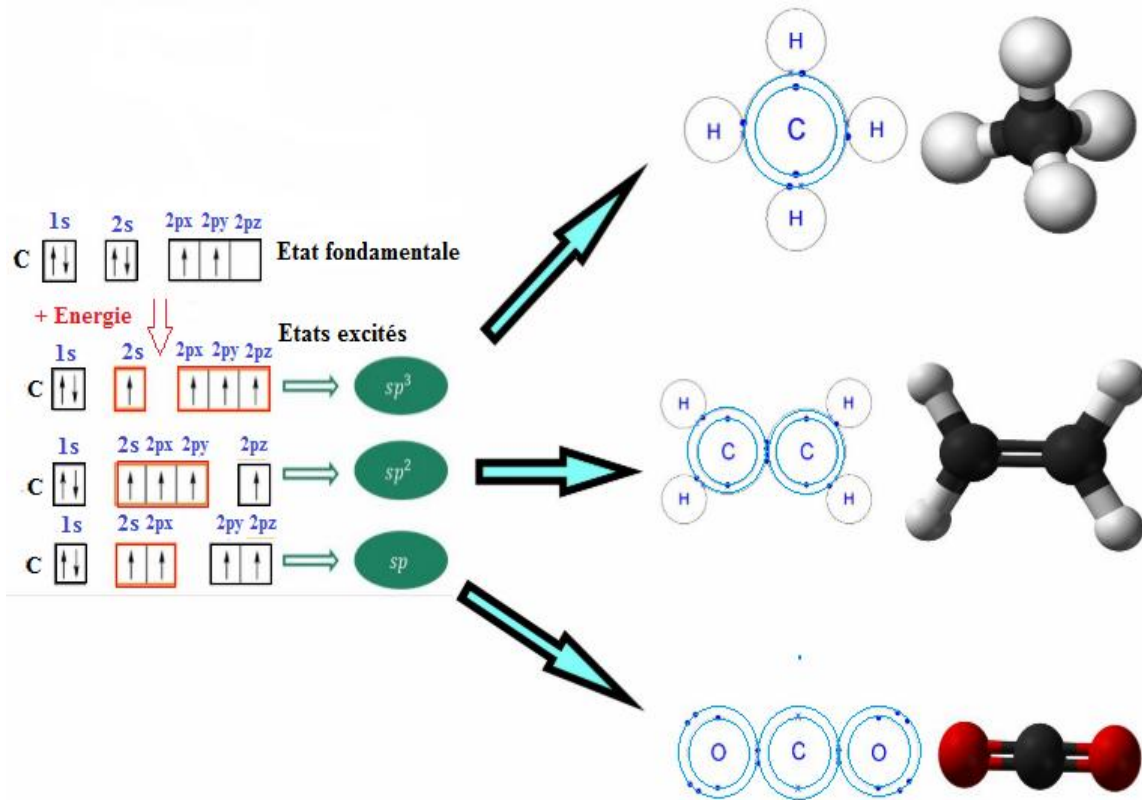
Selon leurs différentes structures, les nanomatériaux à base de carbone peuvent être divisés en carbone amorphe et cristallin avec plusieurs catégories [15]:

### I.3.1 Carbone cristallin

L'élément de carbone appartient au groupe 14 du tableau périodique avec la configuration  $1s^2 2s^2 2p^2$ . L'existence du carbone sous différentes formes stables peut être attribuée à sa structure électronique qui permet de former des liaisons chimiques stables sous diverses configurations simples, doubles ou triples liaison [16,17]

La formation de différentes structures carbonées dans une, deux et trois dimensions est due à la combinaison linéaire des orbitales de carbone de valence. Les orbitales  $2s$  et  $2p$  peuvent être hybridées dans trois états différents  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$  (Figure. I. 1) pour former des liaisons simples, doubles ou triples, respectivement. Cela signifie que le carbone aurait 2 électrons non appariés dans ses orbitales  $p$  et qu'il ne formera que 2 liaisons, mais par le mélange des orbitales atomiques, il peut prendre une forme planaire (hybridation  $sp$ ), triangulaire (hybridation  $sp^2$ ) ou même tétraédrique (hybridation  $sp^3$ ) [16,18].

- **Hybridation  $sp$**  permet de réaliser 2 liaisons : dans ce type d'hybridation, les atomes de carbone sont reliés par une simple liaison C-C qui peuvent avoir une structure linéaire ou cyclique.
- **Hybridation  $sp^2$**  permet de réaliser 3 liaisons : les atomes de carbone se combinent avec trois autres atomes pour former des plaques parallèles appelées graphène. Les liaisons chimiques des feuilles de graphène sont des liaisons covalentes entre les orbitales hybrides  $sp^2$ , et les liaisons entre les feuilles de graphène sont dues aux forces de Van Der Waals.[19].
- **Hybridation  $sp^3$** , permet de réaliser 4 liaisons, elle est obtenue par combinaison d'atomes de carbone dont chaque atome de carbone se lie à quatre autres comme le « Diamant ».

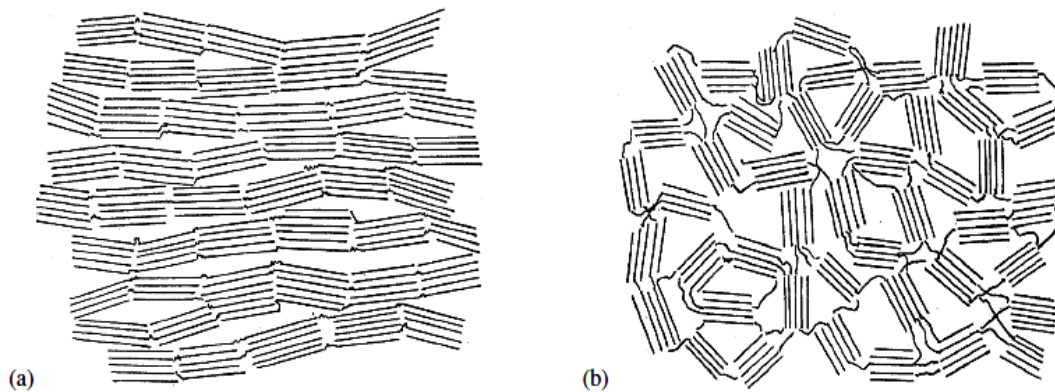


**Figure. I. 1:** Phénomène d'hybridation : Niveau d'énergie et spin des électrons avec la géométrie des liaisons covalentes [20].

Selon R.E. Franklin (1951) [21], la structure du carbone est classée en deux types, graphitisants » et non graphitisants » [22,23]

Le carbone graphitique (ordonné) est un carbone où les feuillets de graphène sont regroupés parallèlement avec un ordre cristallographique bien défini. Le carbone non graphitique est un carbone dans lequel la structure contient divers défauts et des fragments de graphène orientés de manière aléatoire [24,25]

La figure. i. 2, ci-dessous illustre les représentations schématiques des structures de graphitisation et de non graphitisation.

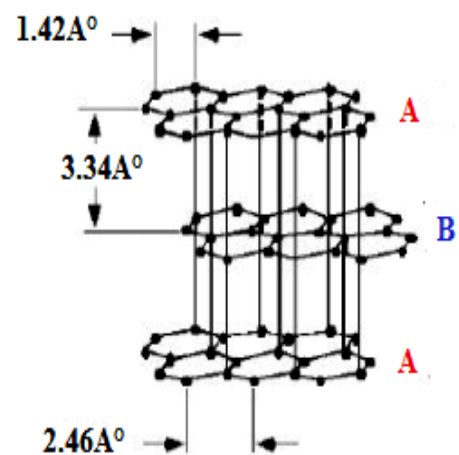


**Figure. I. 2:** Représentations schématiques des structures (a) carbonés graphitées (b) non graphitées [21].

Selon la structure électronique de l'atome libre de carbone et les différentes hybridations, il peut se présenter sous différentes formes allotropiques stables à savoir :

#### ✚ Le graphite

Le graphite est la plus stable forme du carbone, constitué par des couches empilées les un sur les autres lié par des forces de Van der Waals [16]. Il a été isolé pour la première fois en 2004 par Andre Geim et Kostya Novoselov par exfoliation mécanique du graphite avec la méthode « Scotch Tap », pour laquelle ils ont reçu un prix Nobel [26]. Cet allotrope de carbone est la forme la plus thermodynamiquement stable, un excellent conducteur électrique largement utilisé comme électrodes dans les batteries.



**Figure. I. 3:** La structure du graphite hexagonal [21].

Cette capacité électrique se produit à la suite de la délocalisation d'électron  $\pi$  dans l'atome de carbone, ce qui n'est pas possible dans la structure du diamant. La structure du graphite est constituée d'un empilement de feuillets de graphène séparés avec une distance de 3.34 Å, comme indiqué dans la figure. I. 3.

Il est constitué d'atome de carbone en hybridation  $sp^2$  formant un réseau hexagonal qui est la forme la plus stable. Il existe une autre phase métastable, une forme cristalline du graphite « rhomboédrique », où les plans du graphène sont décalés d'une longueur de liaison

(~ 0.142 nm) par rapport au plan précédent. La densité théorique du graphite est de  $2.25\text{g/cm}^3$  [27].

### ✚ Le diamant

Le diamant est un allotrope tridimensionnelle formé par un réseau d'atomes de carbone hybridés en  $sp^3$  dans une structure hexagonal « Diamant », Lonsdaélite ou cubique face à centrée qui est la structure la plus courante (Figure. I. 4) [24]. Il existe plusieurs structure cristalline du diamant tel que : le diamant hexagonal, lonsdaléte, le diamant cubique (Figure. I. 4) [11]. Dans la structure de diamant chaque atome de carbone est lié à quatre plus proches voisins par une liaison tétraédrique  $sp^3$  rigide.

En comparaison avec le graphite, le diamant est moins stable à la température ambiante et à la pression atmosphérique, donc sa synthèse à partir de graphite est très exigeante et nécessite des conditions extrêmes « haute pression » (5.6 GPa) et haute température ( $2000^\circ\text{C}$ ) en présence d'un catalyseur. Le diamant est caractérisé par une résistance chimique et mécanique élevées, et une bonne conductivité thermique. Il ne peut pas conduire l'électricité en raison de sa structure car il n'a pas d'électrons libres qui puissent conduire de courant [16].

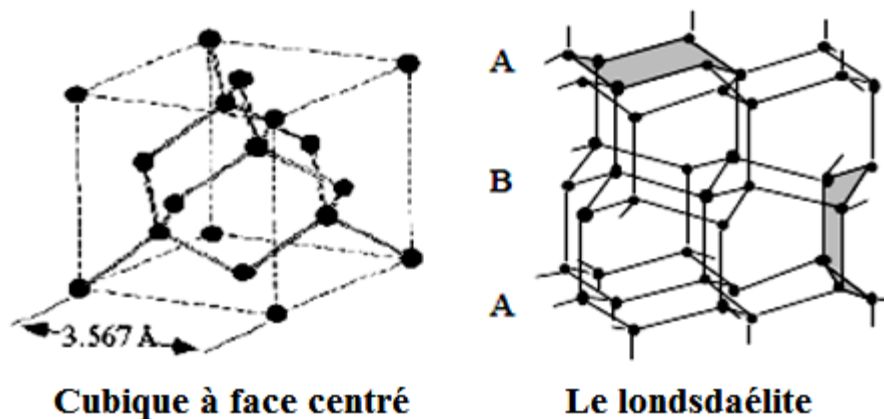
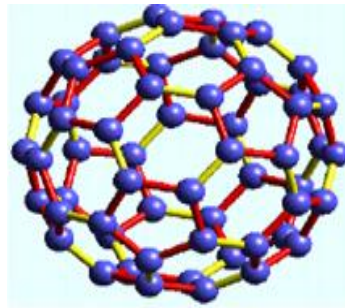


Figure. I. 4: Structure du Diamant [27].

### ✚ Le fullerène

Le fullerène, est un allotrope de carbone (0D) qui a été découvert, vers 1985 par Harold Kroto, Robert curl et Richard Smalley par la vaporisation du graphite [28]. C'est un matériau cristallin ayant une structure cubique à faces centrées (CFC) hybridé en  $sp^2$ , conçu d'une forme géométrique sphérique avec un diamètre de 1 nm ou ellipsoïdale [26]. Cet allotrope est composé de 12 pentagones et de  $m$  hexagones où :  $m = (n - 20)/2$ , ou  $n$  est le nombre totale d'atomes de carbone (Figure. I. 5) [16,29]

Selon le nombre d'atome de carbone à la surface, on distingue plusieurs type de fullerène tel que : C60, C70, C80. Généralement, le C60 contient 12 pentagones et 20 hexagones, est le type le plus stable et le plus sphérique avec  $7\text{Å}$  de diamètre [15]. La modification des fullerènes affecte leur structures électroniques, leur solubilités et leurs propriétés physiques, permettant ainsi leur utilisation dans diverses applications, y compris le stockage de la photo énergie, le photovoltaïque et la photorésistance, ainsi que des applications environnementales.



**Figure. I. 5:**Structure du fullerène C60 [15].

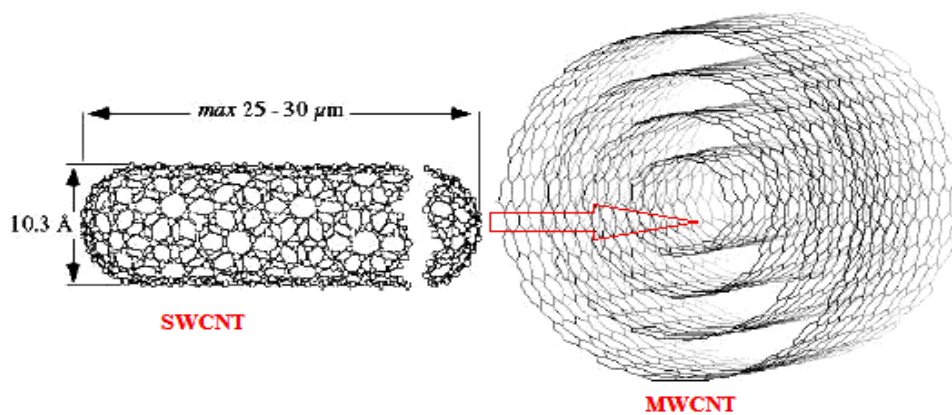
### ✚ Le graphène/ oxyde de graphène

Le graphène est une fine couche d'atomes de carbone bidimensionnel (2D) hybridés en  $sp^2$ , disposée en réseau hexagonal en nid d'abeille (une seule couche du graphite) [30,31]. Cet allotrope possède une structure stable et solide, une conductivité électrique élevée, une surface spécifique élevée (atteint  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ), une bonne conductivité thermique d'environ ( $53103 \text{ W/mK}$ ) [1,32]. Le graphène a montré des propriétés physiques exceptionnelles en raison de ses caractéristiques structurelles uniques, qui ont suscité un intérêt considérable pour la recherche dans les communautés scientifiques [33]. Parmi ces dérivés les plus connus, l'oxyde de graphène (OG) [34,35], qui peut être produit par oxydation chimique, puis réduit pour former l'oxyde de graphène réduit (rGO). Par rapport au graphène, ces matériaux fonc-

tionnalisés ont des solvants carboxy, époxy, et hydroxy, ce qui leur permet de se disperser facilement dans les solvants polaires et d'être modifiés par des biomolécules par coagulation avec des biomolécules par liaison covalente ou non covalente [32,36]. La feuille 2D de graphène peut être enroulée dans des cylindres, pour former des nanotubes ou des nano fibres de carbone [37].

### ✚ Les nanotubes de carbone (NTC)

Le nanotube de carbone a été découvert pour la première fois en 1991 par Sumio Iijima, suite à une analyse par microscopie électronique des sous produit de la synthèse du Fullerène [38]. Il se compose d'une seule couche graphitique enroulée sur elle-même formant une forme de cylindre, en se terminant par des demis sphères de fullerènes de chaque côté. Sa structure unidimensionnelle (1D), possède un arrangement hexagonal des atomes de carbone. En fonction du nombre des couches du graphène, les NTCs peuvent être divisés en NTC à paroi simple SWCNT et à parois multiples MWCNT avec 0.8 à 2 nm et 5 à 20 nm jusqu'à 100 nm de diamètre [39], respectivement (Figure. I. 6).



**Figure. I. 6:** Les formes de nanotube du carbone [40].

En outre, ils présentent une faible densité massique, une grande flexibilité qui donne d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques [33]. Les NTCs ouvrent une nouvelle voie dans le domaine de la chimie, de la physique, des matériaux et des technologies de la vie depuis leur apparition. Ils peuvent être aussi utilisées pour l'adsorption des contaminants persistants ainsi que pour la détection des polluants tel que les métaux lourds, les pesticides, ...etc.

### Le noir de carbone et les points quantiques de carbone « Quantum Dots »

Les points quantiques de carbone (0D), sont généralement des petites nanoparticules de carbone (de moins de 10 nm) [39]. Les Quantum Dots de carbone sont l'un des nanomatériaux fluorescents les plus récemment découverts. Ils contiennent généralement des noyaux amorphes ou nanocristallins avec principalement le carbone hybride  $sp^2$  [16].

Le carbone noir de « carbon Black », une sorte de carbone amorphe, largement utilisé dans l'industrie du caoutchouc, du plastique, de revêtements, des câbles, des encres d'imprimerie et des piles sèches. En outre, ce produit joue un rôle important dans l'électrocatalyse des processus d'oxydo/réduction en raison de ses propriétés et de sa capacité de conduction électrique. Récemment, certains chercheurs ont utilisé le noir de carbone comme substrat électrochimique pour modifier des électrodes [41].

#### I.3.2 Carbone amorphe

Le carbone amorphe est un matériau constitué d'une structure de carbone qui n'ont pas d'ordre cristallin à long terme. Dans cette structure les atomes de carbone sont hybridés en  $sp^3$  et en  $sp^2$ . Cela indique qu'ils peuvent former des structures tridimensionnelles, des chaînes, des anneaux de type benzène, des couches hexagonales [42]. La forme amorphe du carbone n'est pas un choix souhaitable pour la plupart des chercheurs, car leurs structures sont difficiles à déterminer ce qui limite leurs utilisations [43]. Les matériaux en carbone amorphe et spécialement les matériaux poreux ont fait l'objet de nouveaux axes de recherche ces dernières années. Par rapport aux autres matériaux poreux, les matériaux en carbone poreux présentent des propriétés particulières, telles qu'une surface spécifique élevée, un grand volume de pores, une structure de pores ouverte, un transport de masse efficace, une conductivité élevée, et une excellente stabilité chimique. Le Biochar activé est l'un des matériaux amorphes sur lequel est focalisé notre travail [44].

#### I.4 Le Biochar activé

Le carbone activé est un matériau solide riche en carbone [45]. Le principal défi de la production de ce matériau réside dans le coût de la matière première, car certains précurseurs sont coûteux et parfois toxiques, tels que les résidus de pétrole, la tourbe et les lignines non renouvelables. Ces dernières années, des recherches considérables ont été menées sur la préparation du carbone « vert » à partir des précurseurs moins coûteux, abondants, renouvelables,

par rapport à la matière première conventionnelle tel que la Biomasse, pour la production du Biochar activé [46]. La Biomasse est la partie biodégradable des produits, déchets et résidus d'origine biologique (substance végétale ou animale) [47].

Selon un rapport d'études dans le marché industriel, la demande mondiale de carbone activé a augmenté de 8.1% par ans pour atteindre 2.1 millions de tonnes métriques en 2018 [48]. Selon les chiffres extraits de la base de données Web of science en avril 2020, environ 3115 publications ont été publiées dans l'objectif de la synthèse, d'étude des propriétés et d'application de ce produit [22,49].

Parmi ces Biochars activés, ils existent ceux à base de la Biomasse lignocellulosique. Ils sont caractérisés par une surface spécifique élevée et une porosité bien développée qui sont affectées par les conditions de synthèses [50]. En outre, le type et le degré d'activation et la nature de la Biomasse affectent ses propriétés physicochimiques (composition, morphologie, structure,...etc) [51,52]. Aujourd'hui, plusieurs matériaux sont disponibles et rependus pour la production du Biochar activé y compris les sous-produits agricoles et plastiques, qui sont des sources potentielles. Pour notre part, nous avons utilisé comme Biomasse les déchets des épluchures de pomme de terre pour la production des Biochars et des Biochars activés selon un processus développé au niveau de notre laboratoire de recherche LEREC.

#### **I.4.1 Biochar à partir d'une Biomasse végétale**

##### **I.4.1.1 Composition cellulaire de la Biomasse végétale**

La Biomasse lignocellulosique est la fraction biodégradable des produits, de déchets et résidus provenant de substances végétales [53]. D'un point de vue chimique, elle est définie comme un hydrocarbure composé essentiellement de carbone, d'oxygène, d'hydrogènes, d'azote et d'éléments inorganiques de faible concentration tel que : N, Ca, K [54]. La Biomasse d'origine végétale se compose généralement de cellulose, d'hémicellulose et de la lignine (Figure. I. 7). Ces trois composants sont réticulés et liés chimiquement par des forces non covalentes. La présence de quantités élevées de C, O et H est liée à la nature des trois principaux polymères structuraux présents dans la plupart des précurseurs lignocellulosiques [53]: la cellulose avec un pourcentage de 35 à 50%, l'hémicellulose de 20 à 35% et lignine de 10 à 30% [55] avec l'amidon, ainsi que par certains composants mineurs tels que les protéines, les graisses et les cendres de 15 à 20% [56]. En raison de la richesse en teneur en car-

bone, la Biomasse lignocellulosique a pu être utilisée comme précurseur pour produire le Biochar activé [55,57].

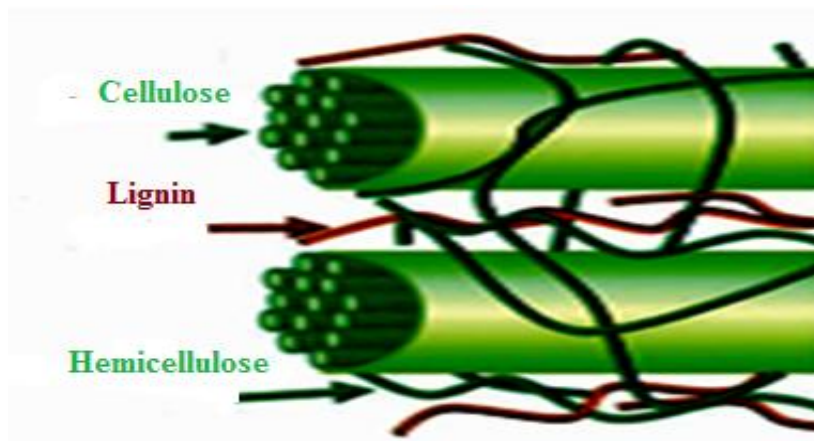


Figure. I. 7: Composition de la Biomasse lignocellulosique [25].

#### I.4.2 Présentation de la Biomasse étudiée

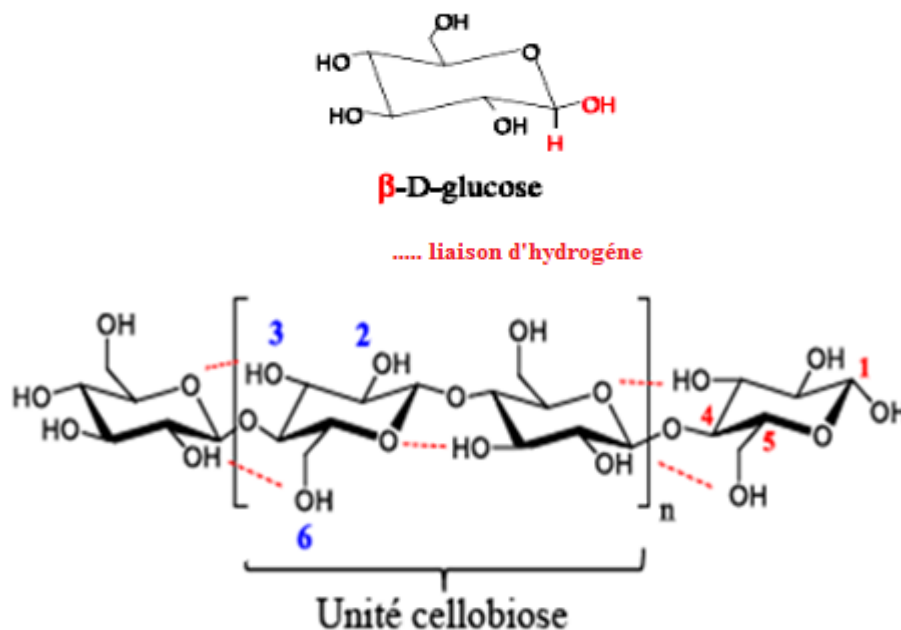
La pomme de terre (*Solanum tuberosum* L) occupe le quatrième rang des productions mondiales, après le blé, le riz et le maïs, avec une production mondiale d'environ 368 millions de tonnes [58]. Actuellement, plus de 4000 variétés de pomme de terre sont connues, la plus largement cultivée étant la *Solanum Tuberosum* [59]. Les principales variétés cultivées en Algérie sont : Spunta, Désirée, Bartina, Lisita. Le tubercule est constitué, principalement, d'eau (environ 77% du poids) et le reste est formé par la matière sèche : protéines, amidon, sucres, vitamines (C, B<sub>1</sub>), sels minéraux (K, P, Ca, Mg). L'épluchure de la pomme de terre peut représenter jusqu'à 10% du total de déchet de la pomme de terre [59]. L'épluchure de la pomme de terre contient des quantités suffisantes d'amidon 25% [60], des polysaccharides non amidonnés 30%, des protéines 18%, des lipides 1%, carbohydrates 63%, de la lignine insolubles/soluble 20% [61,62], de cellulose, d'hémicelluloses [60,63–65]. Auparavant, les déchets de pelures de pommes de terre ont été utilisés pour produire des aliments pour les animaux, des engrais et comme matières première du biogaz.

##### (a) La cellulose

La cellulose est le plus abondant bio-polymère dans la nature de formule moléculaire  $[C_6(H_2O)_5]_n$  où n peut varier entre 1000 et 5000 [24], qui constitue le principal composant des fibres végétales ce qui donne la rigidité des plantes [66]. Il s'agit d'un homopolysaccharide linéaire à longue chaîne composé d'unités  $\beta$  D- Glucose  $(C_6H_{10}O_5)_n$  (Figure. I. 8). De plus, la

cellulose est un polymère semi-cristallin qui contient à la fois des phases cristallines et des phases amorphes [67]. Les groupes hydroxyles forment des liaisons d'hydrogène inter-moléculaire avec les phases cristallines ou amorphes [25]. Ils ont tendance à retenir l'oxygène dans d'autres chaînes pour former des microfibrilles avec un degré de cristallinité élevé.

De plus, la cellulose amorphe contient quatre polymorphes (cellulose I, II, III et IV), La cellulose I (cellulose native) est un composé de deux formes cristallines, qui ont une structure monoclinique  $I_\beta$  et structure triclinique à une chaîne  $I_\alpha$  avec des liaisons d'hydrogène entre les chaînes [68,69]. La cellulose II est obtenue suite à la recristallisation de la cellulose I. De plus, la cellulose III et IV sont obtenus après un traitement chimique de la cellulose I et II.



**Figure. I. 8:** Structure chimique de la cellulose [70].

Il est bien connu que les matériaux cellulosiques peuvent être utilisés comme un adsorbant pour éliminer les polluants organiques ou inorganiques sans et avec modification. En général, les matériaux cellulosiques modifiés chimiquement présentent des meilleures performances d'adsorption que les matériaux à l'état brut [67].

### (b) L'hémicellulose

L'hémicellulose, de formule  $[C_5(H_2O)_4]_n$  est un hétéro-polysaccharide dérivés du sucre composé de xylane, de divers monosaccharides comme le xylose, manose, le galatose, l'arabinose et les acides uroniques, le xylan est un polymère hémicellulosique « polysaccha-

rides » le plus abondant dans la nature, après la cellulose [69]. L'hémicellulose est caractérisée par une structure amorphe de faible masse moléculaire qu'est facilement hydrolysée (Figure. I. 9); elle est soluble dans les milieux alcalins forts, contrairement à la cellulose [24].

Il est relié à la cellulose par des liaisons d'hydrogène situées à la surface des microfibrilles. Les pectines (polysaccharides) et l'hémicellulose sont réticulées pour former un réseau sur la paroi cellulaire végétale. Le traitement thermique de l'hémicellulose est facile à dégrader par rapport aux autres composants [71].

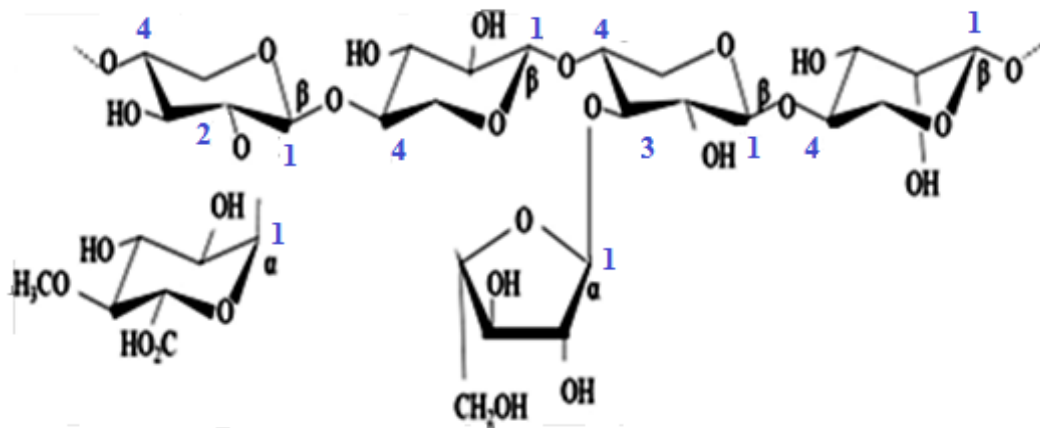


Figure. I. 9: Structure de l'hémicellulose [72].

Les microfibrilles comprennent des chaînes cellulosiques alignées qui sont maintenues ensemble par des liaisons d'hydrogène entre les groupes hydroxyles des unités de glucose répétés formant un réseau qui est entouré d'une paroi [25].

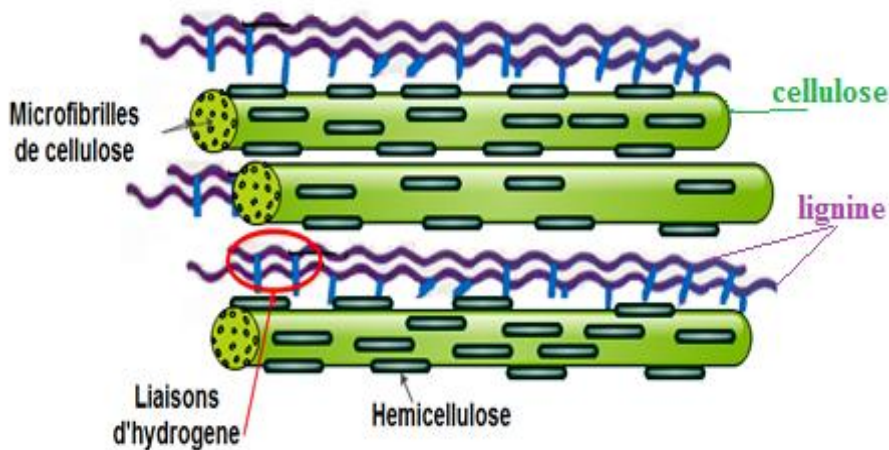
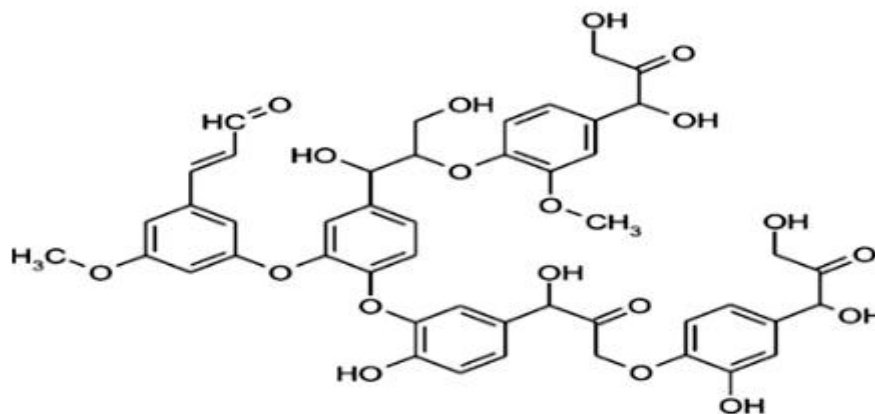


Figure. I. 10: Structure de la paroi cellulaire végétale [73].

*(c) La lignine*

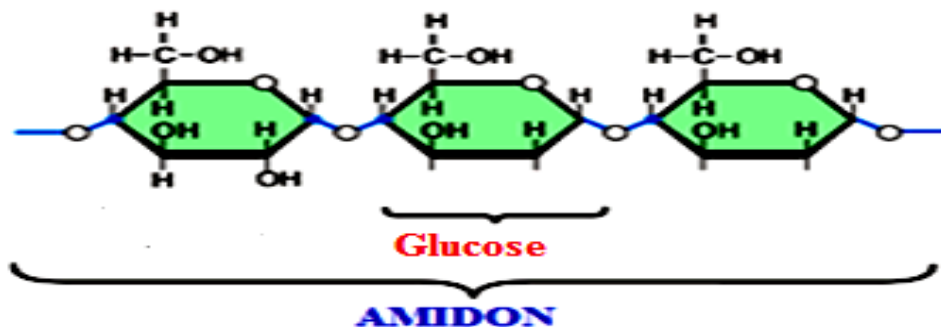
La lignine de formule  $[C_{10}H_{12}O_3]_n$  est un composé complexe de polymère amorphe insoluble formée par l'assemblage de différents acides et d'alcools qui sont couplés de façon aléatoire, et donnent lieu à une structure très complexe très résistante à la dégradation microbienne. Elle occupe l'espace entre la cellulose et l'hémicellulose dans la paroi cellulaire [47]. La Biomasse à base de lignine est une source de carbone renouvelable la plus abondante sur terre après la cellulose. La lignine est la plus thermiquement stable parmi les composants de la Biomasse [71].



**Figure. I. 11:** Structure d'une molécule de lignine [74].

*(d) L'amidon*

C'est un polymère semi cristallin de type glucide de formule chimique  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , composé de deux polymères de structure primaires différentes : 20% de l'amylose et 80% de l'amylopectine.



**Figure. I. 12:** Structure de l'amidon [75].

L'amylose est un polymère linéaire de glucopyranosyl composé de 3000 molécules lié par des liaisons glucidiques pour former des branches polymérique [76,77]. L'amylopectine est une longue chaîne de polymère qui représente la nature cristalline de l'amidon. La partie amorphe de l'amidon est représenté par l'amylose avec les branches de l'amylopectine.

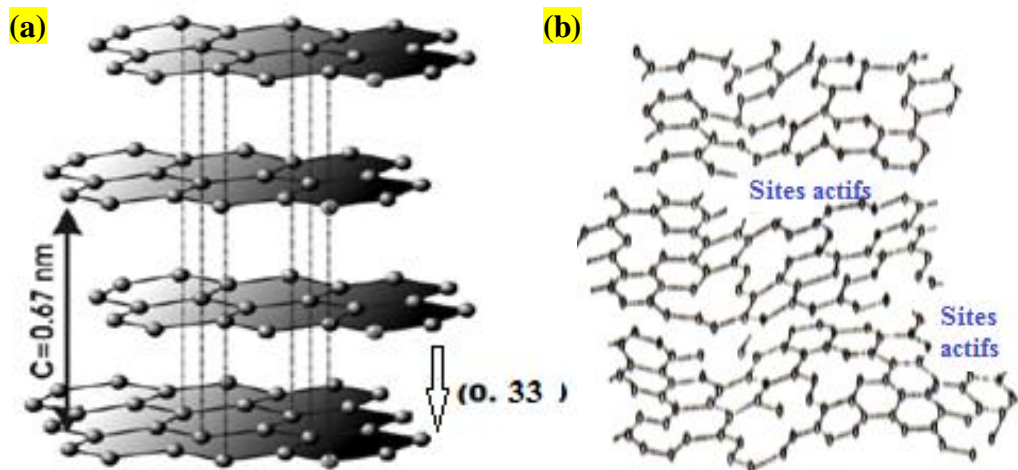
#### I.4.2.1 Propriété physico-chimique du Biochar

Le Biochar est un nouveau terme scientifique adapté depuis 2006, il est défini comme étant une matière solide carbonée résultant de la décomposition thermique de la Biomasse sans activation [78], [79]. L'activation du Biochar permet de créer une structure poreuse. Le matériau obtenu est définie par Biochar activé qui est connus par [55,80]:

- ❖ La grande surface de contact,
- ❖ La porosité bien développée,
- ❖ La stabilité chimique relative,
- ❖ La stabilité thermique élevée,
- ❖ Les divers groupes fonctionnels contenant de l'oxygène ou de l'azote,
- ❖ La bonne résistance à la corrosion,
- ❖ La bonne conductivité électrique,
- ❖ La résistance mécanique relativement élevée.

#### I.4.3 Description structurale de Biochars activés

Le Biochar activé est généralement composé de deux phases, une phase amorphe (anneaux aromatiques organisés de façon aléatoire) et une phase cristalline (feuilles poly aromatiques condensées) [49,81]. L'assemblage aléatoire de ces feuillettes est constitués par des poly cycles aromatiques hexagonaux et pentagonaux forme une structure « turbostratique » [82]. Cette structure est constitué de cristallite dans lesquels les couches de graphène sont empilé de façon parallèle mais en désordre par décalage de translation. (Figure. I. 13 (b)). L'unité structurale de base est très proche de la structure du graphite avec une simple différence à la distance inter-couches, « entre 0.34 et 0.35 nm » dans le carbone activé et 0.335 nm dans le cas du graphite. L'arrangement anisotrope, désordonné est lié à l'existence des pores, la formation de groupes fonctionnels et de la présence d'hétéroatomes (oxygène, métal, hydrogène, ....etc.) provenant de la Biomasse ou bien inséré l'ors de la production [22,24].



**Figure. I. 13:** Structure des microcristaux, (b) Structure désordonnée « turbostratique » [18].

#### I.4.4 Méthodes de synthèse des Biochars activés

Au cours des dernières années, on constate un intérêt croissant de la recherche pour la production des Biochars et des Biochars activés à base de sous-produits agricoles comme l'épluchure de la pomme de terre [83,84], l'écorce de riz [85,86], les grignons d'olives[87], les noyaux de datte [88], le marc du café [89], le cactus [90]....etc [91]. Ces derniers sont choisis non seulement à cause de leur prix, mais aussi pour limiter tous les problèmes environnementaux causés par leur dégradation bactérienne [92,93]. La valorisation des déchets agricoles occupe un intérêt majeur dans le monde et en particulier dans notre pays dans ces dernières années afin de préserver l'environnement et pour créer de nouvelles sources naturelles pour diverses applications.

#### I.4.5 Production des Biochars par carbonisation (pyrolyse)

Il existe deux types de décomposition thermique de la Biomasse [94]:

- ❖ Une pyrolyse simple
- ❖ Une carbonisation hydrothermale

##### I.4.5.1 Carbonisation simple

En pratique, la pyrolyse ou « carbonisation » de la Biomasse est une décomposition thermique effectuée sous vide ou sous atmosphère inerte (pour éviter l'oxydation du carbone par l'oxygène de l'air) pour former ce qu'on appelle « Biochar » à des températures comprises entre 400 et 850°C et atteint parfois 1000°C [95,96]. D. Cuhadaroglu et. al [97] rapporte que l'objectif de ce processus est de réduire la teneur en matière volatiles présentes dans la Bio-

masse afin d'augmenter la teneur en carbone. La carbonisation permet de produire une structure stable et partiellement poreuse.

Au cours de la carbonisation, la Biomasse subit des réactions de décomposition de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine comme illustré sur la Figure. I. 14. Une dégradation de la matière organique et des pertes d'humidité à des températures allant jusqu'à environ 120°C. L'hémicellulose se décompose entre 220 et 330 °C, la cellulose entre 315 et 400 °C, tandis que la lignine se décompose graduellement entre 150 et 600°C [98].

En général, concernant la pyrolyse de la cellulose et l'hémicellulose, le mécanisme prend en compte les réactions de déshydrations, dépolymérisation et la génération des matières volatiles telles que : une phase gazeux ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_n\text{H}_m$  et  $\text{H}_2$ ), liquide ( $\text{H}_2\text{O}$ , bio-huile), et une phase solide (Biochar et du goudron) [98,99]. L'huiles de pyrolyse est un mélange complexe d'hydrocarbure qui peut être utilisé comme combustible dans les chaudières et les moteurs pour la production de l'électricité [100]. En ce qui concerne les goudrons dégagés lors du processus, il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures condensables comportant des noyaux aromatiques, d'hydrocarbures oxygénés et d'hydrocarbures aromatiques complexes ayant un poids moléculaire supérieur à celui du benzène [101]. Le matériau « Biochar » devient plus riche en carbone, leur propriétés dépend de la nature de la Biomasse et les conditions de la pyrolyse [47,68]. Cette porosité primaire du produit carbonisé va se développer encore mieux dans l'étape qui suit qui est l'activation afin de produire un Biochar activé. Ainsi, elle favorise la formation de groupes sur la surface tels que l'hydroxyde (OH), le carbonyle (CO) et le carboxyle (COOH) [49].

Les principaux paramètres déterminant la qualité du Biochar après l'étape de la pyrolyse sont :

- ❖ La vitesse du chauffage (°C/min) ;
- ❖ Le temps de résidence dans le four (heure ou minutes) ;
- ❖ La nature de la Biomasse.

Le mécanisme de décomposition thermique de la lignine est beaucoup plus compliqué par rapport à la cellulose ; mais il est basé sur des réactions de décomposition similaires à celles de la cellulose, en raison de la composition chimique compliqué de la lignine [24].

En faisant varier les conditions expérimentales du procédé, quatre différents types de carbonisation peuvent être effectués [102,103]:

- ✚ **Pyrolyse lente** : généralement effectuée à une température de 350 à 700 °C, et une faible vitesse de chauffage de 1 à 100°C/s, un long temps de résidence dans le four qui varie de quelques minutes à quelques heures afin d'augmenter le rendement du Biochar avec la production de goudron.
- ✚ **Pyrolyse classique** : caractérisée par des conditions intermédiaires entre la pyrolyse lente et rapide.
- ✚ **Pyrolyse rapide** : est réalisée à température comprise entre 450 et 550°C. Elle est caractérisée par une vitesse de chauffage élevée de 10 à 200°C/s pendant une période très courte de 1 à 10 secondes.
- ✚ **Pyrolyse ultra rapide** : est susceptible d'être réalisée à une température comprise entre 800 et 1000 °C obtenue avec une vitesse de chauffage de 1000 °C/s dans de courtes périodes entre 5 à 10 min [102].

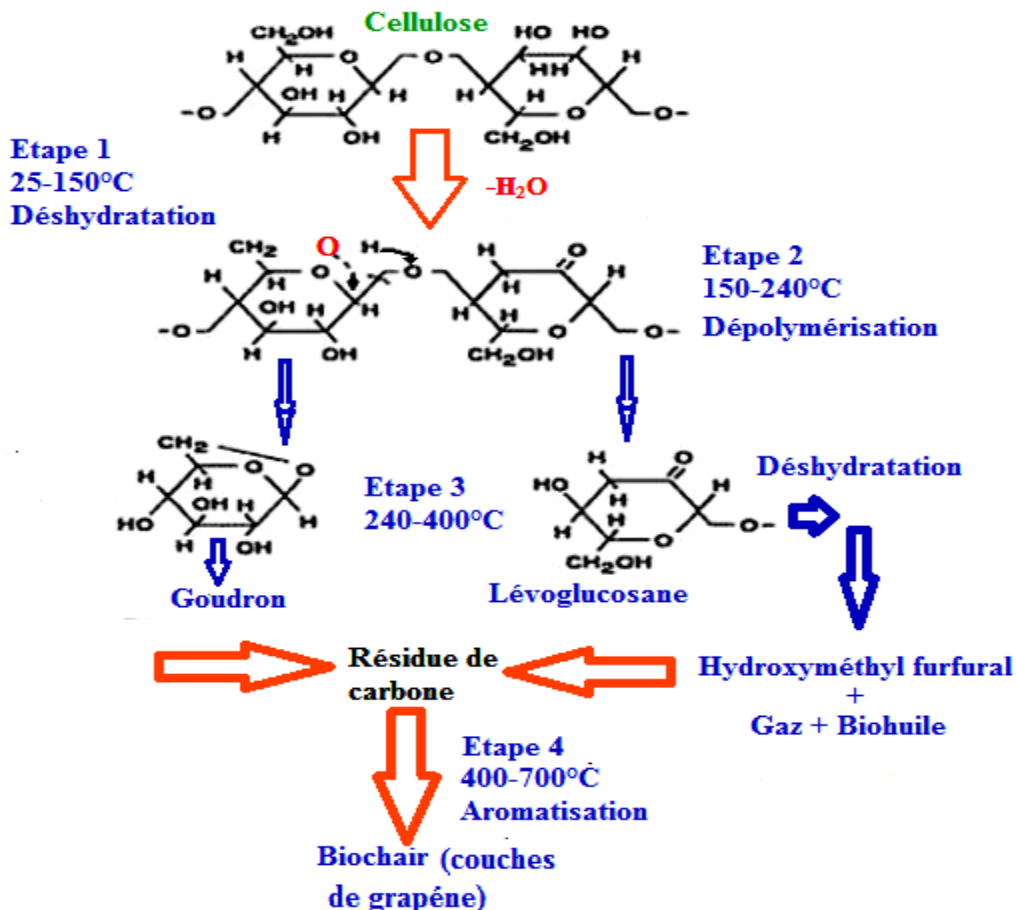


Figure. I. 14: Mécanisme de carbonisation de la cellulose ou de l'hémicellulose [24].

D'après Shafizadeh, F [104], au cours de la pyrolyse, la cellulose se décompose pour produire de lévoglucosane et de produits gazeux. Le lévoglucosane est le constituant principale du goudron [105]. Ce dernier se décompose par la suite pour produire l'acide formique, d l'acide acétique, avec du phénol et un mélange de gaz (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, et H<sub>2</sub>) [106].

Le Biochar est produit par des réactions d'aromatization de l'hydroxyméthyle furfural (*étape 4*) [24,107].

Contrairement au mécanisme de décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose, le mécanisme de décomposition de la lignine est un processus très complexe. Il entraîne la production des radicaux libres qui interagie avec d'autres molécules pour former d'autre produits difficile à se décomposé [106].

#### ***1.4.5.2 Carbonisation hydrothermale***

La carbonisation hydrothermale de la Biomasse est une conversion thermique à basse température en présence de l'eau « hydrolyse ». L'hydrolyse de la Biomasse dans l'autoclave est contrôlée entre (150-350°C) de 2 à 24h à une pression spécifique entre 2 et 10 MPa pour produire de l'hydrochair [48,108,109]. Le mécanisme de conversion de la Biomasse en carbone ce fait par plusieurs réactions telles que : l'hydrolyse de la cellulose et l'hémicellulose, la déshydratation, la décarboxylation, l'aromatization et la re-condensation [110,111].

- ✚ La déshydratation est un processus par lequel l'eau est retirée de la matrice de la Biomasse, ce qui entraîne l'élimination des groupes hydroxyles.
- ✚ La décarboxylation est l'élimination du CO<sub>2</sub> de la Biomasse.
- ✚ L'aromatization qui se produit en raison de la déshydratation et de la décarboxylation au même temps [111].

Par rapport à la carbonisation simple, l'hydrothermale a montré certaines différences [112]:

- Une consommation d'énergie plus faible,
- Une teneur en carbone plus élevée,
- Une teneur en oxygène plus faible,
- Une hydrophobicité,
- Émissions de gaz à effet de serre plus faibles.

Les propriétés physiques et la composition chimique du précurseur dépend fortement des méthodes et des conditions des procédés employées pour l'activation tel que : la température d'activation, le rapport d'imprégnation et le temps d'activation....etc [50,113]

### ***I.4.5.3 Activation des Biochars***

L'étape d'activation est nécessaire dans le processus de synthèse du Biochar activé pour obtenir un matériau carboné avec des propriétés morphologique, texturale, chimique très développées avec une augmentation sensible de sa surface spécifique [114]. L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui bloquent les pores, en créant d'autres fonctions de surface (généralement oxygénées) [115]. Il existe essentiellement deux types physique ou chimique.

#### **I.4.5.3.1 L'activation physique**

##### ***a) Activation thermique***

L'activation thermique du matériau carbonisé se fait à des températures élevées (600-900°C) sous une atmosphère oxydante comme (la vapeur d'eau, CO<sub>2</sub>, air ou le mélange des deux) [95]. Ce processus donne lieu à des produits microporeux. Tandis que, l'activation chimique permet de synthétiser des produits caractérisés par la présence des micropores et des mesopores) [49].

L'activation thermique est caractérisée par deux étapes : thermique «carbonisation» et gazéification. La carbonisation est bien définie dans la partie précédente. La gazéification est la conversion d'un solide ou liquide en un combustible gazeux [116]. La gazéification incorpore l'énergie dans les liaisons chimiques du gaz produit, mais la combustion brise ces liaisons pour libérer l'énergie pour augmenter le volume des pores et la surface des particules en éliminant des matières volatiles et les combustions du carbone [57]. La vapeur et le dioxyde de carbone agissent comme des agents oxydants à 800-1000°C comme suit [117]:

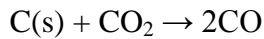
##### **Activation sous air/ou O<sub>2</sub> :**



##### **Activation à la vapeur d'eau :**



##### **Activation avec CO<sub>2</sub>:**



Eq. I. 3

Ce type d'activation consomme une énergie élevée mais donne un faible rendement en carbone [50]. Contrairement à l'activation chimique, les Biochars activés résultants n'ont pas besoins de lavage.

#### b) Activation par microonde

L'activation par des microondes est aussi utilisée pour la préparation du Biochar activé [118]. Le chauffage par microondes présente des avantages par rapport à la méthode thermique conventionnelle: efficacité élevée, une élévation rapide de la température, une répartition uniforme de la température et une économie d'énergie et du temps de traitement qui peut être considérablement réduit. Par conséquent, il est prévu que le rayonnement microondes sera une technologie fiable pour la modification des carbones activés [119]. Le transfert d'énergie est facilement transformé en chaleur à l'intérieur des particules par rotation de dipôles par conduction ionique [120]. Lorsque les rayonnements microondes sont appliquées à un matériau en cours de chauffage, l'énergie microondes résultante peut induire une rotation dipolaire à l'échelle atomique plus d'un million de fois par seconde [121]. La réponse des molécules avec un dipôle permanent au champ de potentiel appliqué est de changer leur orientation dans la direction opposée à celle du champ appliqué [122].

#### I.4.5.3.2 L'activation chimique

L'activation chimique ou bien oxydation humide est un traitement thermochimique effectuée par imprégnation du précurseur avec des agents activateurs tel que : ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , [123],  $\text{ZnCl}_2$  [124],  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  [125],  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ), à des températures modérées (400-600°C) en une seule étape [91,126].

En général, la température d'activation, le temps d'activation et le rapport d'imprégnation sont les facteurs les plus importants qui influent sur les propriétés texturales (surfaces spécifiques et les volumes des pores) des produits préparés [92]. Ce processus offre plusieurs avantages par rapport à l'activation physique, par exemple, des températures plus basses pour la pyrolyse, des produits avec une surface spécifique très élevée, des rendements plus élevés et une meilleure structure poreuse [122]. Parmi les inconvénients du processus d'activation chimique, la corrosivité du procédé et la nécessité de l'étape de lavage pour éliminer les résidus des agents activant utilisés [80,127]. L'utilisation de  $\text{KOH}$  comme agent d'activation s'est avérée efficace pour obtenir une porosité bien développée. Il est considéré

comme un agent d'activation moins toxique car certains auteurs suggèrent que l'hydroxyde de potassium KOH peut se transformer en  $K_2CO_3$  (moins toxique), pendant le processus d'activation et récupéré sous forme de carbonate après l'étape de lavage [128].

## I.4.6 Propriété des Biochars activés

### I.4.6.1 Chimie de surface

Les propriétés chimiques superficielles du Biochar activé, sont associées aux groupes fonctionnels attachés à la structure. Ces fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation mais elles dépendent de la composition de la matière première et du mode d'activation. A la surface du Biochar activé, on trouve principalement des groupes acides et basiques avec l'incorporation des hétéroatomes (Figure. I. 15). Le caractère acide du surface est lié aux groupement oxygéné tels que: groupements carboxyliques (R-COOH), phénoliques (R-OH), cabonylés (R-C=O), anhydrides (R-(C=O-O-O=C)), éthers (R(-O-)R'), quinoniques (O=R=O) et lactoniques (R-C=OO-R') [73], (Figure. I. 15). Ces groupements rendent les produits plus hydrophiles, augmentent la densité de charge négative à la surface du produit, diminuent le pH en suspension aqueuse [129].

Deux propriétés sont clairement liées à la nature des groupes chimiques de surface qui dépend de la polarité du matériau à savoir : hydrophobe (non polaire) et/ou hydrophile (polaire) [130,131]. Généralement, le carbone activé a une nature hydrophobe et par la présence des groupements oxygénés polaire à la surface, sa nature devient hydrophile par la formation des liaisons d'hydrogène après une interaction entre les groupement fonctionnels et les molécules d'eau [132].

La basicité de surface peut être associée au électron de résonance  $\pi$  des anneaux aromatiques du carbone qui attirent les protons, et les groupes contenant de l'azote qui sont capable de se lier à des protons [133–135].

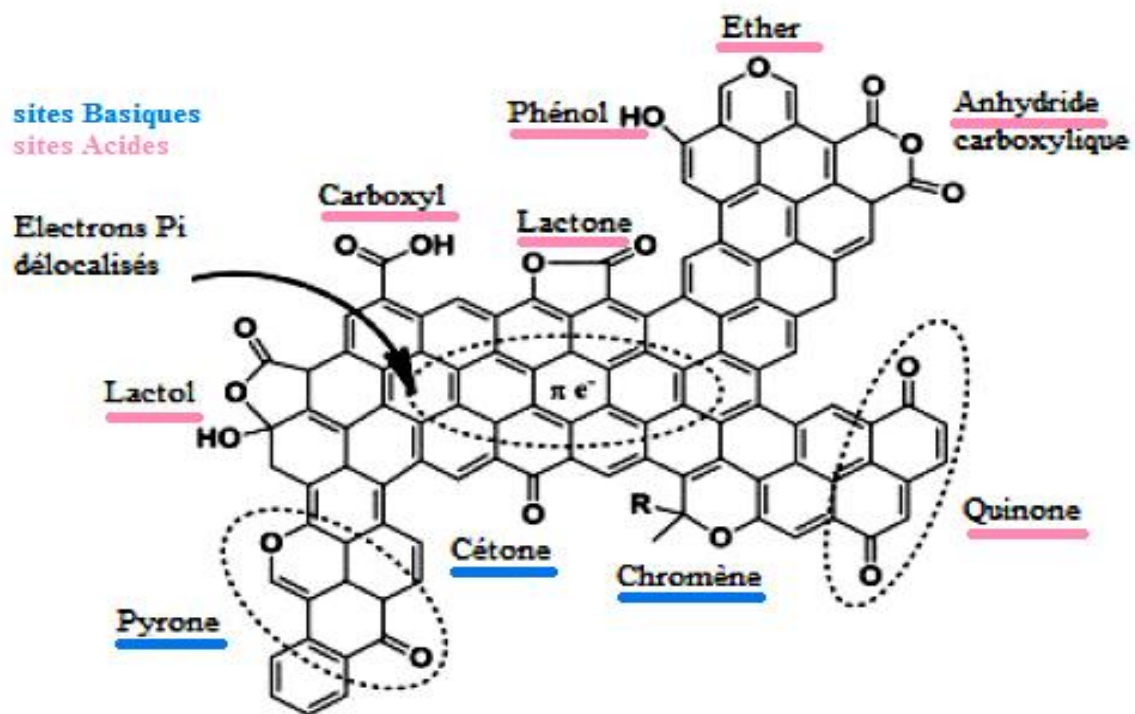


Figure. I. 15: Fonctionnalités de surface des charbons actifs [134].

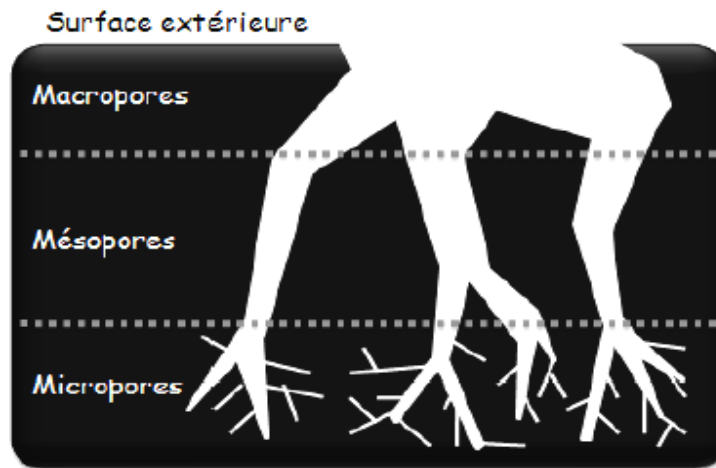
Dans les processus de traitement des eaux, la nature de la charge de surface des produits est un facteur très important qui décrit la façon dont il interagit avec le milieu. Les Biochars activés peuvent être considérés comme des adsorbants efficaces pour l'élimination de divers contaminants organiques ou inorganiques [48]. La basicité de l'adsorbant augmente avec l'augmentation de la température de carbonisation en raison de la décomposition des sels inorganiques et la formation des oxydes comme l'oxyde de calcium, de magnésium...etc [134].

#### I.4.6.2 La texture

La texture d'un produit est définie par la structure poreuse et la surface spécifique, qui est peut être la principale propriété physique qui caractérise le Biochar activé. La classification des pores est proposée par DUBININ et adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.). Ce qui permet de distinguer trois catégories de pores classés selon la taille des pores (Figure. I. 16) :

- Les macropores ou pore de transports (taille du pore > 50 nm),
- Les méso-pores (taille du pore 2-50 nm),

- Les micropores de diamètres inférieurs à 2 nm : les micropores sont divisés en deux sous-groupes (l'ultra micropore (taille du pore  $<0.7$  nm), et les super micropores (taille du pore 0.7-2 nm).



**Figure. I. 16:** Représentation schématique de la structure poreuse du charbon activé [22].

Le temps d'activation et la température jouent un rôle important dans le développement de la porosité et de la surface de l'adsorbant qui assure l'efficacité de toutes les réactions mise en jeu. Cependant, après un certain temps, cela commencent à avoir un effet négatif en raison de l'apparition des réactions secondaires, en particulier à des températures plus élevées et à des concentrations élevées de réactifs [136]. La température élevée provoque de violentes réactions qui entraînent la destruction des pores déjà développés. En outre, le type d'agent d'activation utilisé pour l'activation affecte aussi la surface et les propriétés texturales de l'adsorbant.

#### I.4.7 Applications des Biochars activés

Les Biochars activés (carbones activés), avec une surface spécifique très développée sont largement utilisés dans de nombreux domaines à savoir [137]:

- ✚ La filtration : masque à gaz, filtre à cigarettes, filtre dans les hottes de cuisine, système de filtration pour aquarium ;
- ✚ Traitement des effluents liquides : élimination des polluants organiques ou inorganiques tel que les métaux lourds [138], purification de l'eau potable ;
- ✚ Élimination des colorants [139];
  - ✚ Élimination des odeurs ;
  - ✚ Formulation pharmaceutique [140] ;

- Récupération des solvants et de l'or [141];
- Détection des polluants « pesticides »[142] ;
- Séparation de composés minéraux et organiques ;
- Élimination des déchets pharmaceutiques [143,144];
- ✚ Stockage d'énergie (super condensateurs, EDLC (electrical double-layer capacitor), batteries [145,146];
- ✚ Support dans la catalyse pour la production de nouveaux composites comme les nanoparticules métalliques (NPs) [147], [49];
- ✚ La production des piles à combustibles [148];
- ✚ Réduction des gaz à effet de serre [149] ;
- ✚ Amélioration de la fertilité des sols (diminue l'acidité des sols) [150,151] ;

## Conclusion

Dans cette partie bibliographique, il apparaît clairement que les matériaux nanostructurés à base de carbone sont des matériaux prometteurs contenant une nanostructure interne ou de surface. Les matériaux poreux nanostructurés à base de carbone sont définis comme des matériaux nanostructurés de surface, qui sont bien connus comme des matériaux efficaces pour leur surface spécifique élevée, leur texture méso-poreuse hautement développée et leurs fonctionnalités de surface. Un défi majeur dans la production de matériaux nanostructurés est d'utiliser des précurseurs à faible coût, renouvelables et abondants comme matière première.

Au terme de ce chapitre on peut conclure que les Biochars activés ayant des nanostructures carbonées peuvent être utilisés dans plusieurs domaines tout dépend des matières premières (Biomasse) et des procédés d'activation.

**Références**

- [1] S. Boulahneche, Applications des Nanomatériaux , Cas du graphène Applications des Nanomatériaux , Cas du graphène, Université 20 Aout 1955-Skikda, 2019.
- [2] P.N. Sudha, K. Sangeetha, K. Vijayalakshmi, A. Barhoum, Chapter 12 - Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market, in: Emerg. Appl. Nanoparticles Archit. Nanostructures, Elsevier Inc., 2018: pp. 341–383. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1/00012-9>.
- [3] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K. Danquah, Review on nanoparticles and nanostructured materials : history , sources , toxicity and regulations, Beilstein J. Nanotechnol. 9 (2018) 1050–1074. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>.
- [4] H. Gleiter, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, Acta Mater. 48 (2000) 1–29. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2).
- [5] V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science, Mater. Sci. Eng. C. 27 (2007) 990–993. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.09.023>.
- [6] A. Behera, S.M. Soumya, V. Deepak Kumar, Chapitre 4: Nanomaterials : fundamental principle and applications, in: Nanotechnol. Nanomater. Appl. Food, Heal. Biomed. Sci., 2019: pp. 163–193. <https://doi.org/10.1201/9780429425660-4>.
- [7] M. Rafique, M.B. Tahir, M.S. Rafique, N. Safdar, R. Tahir, Chapter 2 - Nanostructure materials and their classification by dimensionality, Elsevier Inc., n.d. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821192-2.00002-4>.
- [8] M.F. Hochella, M.G. Spencer, K.L. Jones, Nanotechnology: Nature’s gift or scientists’ brainchild?, Environ. Sci. Nano. 2 (2015) 114–119. <https://doi.org/10.1039/c4en00145a>.
- [9] V.K. Sharma, J. Filip, R. Zboril, R.S. Varma, Natural inorganic nanoparticles-formation, fate, and toxicity in the environment, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 8410–8423. <https://doi.org/10.1039/c5cs00236b>.
- [10] K. Bouafia, Etude du comportement physique des nanostructures pour les matériaux graduée (F.G.M), université Djillali Liabes Sidi Bel-Abbés, 2017.
- [11] K. Belkacem, Application des modèles d’élasticité non locale pour l’étude du comportement physique des nanostructures : Application au graphène et nanotubes, Université Sidi Bel Abbés, 2020.
- [12] C. Suryanarayana, B. Prabhu, Synthesis of Nanostructured Materials by Inert-Gas

- Condensation Methods, 2nd ed., 2006. <https://doi.org/10.1016/B978-081551534-0.50004-X>.
- [13] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K. Danquah, Review on nanoparticles and nanostructured materials : history , sources , toxicity and regulations, *J. Nanotechnol.* 9 (2018) 1050–1074. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>.
- [14] D. Ben Dahou, Nouveaux matériaux nanoporeux et bio-hybrides à base de nanoparticules minérales et / ou cellulosiques : Relation Structure / Propriétés, Université de Bretagne- Sud, 2015.
- [15] J.R. Siqueira, J. Osvaldo N, J. Olieviera, Chapitre 9: Carbon-Based Nanomaterials, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49782-4/00009-7>.
- [16] N. Slepíčková Kasálková, P. Slepíčka, V. Švorčík, Carbon nanostructures, nanolayers, and their composites, *Nanomaterials.* 11 (2021) 2368. <https://doi.org/10.3390/nano11092368>.
- [17] M.M. Sabzehmeidani, S. Mahnaee, M. Ghaedi, H. Heidari, V.A.L. Roy, Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds, *Mater. Adv.* 2 (2021) 598–627. <https://doi.org/10.1039/d0ma00087f>.
- [18] R. Gottipati, Preparation and Characterization of Microporous Activated Carbon from Biomass and its Application in the Removal of Chromium ( VI ) from Aqueous Phase, Université Rourekela, 2012.
- [19] K. Wonjae, Fabrication and characterization of graphene-based electronic devices, Université Aalto, 2015.
- [20] P. Roux-levy, Nanostructures de carbone dédiées aux interconnexions hautes fréquences, Université de Limoges, 2019.
- [21] P.F. Harris, graphite Rosalind Franklin ’ s work on coal , carbon , and graphite, *Interdiscip. Sci. Rev.* 0188 (2016) 1743–2790. <https://doi.org/10.1179/030801801679467>.
- [22] J.A. Menéndez-Díaz, I. Martín-Gullón, Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production, 2006. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80010-4](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80010-4).
- [23] X. Bertran, Comportement en milieu oxydant d’un composite carbone/carbone pour applications structurales entre 150 et 400°C dans l’aéronautique civile, Université Bordeaux1, 2014.
- [24] E. de la T. Chauvin, Préparation de charbon actif à partir de coques de noix de palmier à huile pour la récupération d’or et le traitement d’effluents cyanurés, Université de

- louvain, 2015.
- [25] B. Sajjadi, T. Zubatiuk, D. Leszczynska, J. Leszczynski, W.Y. Chen, Chemical activation of biochar for energy and environmental applications : a comprehensive review, *Rev Chem Eng.* 35 (2019) 777–815. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/revce-2018-0003>.
- [26] S. Afreen, R.A. Omar, N. Talreja, D. Chauhan, M. Ashfaq, Chapitre 17: Carbon-Based Nanostructured Materials for Energy and Environmental Remediation Applications, in: *Nanotechnol. Life Sci.*, 2018: pp. 369–392. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-02369-0\\_17](https://doi.org/10.1007/978-3-030-02369-0_17).
- [27] C. Emmenegger, Nanostructures de carbone comme composants pour le stockage d ' énergie dans les condensateurs électrochimiques à double couche ( ECDL ) par, Université de Fribourg, 2002.
- [28] S.K. Kulkarni, *Nanotechnology : Principles and Practices*, 3rd ed., 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-09171-6>.
- [29] P.N. Sudha, K. Sangeetha, K. Vijayalakshmi, A. Barhoum, Chapter 12 - Nanomaterials history, classification, unique properties, production and market, in: *Emerg. Appl. Nanoparticles Archit. Nanostructures*, Elsevier Inc., 2021: p. 0. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1/00012-9>.
- [30] Y. Ding, J. Zhu, C. Wang, B. Dai, Y. Li, Y. Qin, F. Xu, Q. Peng, Z. Yang, J. Bai, W. Cao, Y. Yuan, Y. Li, Multifunctional three-dimensional graphene nanoribbons composite sponge, *Carbon N. Y.* 104 (2016) 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.03.058>.
- [31] C.-H.H. and J.F. Zhengqing, Amarendra Dhar Dwivedi, Wan-Ning Lee, Xiao Zhao, Wen Liu, Mika Sillanpää, Dongye Zhao, Application of nanotechnologies for removing pharmaceutically active compounds in water: Development and future trends, *Environ. Sci. Nano.* (2017). <https://doi.org/10.1039/C7EN00644F>.
- [32] F. Zhao, J. Wu, Y. Ying, Y. She, J. Wang, J. Ping, Carbon nanomaterial-enabled pesticide biosensors: design strategy, biosensing mechanism, and practical application, *Trends Anal. Chem.* 106 (2018) 62–83. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.06.017>.
- [33] W. Fan, Z. Longsheng, L. Tianxi, *Graphene-Carbon Nanotube Hybrids for Energy and Environmental Applications*, Springer, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-2803-8>.
- [34] A.I.A. Sherlala, A.A.A. Raman, M.M. Bello, A. Asghar, A review of the applications

- of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption, *Chemosphere*. 193 (2018) 1004–1017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.093>.
- [35] J. William S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Water*. 208 (1957) 1937–1937. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- [36] M. Kotal, J. Kim, J. Oh, I.-K. Oh, Recent Progress in Multifunctional Graphene Aerogels, *Front. Mater.* 3 (2016) 1–22. <https://doi.org/10.3389/fmats.2016.00029>.
- [37] F. Perreault, A.F. De Faria, M. Elimelech, Environmental applications of graphene-based nanomaterials, *Chem Soc Rev.* 44 (2015) 5861–5896. <https://doi.org/10.1039/C5CS00021A>.
- [38] I. V Zaporotzkova, N.P. Boroznina, Y.N. Parkhomenko, L. V Kozhitov, Carbon nanotubes : Sensor properties . A review ☆, *Mod. Electron. Mater.* 2 (2017) 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.02.002>.
- [39] H. Zhang, Y. Huang, H. Ming, C. Gaoping, Z. Wenfeng, A. Jun Ming, R. Chen, Recent Advancement of Nanostructured Carbon for Sodium-ion Batteries, *J. Mater. Chem. A*. 8 (2019) 1604–1630. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>.
- [40] Lindsay, S.M, *Introduction to Nanoscience*, 2016.
- [41] F. Zhao, J. Wu, Y. Ying, Y. She, J. Wang, J. Ping, Carbon nanomaterial-enabled pesticide biosensors: Design strategy, biosensing mechanism, and practical application, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 106 (2018) 62–83. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.06.017>.
- [42] T.D. Nguyen, M. Thi, N. Nguyen, J.S. Lee, Carbon-Based Materials and Their Applications in Sensing by Electrochemical Voltammetry, *Inorganics*. 11 (2023) 81. <https://doi.org/10.3390/inorganics11020081>.
- [43] M.M. Sabzehmeidani, S. Mahnaee, M. Ghaedi, H. Heidari, V.A.L. Roy, Carbon based materials: A review of adsorbents for inorganic and organic compounds, *Mater. Adv.* 2 (2021) 598–627. <https://doi.org/10.1039/d0ma00087f>.
- [44] S. Putla, Z. Ruyi, V. den B. Sander, M.C. Simona, I.P. Vasile, F.S. Bert, Functionalised heterogeneous catalysts for sustainable biomass valorisation, *Chem Soc Rev.* 47 (2018) 8349. <https://doi.org/10.1039/c8cs00410b>.
- [45] Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, A. Li, Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents : A review, *Sci. Total Environ.* 746 (2020) 141094. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141094>.

- [46] M. Bernardo, N. Lapa, I. Matos, I. Fonseca, Critical discussion on activated carbons from bio - wastes - environmental risk assessment, *Bol. Grup. Español Carbón Conclusions*. 2 (2016) 18–21. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:132301596>.
- [47] R.Z. Amdani, *Raman Spectroscopy for Characterizing Porous Carbon Material*, Université de LUND, 2020.
- [48] H.N. Tran, S.J. You, H.P. Chao, Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method, *J. Environ. Manage.* 188 (2017) 322–336. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.003>.
- [49] R. Pereira, D. Astruc, *Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents : Recent advances and applications*, Elsevier B.V., 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213585>.
- [50] T. Krithiga, X.J. Sabina, B. Rajesh, H. Ilbeygi, A.N. Shetty, R. Reddy, J. Karthikeyan, Cooked Food Waste — An Efficient and Less Expensive Precursor for the Generation of Activated Carbon, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 18 (2018) 4106–4113. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15185>.
- [51] S.M. Yakout, G.S. El-deen, Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) S1155–S1162. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>.
- [52] A. Elmouwahidi, B.-G. Esther, F.P.-C. Agustín, J.M.-H. Francisco, C.-M. Francisco, Activated carbons from KOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activation of olive residues and its application as supercapacitorelectrodes, *Electrochim. Acta.* 229 (2017) 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.152>.
- [53] D. Shen, R. Xiao, S. Gu, H. Zhang, *Chapitre 9: The Overview of Thermal Decomposition of Cellulose in Lignocellulosic Biomass*, 2013. <https://doi.org/10.5772/51883>.
- [54] P. Gao, Y. Zhou, F. Meng, Y. Zhang, Z. Liu, W. Zhang, Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization, *Energy.* 97 (2016) 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.123>.
- [55] K.S. Ukanwa, K. Patchigolla, R. Sakrabani, E. Anthony, S. Mandavgane, A Review of Chemicals to Produce Activated Carbon from Agricultural Waste Biomass, *Sustainable.* 11 (2019) 1–35. <https://doi.org/10.3390/su11226204>.
- [56] S. Nizamuddin, H. Ahmed, G.J. Gri, N.M. Mubarak, W. Bhutto, R. Abro, S. Ali, B. Si,

- An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73 (2017) 1289–1299. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.122>.
- [57] P.G.-G. CONACYT-Centro, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 82 (2018) 1393–1414. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>.
- [58] U. Samotyja, Potato Peel as a Sustainable Resource of Natural Antioxidants for the Food Industry, *Potato Res.* 62 (2019) 435–451. <https://doi.org/10.1007/s11540-019-9419-2>.
- [59] B. Rodríguez-Martínez, B. Gullón, R. Yáñez, Identification and recovery of valuable bioactive compounds from potato peels: A comprehensive review, *Antioxidants.* 10 (2021) 1–18. <https://doi.org/10.3390/antiox10101630>.
- [60] A. Javed, A. Ahmad, A. Tahir, U. Shabbir, M. Nouman, Potato peel waste — its nutraceutical, industrial and biotechnological applications, *Agric. Food.* 4 (2019) 807–823. <https://doi.org/10.3934/agrfood.2019.3.807>.
- [61] M.E. Camire, D. Violette, M.P. Dougherty, M.A. McLaughlin, Potato Peel Dietary Fiber Composition: Effects of Peeling and Extrusion Cooking Processes, *J. Agric. Food Chem.* 45 (1997) 1404–1408. <https://doi.org/10.1021/jf9604293>.
- [62] S. Liang, A.G. McDonald, Chemical and thermal characterization of potato peel waste and its fermentation residue as potential resources for biofuel and bioproducts production, *J. Agric. Food Chem.* 62 (2014) 8421–8429. <https://doi.org/10.1021/jf5019406>.
- [63] S.L. Sampaio, S.A. Petropoulos, A. Alexopoulos, S.A. Heleno, C. Santos-buelga, L. Barros, I.C.F.R. Ferreira, Potato peels as sources of functional compounds for the food industry: A review, *Trends Food Sci. Technol.* 103 (2020) 118–129. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.07.015>.
- [64] Z. Zhang, X. Luo, Y. Liu, P. Zhou, G. Ma, Z. Lei, L. Lei, A low cost and highly efficient adsorbent (activated carbon) prepared from waste potato residue, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 49 (2015) 206–211. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.11.024>.
- [65] N. Gupta, A.K. Kushwaha, M.C. Chattopadhyaya, Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution, *Arab. J. Chem.* 9 (2016) S707–S716. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.07.021>.

- [66] N. Fittipaldi, J. Pessoa, A. Feitosa, F. Miguel, J. Paulo, S. Morais, F. Karine, M. De Sá, M. De Souza, M. De Freitas, Bacterial cellulose nanocrystals produced under different hydrolysis conditions : Properties and morphological features, *Carbohydr. Polym.* 155 (2017) 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.090>.
- [67] S. Hokkanen, A. Bhatnagar, A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity, *Water Res. J.* 91 (2016) 156–173. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>.
- [68] Suhas, V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, R. Singh, M. Chaudhary, S. Kushwaha, Cellulose : A review as natural , modified and activated carbon adsorbent, *Bioresour. Technol.* 216 (2016) 1066–1076. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106>.
- [69] S. Sabiha-Hanim, A. Aziatul-Akma, Polymer characterization of cellulose and hemicellulose, *Polym. Sci. Res. Adv. Pract. Appl. Educ. Asp.* (2016) 404–411.
- [70] J. Brand, Fonctionnalisation chimique des nanocristaux de cellulose par acylation avec les esters de vinyle : impact sur les propriétés de revêtements chargés en nanocellulose, Université de Bordeaux, 2016.
- [71] J. Lee, A.K. Sarmah, E.E. Kwon, Chapitre 1: Production and formation of biochar, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00001-7>.
- [72] O. Benaimeche, N.T. Seghir, *The Utilization of Vegetable Fibers in Cementitious Materials*, Elsevier Ltd., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11596-6>.
- [73] E.F. Ibanez, *Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous*, Université de Neuchatel, 2002.
- [74] K. Larbi, *Préparation et caractérisation de carbones activés à partir de mélanges de précurseurs lignocellulosiques*, Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaghanem, 2018.
- [75] A. Seyed Bhrani, *Modification des propriétés physico-chimiques de l' amidon par procédés hydrothermiques : Contribution à l' étude des transferts couplés chaleur-masse*, Université de La Rochelle, 2013.
- [76] L. Luchese, J.C. Spada, I.C. Tessaro, Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films, *Appl. Polym. Sci.* 46564 (2018) 1–11. <https://doi.org/10.1002/app.46564>.
- [77] L. Hadisoewignyo, K. Foe, R.R. Tjandrawinata, Isolation and characterization of Agung banana peel starch from East Java Indonesia, *Int. Food Res. J.* 24 (2017) 1324–1330.
- [78] Y. Li, A. Meas, S. Shan, R. Yang, X. Gai, H. Wang, N. Tsend, Hydrochars from

- bamboo sawdust through acid assisted and two-stage hydrothermal carbonization for removal of two organics from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 261 (2018) 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.108>.
- [79] M. Zhao, Y. Dai, M. Zhang, C. Feng, B. Qin, W. Zhang, N. Zhao, Mechanisms of Pb and/or Zn adsorption by different biochars: Biochar characteristics, stability, and binding energies, *Sci. Total Environ.* 717 (2020) 136894. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136894>.
- [80] F. Güzel, H. Saygı, Novel and sustainable precursor for high-quality activated carbon preparation by conventional pyrolysis: Optimization of produce conditions and feasibility in adsorption studies, *Adv. Powder Technol.* 29 (2018) 726–736. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.12.014>.
- [81] L. Leng, H. Huang, H. Li, J. Li, W. Zhou, Biochar stability assessment methods: A review, *Sci. Total Environ.* 647 (2019) 210–222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.402>.
- [82] İ. Demiral, C.A. Şamdan, Preparation and characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *J. Sci. Technol. A- Appl. Sci. Eng.* 2016. 17 (2016) 125–138. <https://doi.org/10.18038/btda.64281>.
- [83] G.Z. Kyzas, A.C. Mitropoulos, Zero - Cost Agricultural Wastes as Sources for Activated Carbons Synthesis: Lead Ions Removal from Wastewaters †, *Proceedings.* 2 (2018) 13–21. <https://doi.org/10.3390/proceedings2110652>.
- [84] G.Z. Kyzas, E.A. Deliyanni, K.A. Matis, Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption, *Colloids Surfaces A.* 490 (2015) 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.038>.
- [85] Y. Li, X. Zhang, R. Yang, G. Li, C. Hu, The role of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in the preparation of activated carbon from NaOH-treated rice husk residue, *RSC Adv.* 5 (2015) 32626–32636. <https://doi.org/10.1039/C5RA04634C>.
- [86] E. Menya, P.W. Olupot, H. Storz, M. Lubwama, Y. Kiros, Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review, *Chem. Eng. Res. Des.* 129 (2017) 271–296. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.008>.
- [87] N.T. Abdel-ghani, G.A. El-chaghaby, M.H. Elgammal, E.A. Rawash, Optimizing the preparation conditions of activated carbons from olive cake using KOH activation, *New Carbon Mater.* 31 (2016) 492–500. <https://doi.org/10.1016/S1872->

- 5805(16)60027-6.
- [88] Z. Merzougui, F. Addoun, Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons application to the treatment of waters, *Desalination*. 222 (2008) 394–403. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.134>.
- [89] R. Lafi, A. Hafiane, Removal of methyl orange ( MO ) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste ( MCWs ), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 58 (2016) 424–433. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.035>.
- [90] M. Ouhammou, L. Lahnine, S. Mghazli, N. Hidar, M. Bouchdoug, A. Jaouad, L. Mandi, M. Mahrouz, Valorisation of cellulosic waste basic cactus to prepare activated carbon, *J. Saudi Soc. Agric. Sci.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jssas.2017.03.003>.
- [91] M. Eric, H. Sadok, M. Eric, H. Sadok, " Preparation of activated carbon based on synthetic and agricultural wastes : application to the adsorption of methyl orange " Référence bibliographique, *Rev. Des Energies Renouvelables*. 18 (2015) 575–586.
- [92] S. Li, K. Han, J. Li, M. Li, C. Lu, Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation, *Microporous Mesoporous Mater.* 243 (2017) 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.052>.
- [93] W. Chen, M. Gong, K. Li, M. Xia, Z. Chen, H. Xiao, Y. Fang, Y. Chen, H. Yang, H. Chen, Insight into KOH activation mechanism during biomass pyrolysis : Chemical reactions between O-containing groups and KOH, *Appl. Energy*. 278 (2020) 115730. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115730>.
- [94] T. Tatarchuk, M. Bououdina, chapitre 4: Green and Ecofriendly Materials for the Remediation of Inorganic and Organic Pollutants in Water, Springer International Publishing, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-75484-0>.
- [95] K.A. Adegoke, O. Solomon, Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents, *Water Resour. Ind.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002>.
- [96] S. Shyam, J. Arun, K. Panchamoorthy, G. Ribhu, M. Ashish, S. Ajay, Biomass as source for hydrochar and biochar production to recover phosphates from wastewater : A review on challenges , commercialization , and future perspectives, *Chemosphere*. 286 (2022) 131490. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131490>.
- [97] D. Cuhadaroglu, O.A. Uygun, Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation, *African J. Biotechnol.* 7 (2008) 3703–3710. <https://doi.org/10.5897/AJB08.588>.
- [98] L. Bouziane, Elimination des métaux lourds par des déchets solides de faible cout en

- mode statique et dynamique. Application de différents plans d'expériences, Université Badji mokhtar -Annaba, 2018.
- [99] W. Nor, R. Wan, M. Wahab, M. Hisham, M.A. Yarmo, Highly Porous Carbon Materials from Biomass by Chemical and Carbonization Method: A Comparison Study, *J. Chem.* 6 (2013) 620346.
- [100] A. Missaoui, Etude de la conversion de la biomasse en énergie par un procédé hydrothermal de carbonisation - Caractérisation des produits issus des grignons d'olive, Université d'Orléans, 2019.
- [101] M.L. Sekirifa, Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, Université Badji mokhtar Annaba, 2013.
- [102] B. Bushra, N. Remya, Biochar from pyrolysis of rice husk biomass — characteristics, modification and environmental application, *Biomass Convers. Biorefinery.* (2020) 7–12. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01092-3> REVIEW ARTICLE Biochar.
- [103] H. Zheng, B. Liu, G. Liu, Z. Cai, C. Zhang, Chapter 19: Potential Toxic Compounds in Biochar: Knowledge Gaps Between Biochar Research and Safety, Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00019-4>.
- [104] F. SHAFIZADEH, *Pyrolytic Reactions and Products of Biomass*, 1985.
- [105] T. Fateh, Etude expérimentale et numérique de la cinétique de décomposition thermique de contreplaqués en bois, Université de Poitiers, 2012.
- [106] P.R. Yaashikaa, P.S. Kumar, S. Varjani, A. Saravanan, A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy, *Biotechnol. Reports.* 28 (2020) e00570. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570>.
- [107] P. Basu, Chapitre: 5 Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812992-0/00005-4>.
- [108] A. Islam, I.A.W. Tan, A. Benhouria, M. Asif, B.H. Hameed, Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation, *Chem. Eng. J.* 270 (2015) 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.01.058>.
- [109] Y. Li, A. Meas, S. Shan, R. Yang, X. Gai, H. Wang, Hydrochars from bamboo sawdust through acid assisted and two-stage hydrothermal carbonization for removal of two organics from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 261 (2018) 257–264.

- <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.108>.
- [110] C. Laginhas, J.M.V. Nabais, M.M. Titirici, Activated carbons with high nitrogen content by a combination of hydrothermal carbonization with activation, *Microporous Mesoporous Mater.* 226 (2016) 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.047>.
- [111] J. Fang, L. Zhan, Y. Sik, B. Gao, Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass, *J. Ind. Eng. Chem.* 57 (2018) 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.026>.
- [112] W. Yang, H. Wang, M. Zhang, J. Zhu, J. Zhou, S. Wu, Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo, *Bioresour. Technol.* 205 (2016) 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.068>.
- [113] M. Hossain, W. Wu, W. Xu, M. Chowdhury, A. Jhavar, D. Machin, P. Charpentier, High-Surface-Area Mesoporous Activated Carbon from Hemp Bast Fiber Using Hydrothermal Processing, *Carbon Res.* 4 (2018) 38. <https://doi.org/10.3390/c4030038>.
- [114] C. Ayral, *Élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*, Université de Toulouse, 2009.
- [115] P. Taylor, A.A. Ahmad, A. Idris, Preparation and characterization of activated carbons derived from bio-solid: a review, *Desalin. Water Treat.* (2014) 37–41. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.808797>.
- [116] P. Basu, *Chapitre 8: Design of Biomass Gasifiers*, Elsevier Inc., 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396488-5.00008-3>.
- [117] N. Hagemann, K.S. Id, H. Schmidt, M.A. Böhrer, T.D. Bucheli, Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs, *Water.* 10 (2018) 182. <https://doi.org/10.3390/w10020182>.
- [118] C. Cheng, H. Liu, P. Dai, X. Shen, J. Zhang, T. Zhao, Microwave-assisted preparation and characterization of mesoporous activated carbon from mushroom roots by phytic acid (C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>O<sub>24</sub>P<sub>6</sub>) activation, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 67 (2016) 532–537. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.08.032>.
- [119] A. Maryani, R. Farma, M. Deraman, Effect of Pre-carbonization Time on the Properties of Terminalia Catappa Fruit Shells-based Activated Carbon by Microwave Assisted KOH Activation, *Appl. Sci. Technol.* 1 (2017) 1–6.
- [120] O. Baytar, Ş. Ömer, C. Saka, Sequential application of microwave and conventional heating methods for preparation of activated carbon from biomass and its methylene

- blue adsorption, *Appl. Therm. Eng. J.* 138 (2018) 542–551. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.04.039>.
- [121] S.S. Lam, R.K. Liew, Y.M. Wong, P.N.Y. Yek, N.L. Ma, C.L. Lee, H.A. Chase, Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent, *J. Clean. Prod.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.131>.
- [122] Q. Yang, X. Pan, F. Huang, K. Li, Fabrication of High-Concentration and Stable Aqueous Suspensions of Graphene Nanosheets by Noncovalent Functionalization with Lignin and Cellulose Derivatives, *J. Phys. Chem.* 114 (2010) 3811–3816.
- [123] Y. El Maguana, N. Elhadiri, M. Bouchdoug, M. Benchanaa, Study of the influence of some factors on the preparation of activated carbon from walnut cake using the fractional factorial design Y., *Biochem. Pharmacol.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.023>.
- [124] R. Chen, L. Li, Z. Liu, M. Lu, C. Wang, H. Li, W. Ma, S. Wang, Preparation and characterization of activated carbons from tobacco stem by chemical activation, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 67 (2017) 713–724. <https://doi.org/10.1080/10962247.2017.1280560>.
- [125] J. Bedia, C. Belver, S. Ponce, J. Rodriguez, J.J. Rodriguez, Adsorption of antipyrine by activated carbons from FeCl<sub>3</sub>-activation of Tara gum, *Chem. Eng. J.* 333 (2018) 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.161>.
- [126] M.N. Alaya, M.A. Hourieh, A.M. Youssef, F.E.F. Science, Adsorption Properties of Activated Carbons Prepared from Olive Stones, *Adsorpt. Sci. Technol.* 1 (1999) 27–42. <https://doi.org/10.1260/0263617001493251>.
- [127] K.K. Beltrame, A.L. Cazetta, P.S.C. De Souza, L. Spessato, T.L. Silva, V.C. Almeida, Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 147 (2018) 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.034>.
- [128] V. Montes, J.M. Hill, Activated carbon production: Recycling KOH to minimize waste, *Mater. Lett.* 220 (2018) 238–240. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.019>.
- [129] M.S. Shafeeyan, W. Mohd, A. Wan, A. Houshmand, A. Shamiri, A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 89 (2010) 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>.
- [130] I. Feddal, Contribution a l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique :

- bleu de méthylène (BM), sur des matériaux argileux modifiés, Université Djillali Liabes, 2016.
- [131] A. Tomczyk, Biochar physicochemical properties : pyrolysis temperature and feedstock kind effects, *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*. 19 (2020) 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>.
- [132] S.C.R. Marques, Different approaches to the development and use of carbon materials for water treatment purposes, Université de Lisboa, 2017.
- [133] B. Doczekalska, Z. Katolik, O. Grazyna, K. Zbigniew, Activated carbons from plant materials, *For. Wood Technol.* 91 (2015) 88–91.
- [134] M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 1219–1225. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>.
- [135] M. Ziati, Adsorption et électrosorption de l'arsenic ( III ) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement, Université Badji okhtar - Annaba, 2012.
- [136] P. Devi, A.K. Saroha, Technology Improvement in performance of sludge-based adsorbents by controlling key parameters by activation / modification : A critical review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 46 (2016) 1704–1743. <https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1260902>.
- [137] B. Wang, B. Gao, J. Fang, Recent advances in engineered biochar productions and applications, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 47 (2017) 2158–2207. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1418580>.
- [138] G. Özsin, M. Kılıç, E. Apaydın, V. Ayşe, E. Pütün, Chemically activated carbon production from agricultural waste of chickpea and its application for heavy metal adsorption : equilibrium , kinetic , and thermodynamic studies, *Appl. Water Sci.* 9 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0942-8>.
- [139] A. Herrera-gonz, Elimination of textile dyes using activated carbons prepared from vegetable residues and their characterization, *J. Environ. Manage.* 181 (2016) 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.06.026>.
- [140] M.J. Ahmed, Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Review, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.etap.2017.01.004>.
- [141] W. Zhou, H. Liang, Y. Lu, H. Xu, Y. Jiao, Adsorption of gold from waste mobile

- phones by biochar and activated carbon in gold iodized solution, *Waste Manag.* 120 (2021) 530–537. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.10.017>.
- [142] A. Derylo-marczewska, M. Blachnio, A.W. Marczewski, A. Swiatkowski, Adsorption of chlorophenoxy pesticides on activated carbon with gradually removed external particle layers, *Chem. Eng. J.* 308 (2017) 408–418. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.082>.
- [143] L.F. Delgado, P. Charles, K. Glucina, C. Morlay, The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon — A review, *Sci. Total Environ.* 435–436 (2012) 509–525. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.046>.
- [144] F.M.M. Al-hindi, R. Yahfoufi, G.M. Ayoub, The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions: a review, *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology.* 17 (2017) 109–145. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9456-8>.
- [145] A.M. Dehkoda, N. Ellis, E. Gyenge, Electrosorption on activated biochar: Effect of thermo-chemical activation treatment on the electric double layer capacitance, *J. Appl. Electrochem.* 44 (2014) 141–157. <https://doi.org/10.1007/s10800-013-0616-4>.
- [146] C. Zhan, X. Yu, Q. Liang, W. Liu, Y. Wang, R. Lv, Z. Huang, F. Kang, Flour food waste derived activated carbon for high-performance supercapacitors, *R. Soc. Chem. Adv.* 00 (2016) 1–3. <https://doi.org/10.1039/C6RA18056F>.
- [147] J. Lee, K. Kim, E.E. Kwon, Biochar as a Catalyst, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 77 (2017) 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.002>.
- [148] L.K. Palniandy, L.W. Yoon, W.Y. Wong, S. Yong, Application of Biochar Derived from Different Types of Biomass and Treatment Methods as a Fuel Source for Direct Carbon Fuel Cells, *Energies.* 12 (2019) 1–15. <https://doi.org/doi:10.3390/en12132477>.
- [149] N. Kaya, Investigation of effectiveness of pine cone biochar activated with KOH for methyl orange adsorption and CO<sub>2</sub> capture, *Biomass Convers. Biorefinery.* 11 (2020) 1067–1083. <https://doi.org/doi.org/10.1007/s13399-020-01063-8>.
- [150] I. Wani, V. Kushvaha, A. Garg, R. Kumar, S. Naik, P. Sharma, biochar in geo-engineering infrastructure Review on effect of biochar on soil strength: Towards exploring usage of biochar in geo - engineering infrastructure, *Biomass Convers. Biorefinery.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02795-5>.
- [151] L. Zhao, X. Cao, Q. Wang, F. Yang, S. Xu, Mineral Constituents Profile of Biochar Derived from Diversified Waste Biomasses: Implications for Agricultural

Applications, J. Environ. Qual. 11 (2013) 545–552.  
<https://doi.org/10.2134/jeq2012.0232>.

## **CHAPITRE II**

# **Généralités sur les colorants et les méthodes de traitement**

## Introduction

**N**ous vivons dans un monde où tout est coloré par des colorants naturels (extrait du milieu naturel comme les plantes) ou de synthèse. Un colorant est une substance qui présente deux caractéristiques particulières, à savoir sa couleur et sa capacité à être fixée sur un support comme une fibre en raison de l'interaction entre la molécule du colorant et le substrat. En 1856, William Henry Perkin découvre la mauvéine, qui est le premier colorant synthétique. Cette découverte a ouvert la voie à de nombreuses industries de créer d'autres colorants synthétiques. Le développement industriel dans ce domaine peut provoquer des problèmes de pollution qui affectent la vie humaine et aquatique [1].

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur les colorants ainsi que leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine. Dans la seconde partie, nous allons exposer les différents procédés de traitements des rejets colorés.

### II.1 Généralités sur les colorants

#### II.1.1 Composition chimique des colorants

Les colorants sont des composés aromatiques, qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires [2]. Les modifications des rayonnements entraînent une absorption sélective d'énergie par deux groupements caractéristiques des colorants à savoir : les chromophores et les auxochromes [3].

Les chromophores sont des groupes d'atomes responsables de la coloration de la molécule. Ils contiennent les groupes fonctionnels suivants : azo ( $\text{N}=\text{N}-$ ), nitroso ( $-\text{NO}$  ou  $-\text{N}-\text{OH}$ ), carbonyle ( $=\text{C}=\text{O}$ ), vinyl ( $-\text{C}=\text{C}-$ ), nitro ( $-\text{NO}_2$  ou  $=\text{NO}-\text{OH}$ ), soufre ( $>\text{C}=\text{S}$ ). Les auxochromes permettent d'augmenter la coloration en offrant une affinité envers la surface des fibres et une bonne solubilité dans l'eau [4]. Cependant, les groupes d'auxochromes sont : ( $-\text{NH}_2$ ), méthylamino ( $-\text{NHCH}_3$ ), diméthylamino ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), hydroxyle ( $-\text{OH}$ ), alcoxyle ( $-\text{OR}$ ), carboxyle ( $-\text{COOH}$ ) et radicaux sulfoniques ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ).

Ces substances sont utilisées dans plusieurs domaines pour colorer différents substrats, tel que les médicaments, le papier, la fourrure, les graisses, le cuir, les produits cosmétiques, le plastique...etc.

## II.1.2 Classification des colorants

Les colorants sont essentiellement des composés organiques qui possèdent des structures très complexes. Annuellement, plus de  $7 \cdot 10^5$  tonnes de colorants sont produites dans le monde chaque année et plus de 100 000 colorants sont commercialisés [5,6]. La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (classification chimique) ou en fonction de leur application à divers substrats (classification tinctoriale) [7].

### II.1.2.1 Classification chimique

La classification chimique des colorants repose sur la nature de son groupe chromophore et plus précisément de la structure chimique du colorant, comme indiqué dans le tableau. II.1 .

**Tableau. II. 1:** Classification chimique des colorants [8,9].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Représentent 50 % de la production mondiale ;</li> <li>-Caractéristiques chimique : acides, basiques, dispersés, solubles dans l'eau, ...etc.</li> <li>- ils comprennent un ou plusieurs groupes azoïques insoluble (<math>-N=N-</math>) liés à des structures aromatiques contenant des groupes fonctionnels tels que <math>-OH</math> et <math>-SO_3H</math>.</li> <li>- Ils sont classés en trois catégories : les monoazoïques, les diazoïques et les polyazoïques ;</li> <li>-Toxiques, cancérigènes ;</li> <li>- Les colorants diazoïques sont considérés comme plus toxiques ;</li> <li>- Utilisés dans l'industrie textile ;</li> </ul>
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Ils représentent 23% des colorants de synthèse ;</li> <li>-Dérivés de l'antracène et leur groupe chromophore, est un noyau de quinone et des groupes hydroxyle ou amine (<math>(-OH)</math> et amines (<math>-NH_2</math>)) qui peuvent être attachés au noyau.</li> <li>- ils ont des nuances est bleu et turquoise ;</li> </ul>

<b>Indigoïdes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Insolubles dans l'eau et l'alcool ; et soluble dans chloroforme, le nitrobenzène et l'acide sulfurique concentrés ;</li> <li>- Dérivée de l'indigo ;</li> <li>- Résistance remarquable aux traitements de lavage et résistance à la lumière.</li> <li>- Utilisés comme colorants textiles, additifs aux produits pharmaceutiques ou alimentaires.</li> </ul>
<b>Poly-méthiniques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques ;</li> <li>- Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).</li> </ul>
<b>Nitrés et nitrosés</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les colorants nitrés comportent d'un groupe nitro (<math>-\text{NO}_2</math>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) ;</li> <li>- Les colorants nitrosés contiennent un groupe nitrosé (<math>-\text{N}=\text{O}</math>) comme un chromophore ;</li> <li>- Structure simple ;</li> <li>- Relativement pas cher ;</li> <li>- Présentent un faible intérêt industriel.</li> <li>- Utilisés pour le secteur industriel (teinture des caoutchoucs, fabrication de papiers peints, et de crayons..etc)</li> </ul>
<b>Xanthènes</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Composés organique tricycliques ;</li> <li>- Structure constituée d'un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques.</li> <li>- Intense fluorescence ;</li> <li>- Utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et pour impression, marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.</li> </ul>
<b>Phtalocyanines</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre « phtalocyanine de cuivre » ;</li> <li>- Obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt,...etc.).</li> <li>- Utilisés dans l'industrie pour fabriquer des encres, ou pour teindre des fibres textiles.</li> </ul>

### II.1.2.2 Classification tinctoriale

L'élément clé de cette classification est la solubilité du colorant dans le bain de teinture ; selon le tableau. II. 2, cette classification est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur. Son affinité pour les diverses fibres et aussi sur la nature de fixation [8,9].

**Tableau. II. 2:** Classification tinctoriales des colorants [4,12].

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Directs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Colorants anioniques, soluble dans l'eau ;</li> <li>- Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.</li> <li>-Capables de former des charges positives ou négatives, électrostatiquement attirées par les charges des fibres (bonne affinité avec les fibres cellulosiques) ;</li> <li>-Utilisés pour colorés le papier, le cuir, le coton et de la cellulose régénérer.</li> </ul>
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Insolubles dans l'eau ;</li> <li>-Appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïde ;</li> <li>-Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.</li> </ul>
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Colorants anioniques, soluble dans l'eau ;</li> <li>-Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines ;</li> <li>-Présence d'une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente, stable, forte avec les fibres ;</li> <li>- Utilisés pour la teinture du coton et la laine et des polyamides.</li> </ul>
Colorants à mordant	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Présence d'un groupe fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.</li> </ul>

<p style="text-align: center;"><b>Basiques ou cationiques</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Colorants solubles dans l'eau ;</li> <li>- Très visible dans l'eau, même à très faible concentration ;</li> <li>- La présence d'ions positifs dans la structure de la molécule ;</li> <li>- Ils peuvent se dégrader sous l'action de la lumière ;</li> <li>- Contiennent des chromophores avec des groupes fonctionnels amino : - =NH et -NH<sub>2</sub> ;</li> <li>- Faible résistance à la lumière ;</li> <li>- Utilisés pour la teinture des fibres naturelles acryliques et de soie, la laine, le nylon, le polyester ;</li> <li>-Toxique, provoquent des irritations cutanées, allergiques, des vomissements, une accélération du rythme cardiaque, et des cancers.</li> </ul>
<p style="text-align: center;"><b>Acides ou anioniques</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Colorants anioniques, soluble dans l'eau ;</li> <li>- Ils possèdent des ions négatifs dans la structure de la molécule ;</li> <li>-Constitués d'un groupe chromophore et un ou des groupes sulfonâtes ou carboxyles COO<sup>-</sup> et -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ;</li> <li>-Hydrosolubles grâce à leurs groupes sulfonâtes ;</li> <li>-Affinité élevée aux fibres textiles ;</li> <li>-Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).</li> </ul>
<p style="text-align: center;"><b>Dispersés</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Non ionique et insoluble ou très peu solubles dans l'eau ;</li> <li>-Plus de 50 % des colorants dispersés sont des composés azoïques simples, environ 25 % sont des anthraquinones et le reste sont des colorants nitro ou naphthoquinone ;</li> <li>-Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture ;</li> </ul>
<p style="text-align: center;"><b>Colorants d'oxydation</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dérivent de bases aromatiques (comme l'aniline C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> ou de chlorhydrate d'aniline C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClN) ;</li> <li>- Insolubles et très solides notamment à la lumière, au lavage, aux champignons et autres agressions ;</li> <li>- Pour des raisons de toxicité, ne sont plus utilisés de nos jours ;</li> <li>- L'exemple type de ces colorants est le noir d'aniline insoluble.</li> </ul>

<b>Colorants au soufre</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>-Insolubles dans l'eau ;</li><li>- Obtenus par fusion de dérivés aminés ou phénoliques en présence de soufre ou de sulfures ;</li><li>-Utilisés pour la teinture du coton ; après teinture, le colorant est ré oxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre.</li></ul>
----------------------------	---

### II.1.3 Impact sur l'environnement

Généralement, les effluents industriels contiennent plus de  $14 \cdot 10^4$  tonnes de colorants. En effet, ces substances sont toxiques même à de faibles concentrations. La pollution de l'eau est devenue une grave préoccupation environnementale en raison de l'extrême utilisation des substances stable, résistants à la chaleur, et à la biodégradation [10]. Ils sont aussi résistants aux agents oxydants, à l'eau et à la lumière [11]. Cette résistance, peut affecter l'activité photosynthétique dans la vie aquatique car elle diminue la pénétration de la lumière, cela peut nuire considérablement la vie des espèces aquatiques [4,12]. De plus, sur ils ont des effets néfastes sur la santé humaine et aquatiques en raison de la présence de métaux dans leurs structures comme les cyanures, les sels de plomb... etc [13]. Ils sont cancérigènes, mutagènes, qui entraînent des effets chroniques, tels que le cancer des reins, de la vessie et du foie chez les travailleurs de la teinture [14].

## II.2 Méthodes de traitement des colorants

Depuis la découverte des colorants synthétique, une augmentation remarquable de leur utilisation a été observée. Au niveau mondial, plus de 700000 tonnes de colorants sont synthétisé [5]. Par estimation, environ 10 à 15 % des colorants sont perdues au cours des procédures de teinture avec environ 70 % des colorants azoïques, ce qui en fait la catégorie la plus utilisée [2,15]. L'élimination de ces polluants organiques est extrêmement difficile en raison de leur faible biodégradabilité. Par conséquent, plusieurs travaux de recherche se sont focalisés sur la réduction de ce problème environnemental et ceci est traduit par l'augmentation du nombre d'articles publiés (environ 3689 articles entre 2016 et 2020) utilisant différentes méthodes d'élimination qui varient selon les polluants ciblés et leurs concentrations [16].

### II.2.1 Méthodes biologiques

Ces méthodes sont stables, écologiques, économiques, extrêmement efficaces pour le traitement des effluents industriels sans utilisation des réactifs chimiques, en utilisant des mi-

cro-organismes : bactéries, champignons, levures, algues végétales et des enzymes [17]. Ces substances biologiques ont la capacité de convertir les polluants par des voies métaboliques en déchets, en dioxyde de carbone et en sels inorganique [18].

Principalement, on distingue deux modes pour ce processus de biodégradation : aéro-bique et anaérobique.

#### ❖ **Traitement aéro-bique**

C'est une méthode biologique basée sur l'utilisation des micro-organismes en présence d'oxygène. Ces micro-organismes décomposent les polluants. Les boues épurées sont séparées des eaux usées par sédimentation dans un bassin de décantation. L'efficacité de ce cette méthode a été prouvée pour certains types de déchets textiles tels que les colorants azoïques, les colorants acides mais les colorants réactifs se sont révélés persistants par cette méthode [19].

#### ❖ **Traitement anaérobique**

Il s'agit d'un traitement en l'absence d'oxygène qui peut conduire à la formation de dioxyde de carbone, de méthane et d'eau. Cependant, le traitement anaérobique des colorants azoïques provoque la formation des amines qui sont plus toxique que les composés initiaux. Cependant, ces processus ne peuvent pas être utilisés pour certains polluants qui dépassent une concentration seuil, ce qui détruit ou transforme les microorganismes en composés plus toxiques [20].

### **II.2.2 Méthodes chimiques**

Ces méthodes reposent sur l'ajout des produits chimique qui entre en réaction avec les polluants cibles pour l'éliminer. Ces méthodes ont des inconvénients qui limites sont utilisation à savoir: cout élevé, les rejet des riche en produits chimiques,...etc [21].

#### **II.2.2.1. Oxydation chimique**

L'oxydation chimique est une méthode de traitement utilisée lorsque les concentrations des polluants non biodégradables sont suffisamment faibles et que les processus biologiques sont inefficaces. Mais elle présente certains inconvénients qui limitent son utilisation dans l'industrie, comme son coût élevé, sa faible minéralisation due aux réactions secondaires qui consomment l'oxydant. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont : l'ozone, le peroxyde d'hydrogène (oxydation avancée), le permanganate, le chlore et ses dérivés, l'oxygène de l'air

(oxydation humide), le ferrate, ... etc [22]. Il existe deux types d'oxydation : les procédés classiques d'oxydation chimique et les procédés d'oxydation avancée.

- ⇒ **Procédé classique** est basé sur l'ajout d'un agent oxydant dans l'eau à traiter comme le chlore ( $\text{Cl}_2$ ), l'oxygène ( $\text{O}_2$ ), l'ozone ( $\text{O}_3$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dans la solution à traiter. Il est simple et dans la plupart des cas n'est pas efficace. Ainsi que, l'utilisation du chlore comme un agent peut engendrer la formation des sous produits cancérigènes. C'est pour cette raison qu'on fait appel souvent aux procédés d'oxydation avancée [23].
- ⇒ **Procédés d'oxydation avancée (advanced oxidation process) (AOP)** : cette méthode chimique a été proposée pour transformer les polluants organiques en composés moins toxiques biologiquement dégradables en composés minéraux tel que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  [24]. Le principe de base de ce procédé comprend la production des radicaux hydroxyles ( $\text{OH} \cdot$ ) capable d'oxyder des contaminants organique [25]. Ces radicaux sont générés par un des systèmes d'oxydation très puissants tel que : la photolyse ou la photocatalyse du peroxyde d'hydrogène ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ )/( $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), par procédé Fenton ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), et par peroxonation ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou classiques comme  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ , et  $\text{O}_3$  [26,27]. Les principaux avantages des procédés d'oxydation avancés sont l'absence de sous-produits susceptibles de causer une pollution secondaire [23].

### II.2.2.2. Méthodes physico-chimiques

#### II.2.2.2.1. Coagulation/floculation

Le procédé de coagulation-floculation est une méthode physico-chimique utilisée pour traiter les effluents industriels. Elle est basée sur la transformation d'une suspension colloïdale avec la matière organique dissoute dans les effluents industriels en des particules plus facile à sédimenter après [28].

**La coagulation** est une technique qui consiste à ajouter des substances chimiques (coagulants) afin de lier les particules entre elles jusqu'à ce qu'elles acquièrent une masse importante [29]. Les coagulants sont des réactifs chimiques chargés positivement qui sont utilisées pour déstabiliser les particules en suspension en neutralisant leurs charges négatives afin de faciliter leurs agglomérations, et après leurs décantations [30]. Généralement, cette technique est basée sur des quantités élevées de coagulants coûteux tels que : les sulfates d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{SO}_4$ ), le chlorure de fer ( $\text{FeCl}_3$ ) ou les sulfates de fer ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ), selon la quantité d'effluents industriel à traiter [31]. En pratique, les coagulants peuvent neutraliser la

charge des particules. L'efficacité du processus dépend fortement du pH de suspension de la concentration du coagulant utilisé, de la vitesse et du temps du mélange [32,33].

*La floculation* est une agitation douce pour former des flocons (particules agglomérées en masses) de taille plus importante pour se déposer ou être filtrées. Les flocculants, sont des substances chimiques provenant de la nature ou de la synthèse [34]. Ils possèdent une grande masse moléculaire et une longue chaîne atomique qui servent à améliorer la décantation [30].

### II.2.3 Méthodes physiques

#### II.2.3.1. Les procédés membranaires

Les méthodes membranaires reposent sur une membrane de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur. La membrane va bloquer le passage de certains polluants à l'aide d'une différence de potentiel électrique ou une différence de concentration [35].

Ces méthodes offrent de nombreux bénéfices plusieurs avantages, ils peuvent se dérouler généralement sans ajout de produits chimiques, et aussi sans changement de phase et à faible consommation d'énergie [28]. Cependant, ils présentent des inconvénients comme : la durée de vie limitée en raison du colmatage de la membrane et donc des coûts de maintenance périodiques élevés [36].

De plus, cette technique ne peut être vraiment efficace qu'en combinaison avec d'autres méthodes. Selon la taille des pores de la membrane et le type d'effluent à traiter, on trouve différents types de technique membranaires tel que [37]:

- ❖ *Microfiltration (tailles de pores allant de 10 à 100 nm)* : elle est basée sur le mécanisme de tamisage. Généralement, elle est utilisée pour éliminer les virus, les bactéries, les colorants dispersés ou de cuve, et certains colloïdes organiques [22].
- ❖ *Ultrafiltration (pores de 1 à 100 nm)* : dans ce processus, le mécanisme d'adsorption-tamisage est appliqué pour la séparation des macromolécules ou des particules colloïdales du liquide.
- ❖ *Osmose inverse (membranes denses/échangeuses d'ions)* : ses membranes peuvent séparer certaines molécules organiques et l'élimination des ions monovalents de très faibles masses molaires ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , ...etc). Elle consomme beaucoup moins de réactifs et peut fournir de l'eau potable (dessalement de l'eau de mer et la production d'eau ul-

tra-pure). Cependant, les principaux inconvénients sont les pertes élevées d'eau traitée et la consommation d'énergie [22].

- ❖ *La nano-filtration (pores de 1 à 2 nm)* : est le processus de séparation qui utilise des membranes spécialement conçues avec une surface chargée électriquement.
- ❖ *Membranes nano hybrides* : ce sont des nouvelles générations de membranes, qui sont basées sur l'incorporation de particules inorganiques dans le but d'améliorer les propriétés des précurseurs de la membrane polymérique. On peut citer deux types de membranes nano hybrides : les membranes à matrice mixte et les membranes nano composites.
  - Les membranes à matrice mixte sont formées par l'incorporation de tamis moléculaires inorganiques poreux, tels que les nanoparticules d'alumine, afin de modifier les propriétés de surface des membranes.
  - Les membranes nano composites qui sont formés par l'incorporation des nanoparticules telles que les oxydes d'argent dans un polymère pour améliorer les propriétés de surface des membranes.

### II.2.3.2. Processus d'échange d'ions

Ce processus est basé sur une résine échangeuse d'ions (cationiques ou anioniques) jusqu'à ce que les sites d'échange existants soient saturés. Les avantages de cette méthode sont l'absence de perte de produit dans la régénération, et l'efficacité de traitement des effluents textiles pour certains type de colorants cationiques et anioniques, mais il n'est pas très efficace pour les colorants dispersés [35]. D'autre part, le processus exige un prétraitement car il peut produire des concentrations élevées des déchets tels que le Fer, le Manganèse et l'Aluminium qui doivent être éliminés après chaque processus.

## II.3 Processus d'adsorption

Toutes les méthodes de traitement des effluents ont des inconvénients qui limite leurs utilisations à grande échelle, en raison du cout, de l'efficacité et des déchets secondaires qu'elles produisent [38]. L'adsorption a été considérée comme une méthode efficace et économique et respectueuse de l'environnement pour le traitement des eaux usées, ce qui entraîne la production d'un effluent traité de haute qualité [39]. L'adsorption s'est révélée la méthode la plus utilisée pour l'élimination des différents types de polluants (organiques et inorganiques) grâce à sa facilité d'utilisation, sa sélectivité élevée, de la disponibilité d'adsorbants à

faible coût, de la possibilité de régénération et de la réutilisation du matériau utilisé comme adsorbant dans l'ensemble des cas [4]. Le seul inconvénient de cette méthode réside dans le coût élevé de la régénération de l'adsorbant.

### II.3.1 Procédé d'adsorption

En 1881, Kayser a introduit le terme «adsorption », qui signifie que la molécule se fixe sur la surface du matériau [40]. C'est un processus physico-chimique qui permet de fixer de manière réversible certaines molécules « adsorbat » à la surface d'un « adsorbant », que ce soit dans une phase liquide (comme les colorants, les pesticides, le phénol, les produits pharmaceutiques, les déchets hospitaliers) ou gazeuse (comme le CO<sub>2</sub>), sans pénétration. Le processus inverse est connu sous le nom de désorption [41]. La sélection des adsorbants dépend de plusieurs paramètres tel que [42] :

- Les propriétés texturales adéquates qui assurent une bonne affinité avec l'adsorbat (une surface et un volume poreux élevés avec un diamètre des pores suffisamment grand qui correspond à la taille des molécules d'adsorbat) ;
- La présence des groupements fonctionnels à la surface des adsorbants qui réagit avec les molécules d'adsorbat afin d'obtenir une capacité d'adsorption maximale ;

Il existe de nombreux adsorbants tels que : les argiles, le gel de silice, l'alumine activée, les zéolithes, les sous-produits agricoles, les charbons actifs (Biochars activés), les minéraux inorganiques (bentonites, argile), les déchets plastiques.....etc [43,44]. Ces dernières années de nouveaux adsorbants ont également été testés dans le domaine des traitements des eaux par adsorption tels que : les matériaux à base du carbone (Nanotubes de carbone, Graphène, Fullerène) et ses matériaux composites [43].

De plus, le charbon actif est l'adsorbant le plus populaire et le plus utilisé comme adsorbant dans le domaine du traitement des eaux pour l'élimination des contaminations et ceci est dû à sa surface spécifique élevée, sa structure poreuse, sa grande réactivité de surface, sa stabilité chimique élevée, sa faible densité et sa diversité structurale [45]. Tout matériau contenant une forte teneur en carbone et une faible teneur en matière inorganiques peut servir de matière première pour la production du charbon actif.

Actuellement, de nombreux travaux scientifiques sont consacrés à la production des adsorbants renouvelables moins chers et concurrents aux charbons actifs, tels que les déchets agricoles, et déchets forestiers...etc. Pour notre part nous avons opté pour l'élaboration du

Biochars activés par un double processus d'activation à base d'un déchet agro-alimentaire très répandus dans notre pays.

### II.3.2 Mécanismes d'adsorption

Selon le type de force et la nature des liens résultants par les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

#### II.3.2.1 Adsorption physique « physisorption »

Ce phénomène réversible et exothermique est dû aux faibles interactions entre les espèces adsorbées et la surface d'adsorbant [46]. Les interactions électrostatiques de polarisation et des forces d'attraction de Van der Waals sont responsables de ce phénomène, avec une énergie de 5 à 40 kJ.mol<sup>-1</sup> [45]. Lorsque les molécules d'adsorbat sont rapprochées des sites d'adsorption, ces forces d'attractions entre les dipôles instantanés et induits peuvent être dispersives (*force London*), ou répulsives (*force Pauli*) [47]. Ce phénomène nécessite une énergie relativement faible d'environ 5 kcal/mol et peut être réalisé en mono ou en multicouche [48].

#### II.3.2.2 Adsorption chimique « chimisorption »

Les molécules adsorbées forment des liaisons ioniques ou covalentes avec les sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant lors de l'adsorption chimique [49]. Il s'agit d'un phénomène irréversible où la désorption est plus complexe. Dans ce cas, les forces sont de nature chimique, et supérieure à la force de Van der Waals (où l'énergie d'interaction est très élevée (de 40 à 400 kJ)), avec un transfert d'électrons pour former des liaisons fortes entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant formant des monocouches [48,50].

### II.3.3 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre adsorbant/adsorbat dépend de plusieurs paramètres qui sont décrits ci-dessous :

#### II.3.3.1 Propriétés d'adsorbat

##### ➤ La température

Dans l'étude d'adsorption, la température joue un rôle crucial, car elle peut influencer le taux d'élimination et la capacité d'adsorption en affectant l'énergie cinétique. A basse tempé-

rature, l'énergie cinétique diminue et les forces d'attraction sont intenses. Ce processus exothermique est défini par *l'adsorption chimique*. Cependant, le processus d'adsorption devient endothermique dans le cas de *l'adsorption physique* [51]. En augmentant la température, les molécules de l'adsorbat se diffusent plus rapidement sur la surface de l'adsorbant, ce qui ce qui réduit la viscosité du milieu [2,52]. La diminution de la viscosité facilite la diffusion de l'adsorbat dans les pores. Cela peut conduire à une augmentation du nombre de sites actifs avec l'augmentation de la température [53].

➤ **La taille de la molécule/ solubilité**

Afin d'assurer la diffusion, la molécule de l'adsorbat doit être plus petite que le diamètre du pore d'adsorbant afin d'atteindre les sites d'adsorption [42]. La solubilité est aussi un des paramètres qui ont une influence sur le phénomène d'adsorption. L'adsorption est inversement proportionnelle à la solubilité de l'adsorbat.

➤ **Concentration d'adsorbat**

L'effet de la concentration initiale de l'adsorbat dépend des sites disponibles sur la surface d'adsorbant. Généralement, le pourcentage d'élimination diminue avec l'augmentation de concentration d'adsorbat et ceci peut être dû à la saturation des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant [51]. D'autre part, l'augmentation de la concentration entraînera une augmentation de la capacité d'adsorption et cela peut être dû à la force motrice élevée pour le transfert de masse à une concentration initiale de l'adsorbat [54].

➤ **Potentiel hydrogène (pH)**

Le potentiel hydrogène (pH) est un facteur d'influence qui conditionne la nature d'interaction adsorbant/adsorbat. Il décrit la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre) après une interaction électrostatique [55]. L'efficacité de l'adsorption dépend du pH de la solution, car la variation du pH entraîne des changements dans le degré d'ionisation de l'adsorbat et les propriétés de surface de l'adsorbant. Généralement, un pH faible favorise l'adsorption des anions alors qu'un milieu alcalin favorise l'adsorption des cations. L'adsorption est maximale au point où les liaisons formées dans l'eau sont minimale « point isoélectrique ». Les molécules neutres sont mieux adsorbées que celles chargées. Pour caractériser les interactions électrostatiques pouvant intervenir, il faut connaître le pH au point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ).

- Si  $pH < pH_{PZC}$  alors la charge nette est positive et l'adsorption d'espèces (partiellement) dissociées (telles que  $pH > pK_a$ ) est favorisée.
- Si  $pH > pH_{PZC}$  alors la charge nette est négative et il y a répulsion électrostatique avec les espèces anioniques [56,57].

**II.3.3.2 Propriétés de l'adsorbant** Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, morphologiques et texturales. Cependant, les principales caractéristiques des adsorbants sont comme suit :

➤ **Taille des particules**

L'adsorption est inversement proportionnelle à la taille des particules de l'adsorbant. En effet, plus la taille de la particule est petite, plus la surface de contact et la capacité d'adsorption sont grand. Alors que, le pouvoir de rétention augmente [54].

➤ **Masse d'adsorbant**

La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. Cette diminution est due à la diminution de la densité d'adsorption. Dans ce cas, les sites restent insaturés pendant la réaction d'adsorption, alors que le nombre de sites disponibles pour l'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.

➤ **Polarité/polarisabilité**

Généralement, une molécule polaire est une molécule ayant un moment dipolaire permanent. Ainsi, une molécule ayant un moment dipolaire induit une molécule polarisable. L'adsorption est un phénomène qui nécessite une affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, pour cela il est fortement influencée par la polarité et la polarisabilité de ces derniers [58]. Un adsorbant apolaire a plus d'affinité pour les substances non polaires

➤ **Propriétés texturales**

Les paramètres texturaux tels que la surface spécifique, le volume et le diamètre du pore, sont essentiels pour la plupart des adsorbants, Généralement, plus la surface spécifique est grande, plus la capacité d'adsorption sera élevée. En outre, le volume et le diamètre des pores ont un effet remarquable sur l'efficacité du processus d'adsorption. Par conséquent, la taille des pores doit être supérieure au diamètre des molécules pour piéger les molécules à adsorber (un diamètre des micropores de 0,4 à 0,9 nm) [59]. Pour l'adsorption les adsorbats liquides, l'adsorbant doit avoir une surface dominée par des mésopores pour qu'ils puissent s'insérer dans ses pores.

➤ **Chimie de surface**

La composition élémentaire joue un rôle essentiel dans leur nature chimique, avec des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore...etc. Ces hétéroatomes proviennent soit du matériau de départ soit sont incorporés au

cours du processus de synthèse formant des groupes fonctionnels à la surface. Dans un milieu aqueux (en présence de l'eau), les sites acides et basiques qui sont présent à la surface se dissocie et la charge de surface devient négative ou positive selon la nature des groupement dissocié [50].

### II.3.4 Mécanisme d'adsorption

En général, l'adsorption d'une espèce (adsorbat) sur un solide (adsorbant) se déroule principalement en trois étapes. La figure. II. 1 illustre les divers interactions qui se produisent pendant le processus d'adsorption [60].

- **Etape 1** : Diffusion dans le film externe, définie par la diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la phase liquide qui entoure la surface de l'adsorbant. C'est une étape très rapide
- **Etape 2** : Diffusion dans les pores intraparticulaire, dans cette étape les molécules traversent la première phase de diffusion de l'adsorbat vers les pores.
- **Etape 3** : Adsorption, consiste à transférer la matière de la surface extérieure des grains vers les sites actifs. C'est une diffusion de l'adsorbat dans les macropores et les mésopores de la surface d'adsorbant, suivi par une diffusion dans les micropores). La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule sous l'effet du gradient de concentration. Les molécules s'adsorbent en surface très rapidement et deviennent immobiles.

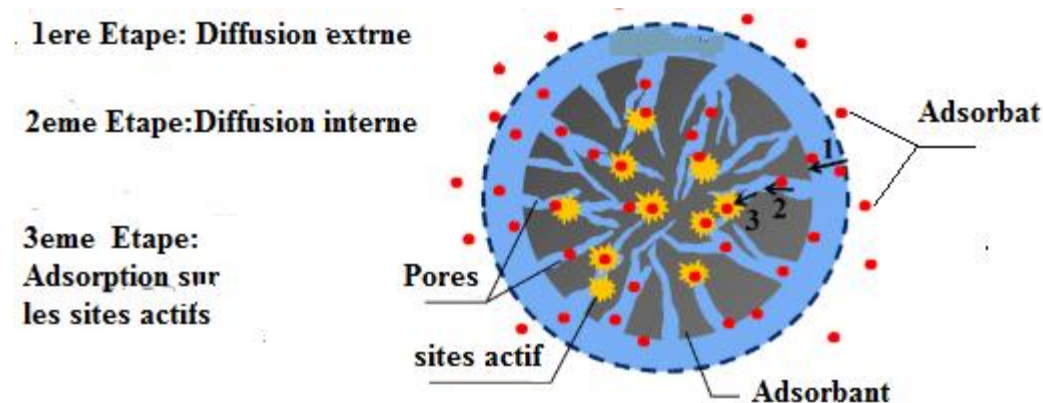


Figure. II. 1: Processus d'adsorption [49,61].

### II.3.5 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une modélisation mathématique, qui fournit une relation entre la quantité adsorbée par unité de masse en fonction de la concentration à température

constante [62]. Cependant, plusieurs modèles sont utilisés dans la littérature pour obtenir un certain nombre d'informations tel que : le type d'interaction, la capacité d'adsorption maximale, la chaleur d'adsorption...etc.

### II.3.5.1 Modèle de Langmuir

L'isothermes d'adsorption de Langmuir (1918) ont été largement utilisées pour représenter l'adsorption en monocouche sur des sites énergétiquement homogènes et bien définis [63]. Ce modèle repose sur des interactions chimiques ou physiques entre l'adsorbant et les sites à la surface de l'adsorbant. L'expression mathématique linéaire du modèle est exprimée par l'équation. II. 1 ci-dessous [64]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad \text{Eq. II. 1}$$

Où  $C_e$  : est la concentration d'équilibre des adsorbats (mg/L),  $q_e$  est la quantité adsorbés sur l'unité de masse d'adsorbant (mg/g),  $Q_m$  est la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant (mg/g), et  $K_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg).

Pour avoir plus d'informations, il est possible de calculer un autre paramètre pour modéliser l'adsorption. Le facteur de séparation ou le paramètre d'équilibre,  $R_L$ , est un paramètre essentiel de l'isotherme de Langmuir, qui est donné par l'équation. II. 2 [65]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq. II. 2}$$

Où  $C_0$  représente la concentration initiale de l'adsorbant et  $K_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg).

Les calculs empiriques de  $R_L$  permettent de comprendre la nature des réactions d'adsorption. Une valeur inférieure à un, décrit une adsorption favorable, alors qu'une valeur égale à zéro indique une réaction d'adsorption irréversible [5,66]

### II.3.5.2 Modèle de Freundlich

Le modèle d'isotherme de Freundlich (1906), est un modèle d'adsorption multicouche utilisé pour identifier les surfaces hétérogènes qui proviennent des sites énergétiquement différents. Ce modèle décrit l'adsorption chimique réversible des adsorbants. La forme linéarité de l'équation de Freundlich, donnée par l'équation. II. 3 ci-dessous [67]:

$$\log q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n_f}\right) \log C_e \quad \text{Eq. II. 3}$$

Où le facteur  $1/n$  représente la pente de la droite obtenue en traçant  $\log(q_e)$  par rapport à  $\log(C_e)$ . La valeur de  $K_f$  est importante, car c'est une façon de décrire l'intensité d'adsorption ou l'hétérogénéité de surface. La valeur de  $K_f$  doit être comprise entre zéro et un.

Plus la valeur de  $K_f$  est proche de zéro, plus la surface de phase solide est hétérogène. Pour démontrer un processus d'adsorption favorable, la valeur de  $n$  doit être comprise entre 1 et 10. Le  $n$  détermine la nature du processus, il est linéaire ( $n = 1$ ), physique ( $n > 1$ ) ou chimique ( $n < 1$ ) [68].

### II.3.5.3 Isotherme de Temkin

Le modèle isotherme de Temkin (1941), décrit l'adsorption par une distribution homogène des énergies à tous les sites d'adsorption. Le modèle de Temkin est donné par l'équation II. 5 et sa forme linéaires est donnée par Eq. II. 5, qui peuvent être utilisées pour tracer  $q_e$  vs.  $\ln(C_e)$  [69]:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_t + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad \text{Eq. II. 5}$$

Où  $R$  est la constante de gaz universelle ( $R = 8,314 \text{ J/ (mol K)}$ ),  $T(K)$  est la température,  $b$  constante d'isotherme de temkin et  $A_t$  (L/g) est la capacité d'adsorption liée à la constante de Temkin.

$Bt = \frac{RT}{bT}$ , est la constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption, (J/mole).

### II.3.5.4 Isotherme d'Elovich

Le modèle isotherme d'Elovich (1962), suppose l'adsorption multicouche. La forme linéaires de l'équation d'Elovich utilisée pour tracer  $\ln(q_e/C_e)$  par rapport à  $q_e$  est donné par l'équation II. 4 [70].

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(K_e \cdot q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad \text{Eq. II. 4}$$

Où  $K_e$ : est la constante d'équilibre d'Elovich (L/mg) et  $q_m$  est l'Elovich capacité maximale d'adsorption (mg/g).

### II.3.5.5 Isotherme de Dubinin-Radushkevich D-R

Le modèle isotherme D-R est un modèle empirique basé sur une théorie qui suppose que le processus d'adsorption est dû au mécanisme de remplissage des pores couche par couche

[71]. Ce modèle a été utilisé pour décrire le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène [72], Le modèle est donné par l'équation II. 6 :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad \text{Eq. II. 6}$$

Où  $q_m$  (mg/g) est la capacité d'adsorption maximale à l'équilibre,  $q_e$  (mg/g) la capacité d'adsorption à l'équilibre,  $\beta$  est la constante d'adsorption de Dubinin-Radushkevich qui est lié à l'énergie libre moyenne d'adsorption ( $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ ), et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi ( $\text{kJ/mol}$ ), qui est exprimé comme indiqué dans l'équation II. 7:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Eq. II. 7}$$

Ce modèle est généralement appliqué pour distinguer la nature de l'adsorption (physique ou chimique) en calculant l'énergie libre moyenne par molécule d'adsorbat. Cette énergie est calculée par la relation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{Eq. II. 8}$$

Où  $E$  est l'énergie libre moyenne par molécule d'adsorbat ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Si  $E$  est supérieur à  $8 \text{ kJ/mol}$ , le processus d'adsorption est de nature chimique. Si  $E$  est inférieur à  $8 \text{ kJ/mol}$  le processus d'adsorption est physique.

### II.3.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique du processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption à partir de la détermination du temps nécessaire à la mise en équilibre adsorbant/adsorbat [73]. La cinétique d'adsorption est définie par la variation de la quantité d'adsorbat sur un support adsorbant en fonction du temps. Les modèles théoriques utilisés pour approcher les données expérimentales sont : le modèle du pseudo-premier-ordre, le modèle du pseudo-second-ordre [60].

#### II.3.6.1 Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Ce modèle cinétique est basé sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est directement proportionnelle à la différence de concentration de l'adsorbant [74]. En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad \text{Eq. II. 8}$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  (mg. g<sup>-1</sup>) sont les quantités adsorbées à l'équilibre et à temps  $t$  ;  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) est la constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo-premier ordre.

Les valeurs de la constante de vitesse et de la quantité adsorbée à l'équilibre sont déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du droite  $\log (q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$ .

### II.3.6.2 Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre proposé par Ho et Mckay 1995 [75], est fréquemment utilisé en adsorption. Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre les molécules d'adsorbat/ adsorbant. Il est représenté par la formule suivante [76]:

$$\frac{t}{qt} = - \left[ \frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} \times t \quad \text{Eq. II. 9}$$

La pente et l'ordonné à l'origine de la droite  $t/q_t$  en fonction de  $t$ , sont utilisés pour calculer la valeur de la constante de vitesse du pseudo-second ordre,  $k_2$  et la quantité adsorbée à l'équilibre. Où  $k_2$  est la constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo second ordre (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

La vitesse initiale d'adsorption est donné par l'équation ci-dessous Eq. II. 10 :

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{Eq. II. 10}$$

Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des adsorbats sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [74].

### II.3.7 Mécanisme d'adsorption

Les modèles susmentionnés ne peuvent décrire le mécanisme de diffusion du soluté à l'intérieur de l'adsorbant. Les données expérimentales sont généralement équipées d'équations de diffusion intra-particule pour observer le processus de diffusion.

#### II.3.7.1 Modèle cinétique de la diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire, est une relation empiriquement utilisée pour tester le rôle de la diffusion dans le processus d'adsorption. Il est couramment observé que la quantité d'adsorption varie presque proportionnellement à la racine carrée du temps, plutôt qu'avec le temps de contact  $t$ . Le modèle de la diffusion intra-particulaire est proposé par Weber et Morris :

$$q_t = K_d t^{1/2} + C$$

Eq. II. 12

Où :  $K_d$  : est la constante de diffusion ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ).

Si la diffusion intra particulaire se produit,  $q_t$ , versus  $t^{1/2}$  sera linéaire.

Si les tracés linéaires passent par l'origine, alors le processus de limitation est régi par la diffusion intra particulaire qui est la diffusion de particules.

La plupart des présentations graphiques des tracés de diffusion intra particulaire, représente trois régions. La première région est la plus rapide, elle est appelée, diffusion en couche limite, caractérisée par un transfert de masse externe. La deuxième région, qui est l'étape d'adsorption graduelle, qui reflète le fait que la diffusion intra particulaire est l'étape limitant la vitesse. Dans quelques rares cas, la troisième région est présente, qui est la partie finale du stade de sorption, où la diffusion intra particulaire commence à ralentir en raison des faibles concentrations de l'adsorbat restantes dans les solutions [5,77].

### II.3.8 Étude des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques sont l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), le changement d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et le changement d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) qui ont été largement utilisés pour évaluer le système adsorbant/adsorbat. Une énergie libre ( $\Delta G$ ) négative indique que le processus d'adsorption est spontané. La valeur positive de ( $\Delta H^\circ$ ) indique que la réaction est endothermique et la valeur négative indique que la réaction est exothermique, ces différents paramètres sont donné par les équations [4,78]:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad \text{Eq. II. 13}$$

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq. II. 14}$$

Où :  $K_d$  est le coefficient de distribution à l'équilibre, ( $\text{mg L}^{-1}$ ) et  $T$  est la température absolue (K). Le tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  devrait être une ligne droite. Par conséquent, la pente et l'interception des tracés Van't Hoff de  $\ln K_d$  par rapport à  $1/T$  ont été utilisés pour déterminer  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ , respectivement. L'équation suivante Eq. II. 15, a déterminé les paramètres thermodynamiques tels que les changements dans l'énergie libre standard (G), l'enthalpie (H) et l'entropie (S) :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \quad \text{Eq. II. 15}$$

La pente et l'interception du tracé  $\Delta G^\circ$  par rapport à  $T$  a été utilisée pour déterminer les valeurs  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$ .

L'énergie d'activation  $E_a$  a été calculée à l'aide de l'équation d'Arrhenius Eq. II. 16 :

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq. II. 16}$$

Où,  $k_2$  est la constante du pseudo-second - ordre. En traçant  $\ln k_2$  par rapport à  $1/T$ , ( $E_a$ ) a été obtenu à partir de la pente du tracé linéaire. Une faible valeur de l'énergie d'activation (<42 kJ/mol) indique que le processus est physique. Si l'énergie d'activation est proportionnel à la température, le processus d'adsorption est dit endothermique [77].

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur une synthèse bibliographique qui porte sur les colorants, les méthodes d'éliminations de ces derniers et en particulier sur le processus d'adsorption.

## Références

- [1] N. Tripathi, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes, *IOSR J. Appl. Chem.* 5 (2013) 91–108.
- [2] N.C. Corda, M.S. Kini, A Review on Adsorption of Cationic Dyes using Activated Carbon, *MATECWeb Conf.* 02022 (2018) 1–16.
- [3] D. Bhatia, N.R. Sharma, J. Singh, R.S. Kanwar, Biological methods for textile dye removal from wastewater : A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 3389 (2017) 1–41. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1393263>.
- [4] S. Velusamy, A. Roy, S. Sundaram, T. Kumar, A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment, *Chem. Rec.* 21 (2021) 1570–1610. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000153>.
- [5] X. Wang, C. Jiang, B. Hou, Y. Wang, C. Hao, J. Wu, Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes, *Chemosphere.* 206 (2018) 587–596. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.183>.
- [6] A. Nait-Merzoug, O. Guellati, A. Benjaballah, I. Janowska, D. Bégin, N. Manyala, M. Guerioune, Tartrazine removal from water using functionalized multiwall carbon nanotubes, *Desalin. Water Treat.* 67 (2017) 397–405. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20454>.
- [7] N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah, Malachite green ““ a cationic dye ”” and its removal from aqueous solution by adsorption, *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 3407–3445. <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0512-2>.
- [8] S. SAAIDIA, Dégradation d ’ un colorant cationique par photocatalyse , électro-oxydation et leur couplage, Université de Badji MOKHTAR - ANNABA, 2018.
- [9] R. Abdelbaki, Étude de l’adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Université mentouri-constatine, 2010.

- [10] S.M.L. Lalhmunsiana, C. Suk Soon, T. Diwakar, Simultaneous Removal of Hg ( II ) and Phenol Using Functionalized Activated Carbon Derived from Areca, *Metals* (Basel). 7 (2017) 248. <https://doi.org/10.3390/met7070248>.
- [11] K.A. Adegoke, O.S. Bello, Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents, *Water Resour. Ind.* 12 (2015) 8–24. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002>.
- [12] S. Parvin, M. Mohammadian, Acid violet 17 Dye Decolorization by Multi-walled Carbon Nanotubes from Aqueous Solution, *J. Human, Environ. Heal. Promot.* 1 (2016) 110–117. doi: 10.29252/jhehp.1.2.110.
- [13] M. Rajabi, K. Mahanpoor, O. Moradi, Removal of dye molecules from aqueous solution by carbon nanotubes and carbon nanotube functional groups : critical review, *R. Soc. Chem.* 7 (2017) 47083–47090. <https://doi.org/10.1039/c7ra09377b>.
- [14] S. Dutta, B. Gupta, S.K. Srivastava, A.K. Gupta, Materials Advances Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents : a critical, *Mater. Adv.* 2 (2021) 4497–4531. <https://doi.org/10.1039/d1ma00354b>.
- [15] M. Afzal, A. Ali, I. Bakhsh, S.T.H. Sherazi, S. Memon, Adsorption of direct black-38 azo dye on p-tert -butylcalix [ 6 ] arene immobilized material, *Arab. J. Chem.* 7 (2014) 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.033>.
- [16] S. Dutta, B. Gupta, S.K. Srivastava, A.K. Gupta, Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents : a critical, *Mater. Adv.* 2 (2021) 4497–4531. <https://doi.org/10.1039/d1ma00354b>.
- [17] K.G. Pavithra, P.S. Kumar, V. Jaikumar, P.S. Rajan, Removal of Colorants from Wastewater: A Review on Sources and Treatment Strategies, *J. Ind. Eng. Chem.* 75 (2019) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.02.011>.
- [18] K. Ho, D. Tang, N.M. Darwish, A.M. Alkahtani, M. Ragab, Biological

- Removal of Dyes from Wastewater : A Review of Its Efficiency and Advances, *Trop. Aquat. Soil Pollut.* 2 (2022) 59–75. <https://doi.org/https://doi.org/10.53623/tasp.v2i1.72> Biological.
- [19] A. Jana, D. Kundu, T. Mondal, Aerobic wastewater treatment technologies: A mini review, *Int. J. Environmental & Technological Sci.* 4 (2018) 135–140. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:210877618>.
- [20] C. Ayrat, *Élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*, Université de Toulouse, 2009.
- [21] S. Mallakpour, S. Rashidimoghadam, Chapitre 9 - Carbon Nanotubes for Dyes Removal, in: *Compos. Nanoadsorbents*, Elsevier Inc., 2019: pp. 211–243. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814132-8.00010-1>.
- [22] S. Bolisetty, M. Peydayesh, R. Mezzenga, Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis, *Chem Soc Rev.* 48 (2019) 409–724. <https://doi.org/10.1039/c8cs00493e>.
- [23] S. Hammami, *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée . Application à la dépollution des rejets industriels*, Université de Marne la Vallée, 2008.
- [24] A. Bouarioua, *Étude de la Dégradation de Polluants Organiques par des Procédés d'Oxydation Avancée : Application à la Photoélimination du Méthyl Orange en Milieu Aqueux*, Université Badji mokhtar- Annaba, 2018.
- [25] C.T. Chekem, *Matériaux carbonés multifonctionnels à porosité contrôlée à partir des ressources végétales tropicales : application au traitement de l'eau par photocatalyse*, Université de Perpignan, 2017.
- [26] H. Zazou, *Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée ( POA )*, Université Paris-Est, Université Ibn Zohr (Agadir), 2015.
- [27] A. El Nemr, M.A. Hassaan, F.F. Madkour, *Advanced Oxidation Process ( AOP ) for Detoxification of Acid Red 17 Dye Solution and Degradation*

- Mechanism, Environ. Process. 5 (2018) 95–113.
- [28] T. Tatarchuk, M. Bououdina, chapitre 4: Green and Ecofriendly Materials for the Remediation of Inorganic and Organic Pollutants in Water, Springer International Publishing, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-75484-0>.
- [29] P. Srivatsav, A. Jayaseelan, G.K. Panchamoorthy, A. Bhatnagar, Biochar as an Eco-Friendly and Economical Adsorbent for the Removal of Colorants ( Dyes ) from Aqueous Environment : A Review, Water. 12 (2020) 3561. <https://doi.org/10.3390/w12123561>.
- [30] S. Behloul, Contribution à l'étude de l'élimination des micropolluants des eaux par le procédé de coagulation-floculation, Université Hadj Lakhdar - BATNA 1, 2021.
- [31] S. Trabelsi, Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques : application aux lixiviats de la décharge tunisienne " Jebel Chakir ", Université Paris-Est, 2012.
- [32] A.K. Verma, R.R. Dash, P. Bhunia, A review on chemical coagulation / flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, J. Environ. Manage. 93 (2012) 154–168. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.09.012>.
- [33] S. Bouafia, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton application à la dépollution des rejets industriels, Université Paris-Est et Saad, 2010.
- [34] F. Harrlekas, Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physico- Chimiques ou Biologiques pour le Traitement des Rejets Liquides de l' Industrie de Textile, Université de Nancy, 2008.
- [35] M. Deaconu, R. Senin, R. Stoica, A. Athanasiu, M. Crudu, L. Oproiu, M. Ruse, C. Filipescu, Adsorption Decolorization Technique of Textile / Leather – Dye Containing Effluents, Int. J. Waste Resour. 6 (2016) 1–7.

- <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000212>.
- [36] G.Z. Kyzas, M. Kostoglou, N.K. Lazaridis, D.N. Bikiaris, Chapitre 7: Decolorization of Dyeing Wastewater Using Polymeric Absorbents - An Overview, in: 2013. <https://doi.org/10.5772/52817>.
- [37] K.C.K.T. Matsuura, E.D.A. Ethylenediamine, Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques, *Appl. Water Sci.* 8 (2018) 1–19. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0661-6>.
- [38] S. Almohammadi, M. Mirzaei, Removal of copper ( II ) from aqueous solutions by adsorption onto granular activated carbon in the presence of competitor ions, *Adv. Environnemental Technol.* 2 (2016) 85–94. <https://doi.org/org/10.22104/aet.2016.392>.
- [39] L. Wang, C. Shi, L. Wang, L. Pan, X. Zhang, J.-J. Zou, Rational Design, Synthesis, Adsorption Principles and Applications of Metal Oxide Adsorbents: A Review, *Nanoscale.* (2020). <https://doi.org/10.1039/C9NR09274A>.
- [40] J.A. Menéndez-Díaz, I. Martín-Gullón, Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production, 2006. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80010-4](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80010-4).
- [41] R.V. Kandisa, N.S. Kv, K.B. Shaik, R. Gopinath, Dye Removal by Adsorption: A Review, *Bioremediation Biodegrad.* 7 (2016). <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000371>.
- [42] J. Saleem, U. Bin Shahid, M. Hijab, H. Mackey, G. McKay, Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones, *Biomass Convers. Biorefinery.* 9 (2019) 775–802. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00473-7>.
- [43] M.M. Sabzehmeidani, S. Mahnaee, M. Ghaedi, H. Heidari, V.A.L. Roy, Carbon based materials: a review of adsorbents for inorganic and organic compounds, *Mater. Adv.* 2 (2021) 598–627. <https://doi.org/10.1039/d0ma00087f>.

- [44] M. Shahadat, Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes :, RSC Adv. 8 (2018) 24571–24587. <https://doi.org/10.1039/c8ra04290j>.
- [45] S. Dutta, B. Gupta, S.K. Srivastava, A.K. Gupta, Materials Advances Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents : a critical, Mater. Adv. 2 (2021) 4497–4531. <https://doi.org/10.1039/d1ma00354b>.
- [46] J. Condon, Chapitre 1: An Overview of Physisorption, in: Surf. Area Porosity Determ. by Physisorption, 2006: pp. 1–27. <https://doi.org/10.1016/B978-044451964-1/50003-0>.
- [47] E. Soubeyrand-Lenoir, Adsorption et separation de gaz en mode dynamique sur des materiaux hybrides, Université AIX-Marseille, 2012.
- [48] R. Schlögl, Heterogeneous catalysis, 2015. <https://doi.org/10.1002/anie.201410738>.
- [49] S. Baup, Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en presence de matiere organique naturelle : élaboration d'un protocole couplant experiences et calculs numeriques afin de simuler les equilibres et les cinetiques competitifs d'adsorption, Université de Poitiers, 2000.
- [50] S.C.R. Marques, Different approaches to the development and use of carbon materials for water treatment purposes, Université de Lisboa, 2017.
- [51] R. Nazir, M. Khan, R.U. Rehman, S. Shujah, M. Khan, M. Ullah, A. Zada, N. Mahmood, I. Ahmad, Adsorption of selected azo dyes from an aqueous solution by activated carbon derived from *Monotheca buxifolia* waste seeds, Orig. Pap. Soil Water Res. 2020 (2020) 166–172. <https://doi.org/https://doi.org/10.17221/59/2019-SWR>.
- [52] U. Yunusa, B. Usman, M.B. Ibrahim, Algerian Journal of Engineering and Kinetic and thermodynamic studies of malachite green adsorption using activated carbon prepared from desert date seed shell, Alger. J. Eng. Technol. 2 (2020) 37–45.

- <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.3945333>.
- [53] E. Menya, P.W. Olupot, H. Storz, M. Lubwama, Y. Kiros, Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water : A review, *Chem. Eng. Res. Des.* 129 (2017) 271–296. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.008>.
- [54] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption : A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- [55] M. Adib, M. Razi, M. Nur, A. Mohd, Factor Affecting Textile Dye Removal Using Adsorbent From Activated Carbon : A Review, *MATEC Web Conf.* 06015 (2017) 1–17. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201710306015>.
- [56] F.M.M. Al-hindi, R. Yahfoufi, G.M. Ayoub, The use of activated carbon for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions : a review, *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology.* 17 (2017) 109–145. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9456-8>.
- [57] M.H. Rodriguez, J. Yperman, R. Carleer, J. Maggen, D. Dadi, G. Gryglewicz, B. Van Der Bruggen, J. Falcón, A. Otero, Adsorption of Ni ( II ) on spent coffee and coffee husk based activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 1161–1170. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.045>.
- [58] S. Masson, Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé, Université Grenoble Alpes, 2017.
- [59] M. Danish, T. Ahmad, A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 87 (2018) 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>.
- [60] K.L. Tan, B.H. Hameed, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, *J. Taiwan Inst. Chem.*

- Eng. 74 (2017) 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.
- [61] J. Wang, X. Guo, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, *J. Hazard. Mater.* 390 (2020) 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
- [62] X. Li, D. Han, J. Xie, Z. Wang, Hierarchical porous activated biochar derived from marine macroalgae wastes (*Enteromorpha prolifera*): facile synthesis and its application on Methylene Blue removal, *RSC Adv.* 8 (2018) 29237–29247. <https://doi.org/10.1039/c8ra04929g>.
- [63] S. Abbas, M. Habibi, M. Ahmadi, Synthesis of multi-application activated carbon from oak seeds by KOH activation for methylene blue adsorption and electrochemical supercapacitor electrode, *Arab. J. Chem.* 14 (2021) 102958. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102958>.
- [64] W. Qu, T. Yuan, G. Yin, S. Xu, Q. Zhang, H. Su, Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption, *Fuel.* 249 (2019) 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.058>.
- [65] S. Wong, N. Atiqah, N. Yac, N. Ngadi, O. Hassan, I.M. Inuwa, From pollutant to solution of wastewater pollution: Synthesis of activated carbon from textile sludge for dye adsorption, *Chinese J. Chem. Eng.* 26 (2018) 870–878. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.07.015>.
- [66] N.H. Zainal, A.A. Aziz, M.F. Ibrahim, J. Idris, M.A.L.I. Hassan, E.K. Bahrin, N.O.R.F. Jalani, N.U.R. Sulihatimarsyila, A. Wafti, S. Abd-aziz, Carbonisation-activation of oil palm kernel shell to produce activated carbon and methylene blue adsorption kinetics, *J. Oil Palm Res.* 30 (2018) 495–502. <https://doi.org/10.21894/jopr.2018.0039>.
- [67] Z. Liu, Y. Sun, X. Xu, X. Meng, J. Qu, Z. Wang, C. Liu, B. Qu, Preparation, characterization and application of activated carbon from corn cob by KOH activation for removal of Hg(II) from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 306 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123154>.

- [68] O.S. Amuda, A.O. Olayiwola, A.O. Alade, Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Steam-Activated Carbon Produced from Lantana camara Stem, *J. Environ. Prot. (Irvine,. Calif)*. (2014) 1352–1363. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.4236/jep.2014.513129>.
- [69] M. Daoud, O. Benturki, Z. Kecira, P. Girods, A. Donnot, Removal of reactive dye (BEZAKTIV Red S-MAX) from aqueous solution by adsorption onto activated carbons prepared from date palm rachis and jujube stones, *J. Mol. Liq.* 243 (2017) 799–809. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.093>.
- [70] M. Abbas, M. Trari, Removal of Methylene Blue in Aqueous Solution by Economic Adsorbent Derived from Apricot Stone Activated Carbon, *Fibers Polym.* 21 (2020) 810–820. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-8630-8>.
- [71] L. Yu, D.P. Gamliel, B. Markunas, J.A. Valla, A Promising Solution for Food Waste: Preparing Activated Carbons for Phenol Removal from Water Streams, *ACS Omega.* 6 (2021) 8870–8883. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06029>.
- [72] T. Modeling, W. Using, R. Brick, Kinetics, Isotherms, and Thermodynamic Modeling of the Adsorption of Phosphates from Model Wastewater Using Recycled Brick Waste, *MDPI Process.* 8 (2020) 665. <https://doi.org/10.3390/pr8060665>.
- [73] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Université Abdelmalek Essaad, 2017.
- [74] G.K. Sarma, S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 6245–6278. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04093-y>.
- [75] G.M. Y.S. Ho, S. Mauersberger, R.A. Müller, D. Sicker, A. Giannis, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34

- 451–465 Pseudo-Second. 34 (1999) 451–465.  
<https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00090>.
- [76] T.C. Egbosiuba, A.S. Abdulkareem, A.S. Kovo, E.A. Afolabi, J.O. Tijani, M. Auta, W.D. Roos, Ultrasonic Enhanced Adsorption of Methylene Blue onto the Optimized Surface Area of Activated Carbon: Adsorption Isotherm, Kinetics and Thermodynamics, *Chem. Eng. Res. Des.* 153 (2019) 315–336. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.10.016>.
- [77] V.O. Njoku, B.H. Hameed, Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with  $H_3PO_4$  for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.075>.
- [78] A. Alhujaily, H. Yu, X. Zhang, F. Ma, Adsorptive removal of anionic dyes from aqueous solutions using spent mushroom waste, *Appl. Water Sci.* 10 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01268-2>.

## **CHAPITRE III**

# **Production du Biochar, caractérisation et procédé d'adsorption**

## Introduction

Dans le but de la valorisation des déchets agricoles et l'élaboration des matériaux adsorbants, des supports non coûteux sont utilisés dans le domaine du traitement des eaux. Notre étude repose sur l'élaboration d'un bio-adsorbant à base d'épluchure de pomme de terre. Ce matériau est utilisé à l'état brut et puis activé afin de l'appliquer dans le traitement d'eau synthétique qui contient le colorant anionique : azorubine (AZ). Dans ce chapitre on abordera, l'élaboration des adsorbants, la caractérisation physico-chimique et l'application de ces matériaux dans le processus d'adsorption.

### III.1 Processus de production du Biochar/ Biochar activé

Après la synthèse de plusieurs articles et l'optimisation des paramètres de synthèse nous avons opté pour un processus de synthèse original. Le processus de production repose sur trois étapes principales :

#### ➤ **Traitement préliminaire (purification) :**

- ✚ Les épluchures de la pomme de terre sont lavées plusieurs fois avec l'eau distillée et l'éthanol, jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire.
- ✚ Le matériau est séché à l'air libre pendant quelques jours, puis à une température de 105°C dans une étuve (MERMET) jusqu'à poids constant. Le produit séché est broyé à l'aide d'un mortier en agate. Le produit obtenu est désignée par Épluchure de la pomme de terre (EPT).

#### ➤ **Carbonisation**

La carbonisation est effectuée en mettant 20 g du produit séché et broyé (EPT) dans une nacelle en céramique et transféré dans un tube horizontal en quartz à l'intérieur du four sous une atmosphère inerte ( $N_2$ ) avec un débit de 200 ml/min à 600C pendant 2 heures (avec une vitesse de 5°C/min. Le produit obtenu étant désigné par BEPT (Biochar).

#### ➤ **Activation**

##### ❖ **Activation chimique :**

L'agent d'activation chimique utilisé est l'hydroxyde de potassium (KOH) qui favorise la déshydratation, puis la réorganisation structurale du Biochar. Le BEPT est mélangé avec le KOH avec des rapports massiques de produit BEPT/ KOH de 1/0, 1/1, 1/2, 1/3 et 1/4. Le creuset qui contient le mélange est ensuite placé dans un four à moufle (Carbolite) à 350 C° pendant 30 minutes. Les produits obtenus sont nommés BEPT3-1/0, BEPT3-1/1, BEPT3-1/2, BEPT3-1/3, BEPT3-1/4, où (BEPT : Biochar, 3 :350°C, les rapports (1/0, 1/1, 1/2, 1/3,

1/4): BEPT/KOH. Ensuite, chaque mélange subi une deuxième activation à 600 C° sous gaz d'azote avec un débit de 200 ml/min avec une vitesse de chauffage de 5°C/min maintenu pendant 2h.

Enfin, les produits obtenus sont immergés dans une solution d'acide chlorhydrique HCl (2M) pendant 24h pour éliminer les sels inorganiques, puis lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Pour finir, les Biochars activés récoltés sont séchés dans une étuve à 105 C° jusqu'à un poids constant. Les produits résultants après l'étape de lavage avec l'HCl et un séchage à 80°C sont nommés BEPT-1/0, BEPT-1/1, BEPT-1/2, BEPT -1/3, BEPT -1/4, où (BEPT : Biochar, les rapports BEPT/KOH (1/0, 1/1, 1/2, 1/3, 1/4). Le processus d'élaboration est schématisé sur la Figure. III. 1 ci- dessous :

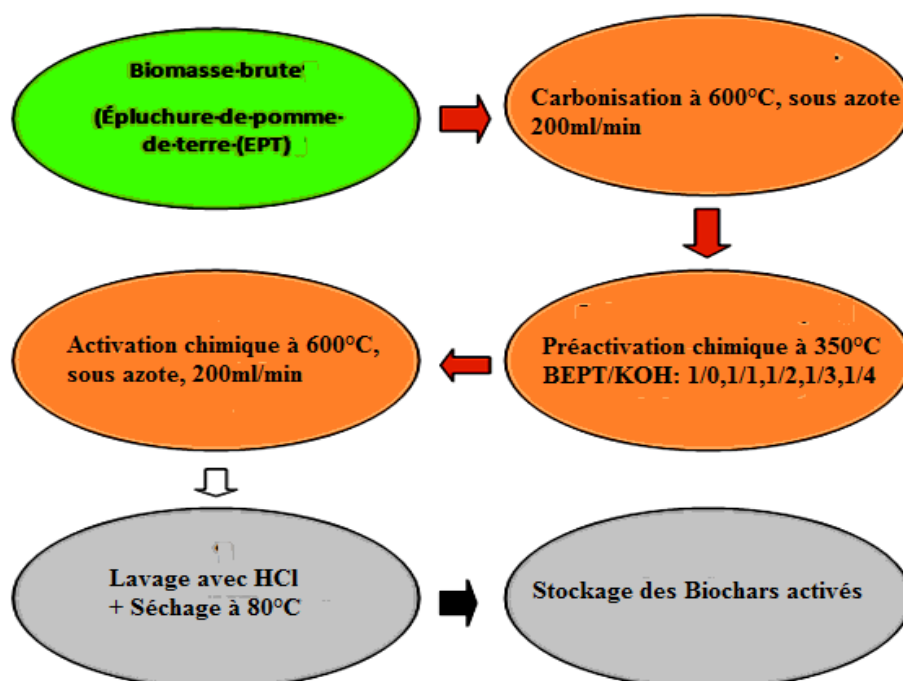


Figure. III. 1: Synthèse du Biochar activé.

## III.2 Analyse physico-chimiques des matériaux brute et activés

### III.2.1 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire CHNS/O, ou la microanalyse élémentaire, est une technique destructive qui permet de quantifier le pourcentage massique de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N), de soufre (S) et d'oxygène (O) présents dans un échantillon [1]. Le principe de cette méthode consiste en une combustion des échantillons à très haute température suivie par une analyse chromatographique des composés gazeux tel que : CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>...etc.

Dans ce travail nous avons utilisé un analyseur élémentaire Thermofisher Flash Smart Eager 200 (Figure. III. 2).



Figure. III. 2: Analyseur élémentaire [2].

### III.3 Caractérisation structurale

#### III.3.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode non destructive particulièrement bien adaptée pour identifier la nature des composés et déterminer les propriétés structurales des matériaux cristallins, ou semi-amorphe. En plus de la détermination des phases cristallines, il y a la détermination de la taille des cristallites, le degré de cristallinité et les microdéformations.

Cette méthode d'analyse consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau de rayon X. Cette source d'excitation entre en interaction avec un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement dans le milieu périodique de la matière cristallisée. Les plans réticulaires (hkl) vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir le faisceau incident induisant un phénomène de diffraction (Figure. III. 3).

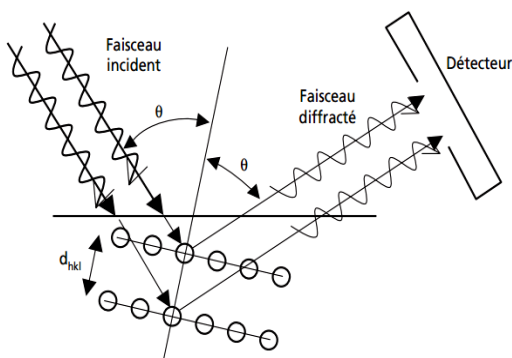


Figure. III. 3 : Diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal [3].

Les données collectées forment un diffractogramme (l'intensité diffracté en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau incident). l'intensité

Le résultat équivaut à des réflexions de l'onde incidente sur chacune des familles (h, k, l) de plans cristallins lorsque la condition exprimée par la loi de Bragg est respectée [4].

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{Eq. III. 1}$$

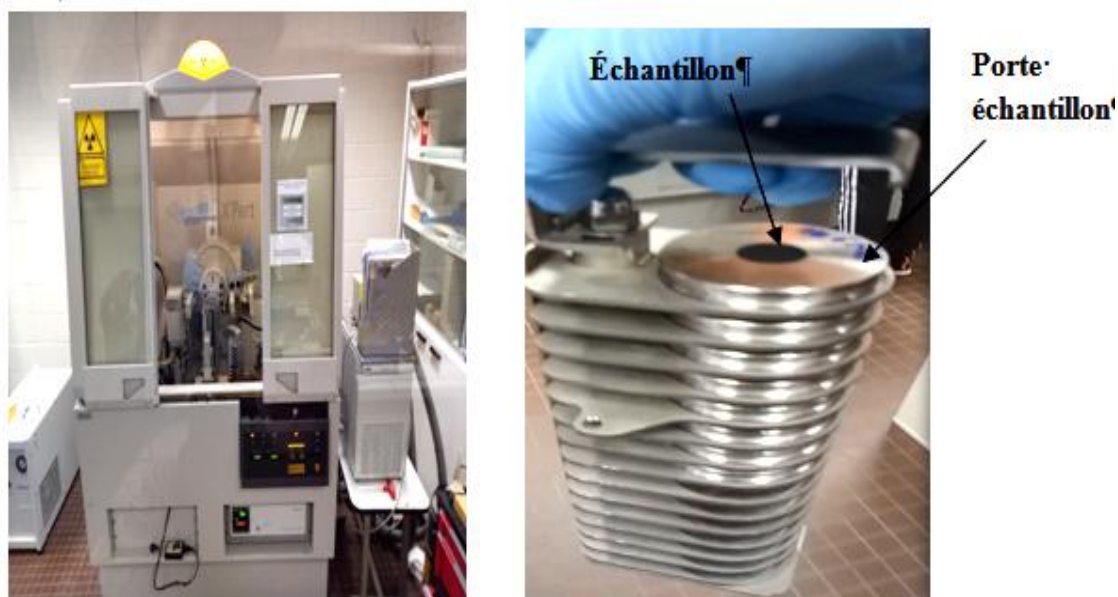
Où :  $\lambda$  : La longueur d'onde du rayonnement incident,

$\theta$  : L'angle d'incidence,

$d_{hkl}$  : La distance des plans (h, k, l) est un nombre entier.

Une petite quantité de quelque milligramme du produit bien broyé est étalée sur la porte échantillon (Figure. III. 4).

Les enregistrements des diffractogrammes de nos échantillons ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre de rayons X Phillips Xpert-pro équipé d'une anticathode en cuivre, utilisant une radiation monochromatique  $K_{\alpha}$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , sous une tension de 45 kV et une intensité de 30 mA. La vitesse de balayage est de 0,039 °/s.



**Figure. III. 4:** Diffractomètre de Rayons X modèle Phillips Xpert-pro.

Les différentes analyses ont été réalisées à l'aide d'un logiciel HighScore Plus version 3.0d (3.0.4) en se référant aux fiches ASTM (American Society for Testing Materials) appelées aussi JCPDS. Le degré de cristallinité des échantillons est une estimation quantitative qui est décrite par la méthode de Nara et Komiya (1983), définie par la relation suivante :

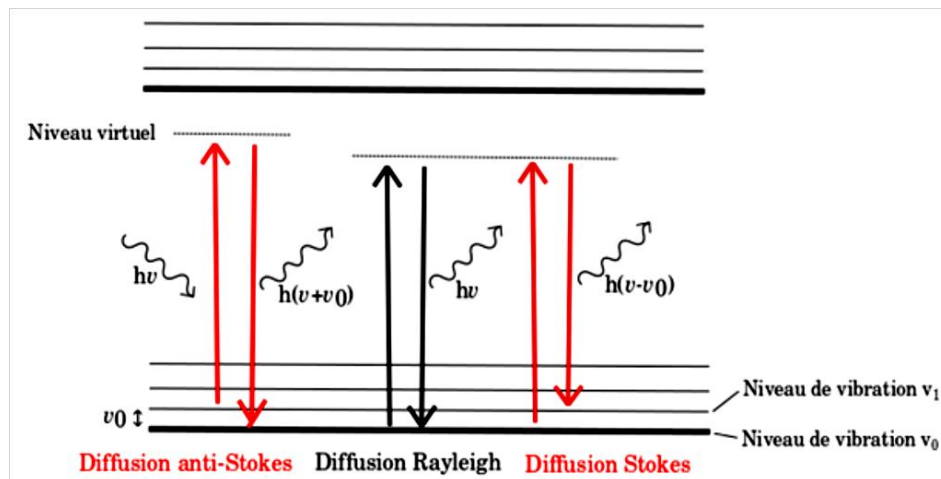
$$RC(\%) = \frac{Ac}{Ac + Aa} \quad \text{Eq. III. 2}$$

Où,  $A_C$  et  $A_a$  sont la surface des signaux cristallins et amorphe des diffractogrammes, respectivement [5,6].

Cette technique nous permet d'analyser les différentes transformations de la Biomasse avant et après chaque étape de traitement de carbonisation et/ ou activation.

### III.3.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive basé sur la diffusion inélastique de la lumière et dépend de l'énergie de rotation et de vibration suite à une interaction rayonnement-matière. Si le photon diffusé est de même fréquence que celui qu'ils ont reçue, c'est une diffusion élastique « (Rayleigh) ». De manière plus rare, certains d'entre eux peuvent perdre de l'énergie lors de l'interaction et se retrouvent dans un niveau vibratoire plus élevé que l'état fondamental (diffusion inélastique). Cette interaction peut apparaitre sous deux types de diffusion : la diffusion Stokes et anti Stokes du spectre (Figure. III. 5) [7].



**Figure. III. 5 :** Processus de diffusion Raman [8].

En termes de fréquence, le photon diffusé peut être plus basse que le photon d'origine, dans ce cas on parle de diffusion Raman de Stokes ou de fréquence plus élevée, on parle de diffusion Raman anti Stokes. Les composantes Stokes et Anti-Stokes sont ce que nous appelons l'effet Raman, d'où vient le nom de la technique.

Dans la majorité des analyses pour les allotropes de carbone on peut obtenir deux bandes majeur: la bande G entre  $1580$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$ , qui correspondent aux carbone au plan graphitiques, l'autre nommé par la bande D entre  $1350$  et  $1370\text{ cm}^{-1}$ , liée aux défaut dans la structure graphitique [9]. Pour notre cas, cette technique permet de distinguer les différents

modes de vibratoires  $sp^2$  et  $sp^3$ . Ainsi, il est possible de déterminer le degré de désordre du matériau analysé.

Les analyses Raman de nos échantillons ont été réalisées sur un spectromètre confocal Raman Horiba Jobin Yvon Lab Ram Aramis équipé d'une caméra CCD refroidie et d'une table XYZ automatisée. Les spectres Raman ont été enregistrés en utilisant une excitation laser de 532 nm avec une puissance de 0,33 mW.

### III.4 Caractérisation morphologique

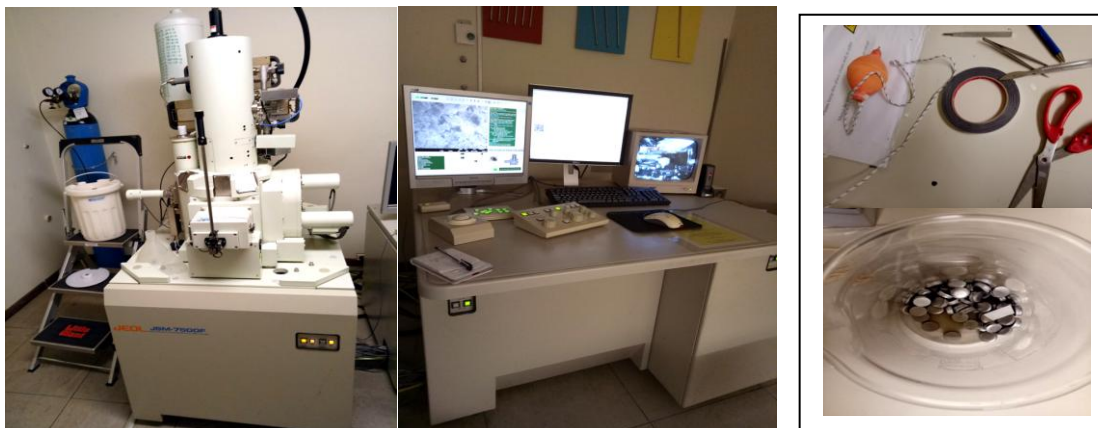
#### III.4.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM « Scanning Electron Microscopy ») est une technique complémentaire de caractérisation largement utilisée pour l'analyse de la morphologie de surface d'un matériau suite à une interaction électron-matière [10]. Durant cette interaction, un faisceau d'électrons interagit avec les atomes qui composent l'échantillon pour produire une variété de particules : électrons secondaires (Secondary Electron Emission), rétrodiffusés (Backscattering Emission), Auger et Rayons X. Toutes ces particules apportent des informations sur la morphologie de la surface telle que : la composition et d'autres caractéristiques de l'échantillon. D'une part, les électrons de basse énergie (électrons secondaires) permettent d'étudier les reliefs de la surface. D'autre part, les électrons de haute énergie (les électrons rétrodiffusés) donnent des informations sur la composition atomique à la surface de l'échantillon [11].

En pratique, une petite quantité (quelque milligramme) d'échantillon est initialement placée sur un ruban en carbone à double face spécial pour fixer l'échantillon sur la surface d'un disque (porte objet), (Figure. III. 6). Le disque contenant l'échantillon est placé dans une chambre où le canon à électrons pulvérise un faisceau d'électrons. Après une interaction électrons/atomes, une image de la surface est produite, sur un écran associée à l'appareil. Le grossissement d'acquisition est modifié pour obtenir une meilleure qualité d'image et une bonne clarté de l'image.

La morphologie de surface de nos produits a été analysée à l'aide d'un FESEM (FESEM : Field Emission Scanning Electron Microscopy), modèle JEOL JSM-7500F) de l'université de Namur avec l'assistance de Mr Corry Charlier, (Figure. III. 6), équipé d'un rayon X d'énergie dispositif qui a aidé à la détermination de la composition chimique (analyse quantitative). Les images FESEM ont été prises en électrons secondaires ; la tension

d'accélération de 15 kV et le courant d'émission est de 20  $\mu\text{A}$  à une distance de travail de 8 mm. Cette analyse est un moyen efficace qui permet de caractériser la structure poreuse des Biochars activés.



**Figure. III. 6:** Microscope électronique à balayage (MEB).

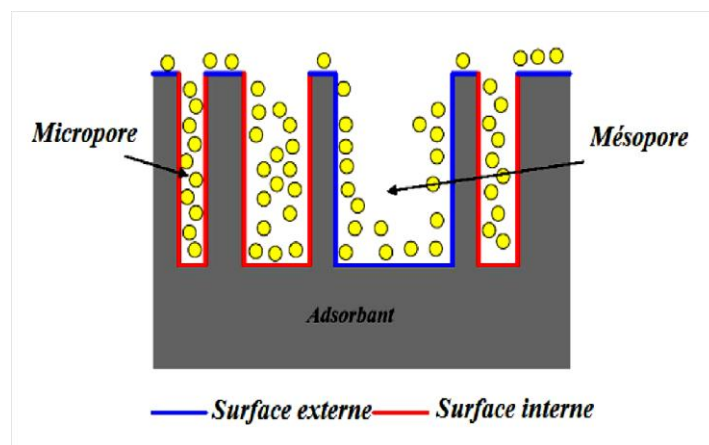
### III.5 Caractérisation texturale

#### III.5.1 Mesure de la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ )

##### III.5.1.1 L'analyse de l'isotherme d'adsorption

Cette méthode consiste à déterminer le volume d'azote gazeux  $\text{N}_2$  nécessaire pour former une monocouche à la surface de l'adsorbant. Le principe physique est basé sur le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) qui est développé en 1938 [12]. Elle consiste à déterminer la surface spécifique et la distribution de la porosité en se basant sur l'adsorption d'un gaz, à basse température quel que soit la nature chimique des échantillons. Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles (forces de Van der Waals) à la surface de l'échantillon ; ces forces agissent sur des molécules de gaz qui entourent l'échantillon à analyser [13].

La surface spécifique (Specific Surface Area : SSA) ; représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux molécules de gaz (adsorbat) y compris la surface interne des pores et la surface externe (Figure. III. 7).



**Figure. III. 7:** L'aire spécifique (SBET) avec la surface occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide [14].

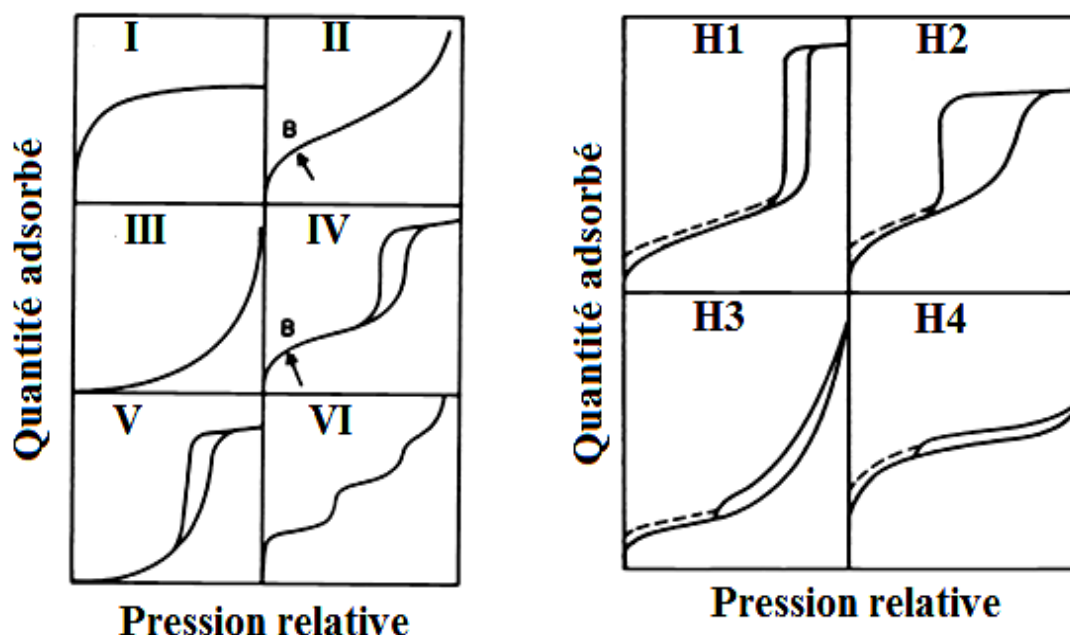
Les paramètres texturaux des échantillons (surface spécifique, volume, taille et type des pores) sont déterminés par les isothermes d'adsorptions –désorption de l'azote mesurés à -196 °C avec un analyseur de sorption de gaz. L'isotherme d'adsorption est définie par volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative. Généralement, il existe 6 types d'isotherme selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), et sont représentés sur la Figure. III. 8 (a) [15].

- ✚ **Isotherme de type I :** Il est représentatif de l'adsorption en monocouche dans les matériaux qui ont une structure microporeuse. Un plateau horizontale jusqu'à saturation  $P/P_0 = 1$ , indique un phénomène de saturation et que la surface externe est très faible [16].
- ✚ **Isotherme de type II :** Il traduit le phénomène d'adsorption multicouche sur des surfaces dont la structure est méso ou macroporeux [17]. Généralement, le point *B* présenté sur la figure. III. 8 (b) correspond à l'adsorption d'une monocouche avec une énergie d'interaction forte. Au-delà de ce point l'adsorption en multicouche commence à apparaître.
- ✚ **Isotherme de type III :** On le rencontre avec des adsorbants non poreux ou macroporeux [18].
- ✚ **Isothermes de type IV et V :** Sont relatives aux matériaux méso poreux dans lesquelles se produit une condensation capillaire. Ils sont différents par rapport aux autres types parce qu'ils ont un cycle d'hystérésis lorsque les pressions d'équilibre de l'adsorption et la désorption sont différents. Ce cycle d'hystérésis est affiché avec l'adsorption

multicouche, et il peut être associé à la condensation capillaire sur les structures méso poreuses [19].

- ✚ **Isotherme de type VI** : Ce type est très rare rencontré, il est associé aux surfaces énergétiquement homogènes. L'adsorption dans ce cas s'effectue couche par couche.

L'hystérésis est associée au phénomène de condensation capillaire, ou la pression de gaz est inférieure à la pression de la vapeur saturée [20]. La forme du cycle d'hystérésis peut généralement être liée à une structure spécifique des pores (Figure. III. 8 (b)).



**Figure. III. 8:** (a) Type d'isotherme, (b) Cycle d'hystérésis [15].

Dans cette étude, nous avons effectué des mesures de surface spécifique en utilisant la théorie Brunaur-Emmett-Teller (BET) et la distribution de taille des pores est calculée à partir de la branche des désorptions en utilisant la méthode Barret-Joyner-Halenda (BJH).

Les valeurs de surface d'une molécule de gaz utilisées sont connues, même si ces valeurs sont parfois remises en cause. La molécule d'azote est caractérisée par une surface de 0.162 nm, toujours pour une température de 77 °K [21,22].

Avant chaque analyse, il est indispensable d'éliminer les molécules d'eau ou de CO<sub>2</sub> par dégazage en respectant les propriétés de l'échantillon. Après l'étape de dégazage, on mesure la masse de l'échantillon et on rétablit la pression atmosphérique par injection dans le tube de l'azote. Pendant l'étape d'analyse, l'échantillon à analyser est placé dans une ampoule (porte échantillon) (4) puis elle est immergée dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide (5) à 77K et à température constante. Sous différentes pressions, l'azote rentre à l'intérieur de

l'ampoule et s'adsorbe sur les échantillons. Une courbe d'isotherme est affichée à l'écran d'un ordinateur associé à cet appareil de mesure. A partir de cette isotherme d'adsorption-désorption, le logiciel couplé à l'analyseur permet d'accéder aux différents paramètres texturaux (la surface spécifique, le volume total, la taille des pores ), (Figure. III. 9). Dans ce travail, ces mesures ont été réalisées sur un système Tristar et Sorptoétre ASAP 2420 5 Micrométrie avec l'azote ( $N_2$ ) comme adsorbat à température de 77°K en phase liquide.



Figure. III. 9: Analyseur texturale [23].

### III.6 Caractérisation des groupes de surface

#### III.6.1 La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier :

La spectroscopie IR est une technique analytique importante pour la détermination de des groupements fonctionnels des produits organiques et inorganiques. Elle est basée sur la région infrarouge (IR) du spectre électromagnétique (Figure. III. 10). Ce domaine est sous divisé en trois catégories : Proche IR (0,8 à 2,5  $\mu m$  soit 12500–4000  $cm^{-1}$ ), Moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu m$  soit 4000–400  $cm^{-1}$ ) et Lointain infrarouge ( 25 à 1000  $\mu m$  soit 400–10  $cm^{-1}$ ) [24].

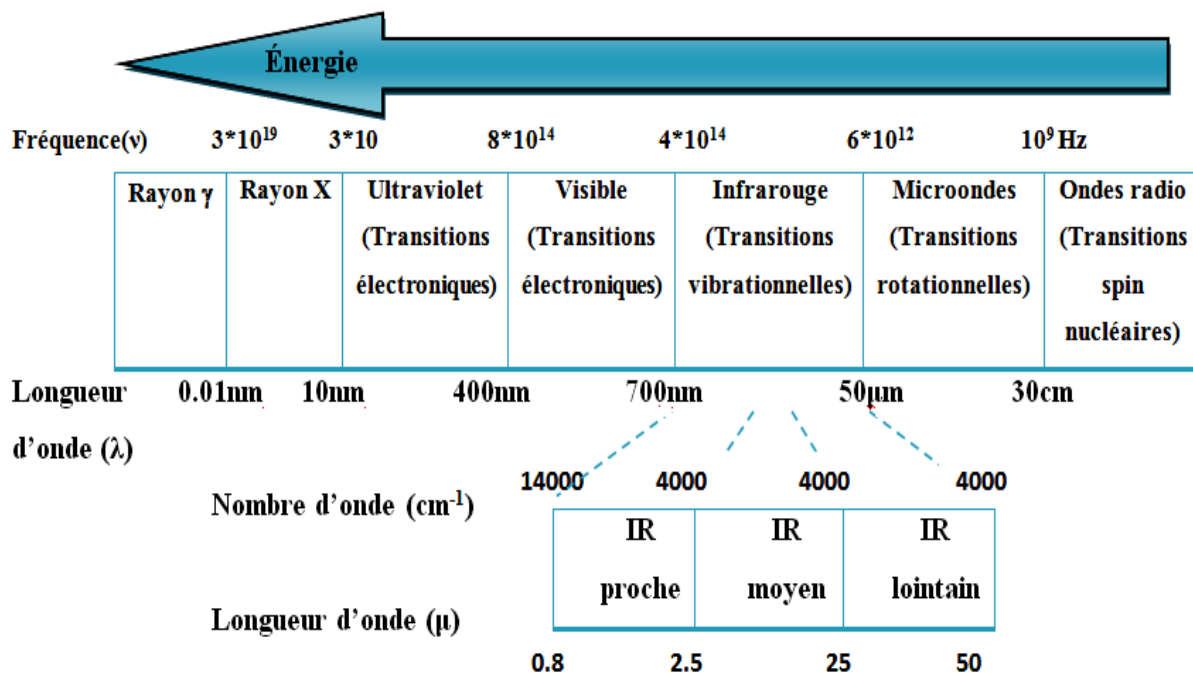


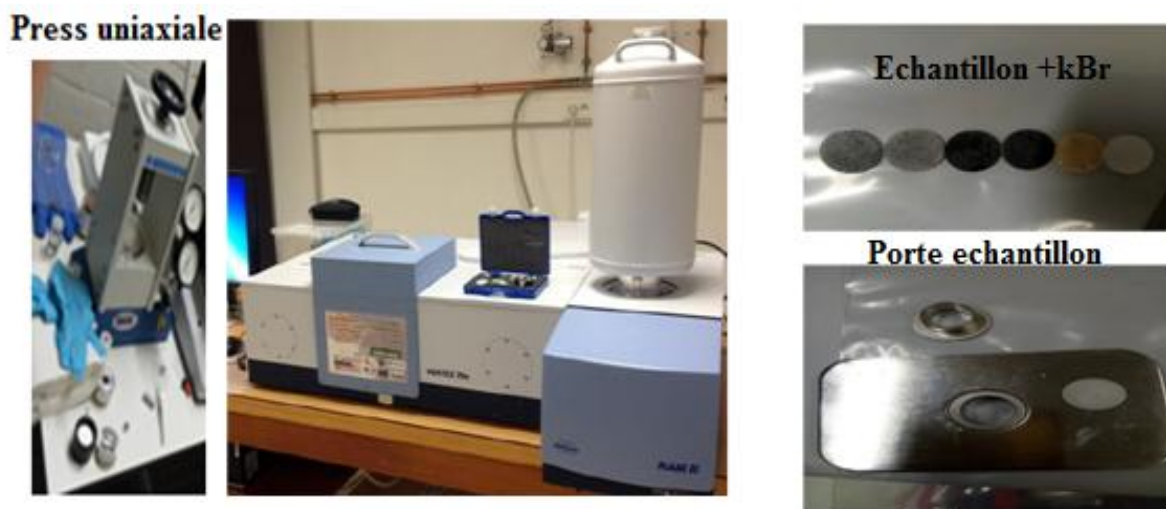
Figure. III. 10: Domaine de la lumière Infrarouge [25].

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui la constituent. Cette lumière ne peut pas exciter les électrons à cause de sa faible énergie. Alors, elle provoque une transition vibrationnelle ou rotationnelle des électrons. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Les analyses sont le plus souvent effectuées en transmission. On peut définir la relation entre l'absorbance et la transmittance par :

$$A = \log_{10}(1/T)$$

Les spectres obtenus donnent des informations sur les liaisons entre les atomes et par la suite pour déterminer la composition du matériau étudié.

Pour cette analyse, un mélange de KBr et quelque milligramme de Biochar activé broyé dans un mortier en agate est pressés dans une matrice par pressage uni-axial afin de les préparer sous forme de pastilles de faible épaisseur (Figure. III. 11).



**Figure. III. 11:** Spectromètre infrarouge avec la presse uni-axiale et le porte échantillon.

Ces pastilles sont ensuite analysées par un spectromètre Bruker Vertex 77v avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  contrôlée par un logiciel d'analyse Opu ; les mesures sont effectuées en mode transmittance dans une plage de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

### III.6.2 Analyse par spectroscopie de photoélectron de rayon X (XPS)

L'intérêt de la spectrométrie photoélectronique à rayon X (XPS : X-Ray Photoelectrons Spectroscopy) est de fournir des informations quantitatives (composition élémentaire en terme de pourcentage atomique) et qualitative (l'état chimique de la surface) (à profondeur d'analyse est de 5 à 10 nm) [26]. Elle s'agit d'une technique d'analyse de surface par laquelle les rayons X excitent dans une chambre ultravide les électrons de cœur des atomes de la surface, et ces électrons sont émis avec une énergie cinétique caractéristique de chacun de ces électrons [26].

En pratique, les échantillons sont posés du scotch double face qui est ensuite placé sur la porte objet (Figure. III. 12). Les spectres des Biochars activés élaborés ont été enregistrés à l'aide du spectromètre Thermo-scientifique  $K\alpha$  par rayonnement monochromatique Al  $K\alpha$  (1486.6 eV) et d'un analyseur hémisphérique. Une vaste exploration a été effectuée de 0 à 1400 eV pour déterminer les groupes fonctionnels. Par la suite, la principale analyse de crête des spectres au niveau du cœur a été étalonnée par rapport au niveau du carbone graphitique fixé à 284.6 eV après une soustraction de fond de type Shirley par rapport aux signaux.



**Figure. III. 12:** Principe de la spectrométrie photo électronique par Rayons- X et la photo de l'appareillage utilisé [27].

La composition et la déconvolution des principaux pics de tous les spectres XPS obtenus ont été effectuées à l'aide d'un logiciel Advantage de Thermo electron Company. L'ajustement des courbes a été effectué en supposant une forme mixte de pic gaussien/lorentzien (le rapport entre la forme gaussienne et la forme lorentzienne est égal à 0,3).

### III.7 Caractérisation thermique

#### III.7.1 Analyse thermogravimétrique/Différentielle (ATG/ATD)

L'analyse thermogravimétrique est une technique destructive qui consiste à suivre la perte en masse d'un échantillon en fonction de la température et de temps. Le pourcentage de la perte en masse et la dérivée sont exprimés par les relations suivantes [28]:

$$\text{Masse (\%)} = \frac{m_t}{m_0} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\text{Dérivé} = \frac{(m_t - m_{t-1})}{(T_t - T_{t-1})} * 100 \quad \text{Eq. 2}$$

Où :  $m_t$  la masse de l'échantillon à l'instant  $t$ ,  $m_0$  : la masse initiale de l'échantillon.

Généralement, il existe deux techniques d'analyse thermique à savoir : l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Tout traitement thermique peut modifier les propriétés physico-chimiques des matériaux, tel que le changement de phase, la modification de structure, une décomposition, une oxydation, ou une variation de volume, ...etc [29].

Généralement, l'appareil à mesure est composé d'un four permettant de contrôler et modifier la température, une microbalance, un thermocouple, et un système d'acquisition avec un ordinateur. En pratique, l'analyse thermogravimétrique consiste à chauffer un échantillon dans un four sous air et à suivre l'évolution de sa perte de masse en fonction de la température ou du temps. Dans une atmosphère oxydante, l'analyse dégrade les produits carbonés par une combustion. Cela nous donne une information sur la résistance à l'oxydation des échantillons ainsi que la présence de différentes espèces non carbonée.

Les pertes sont enregistrées sous forme d'une courbe qui contient des pics endothermiques ou exothermiques pour donner des informations sur la composition et la stabilité thermique des matériaux [30].

Chaque échantillon subit un traitement thermique jusqu'à 1000 °C avec une vitesse constante programmée à 10 °C / min sous air à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique modèle TGA 550-ta (Figure. III. 13).



**Figure. III. 13:** Principe et appareillage d'un analyseur thermogravimétrique, modèle TGA 550-ta [31].

### III.8 Caractérisation de la charge de surface

#### III.8.1 Analyse électrocinétique « potentiel zêta »

La mesure de l'électrocinétique du potentiel zêta ( $\zeta$ ) exprimé en millivolt (mV), permet de déterminer la charge d'une particule en suspension afin d'indiquer la nature des interactions entre les particules chargées [32]. Sa valeur et son signe donnent une information sur la nature chimique des particules. En général, un potentiel zêta de 0 à  $\pm 5$  mV signifie que les particules sont significativement instables et auront tendance à s'agglomérer rapidement. Alors que les valeurs de  $\pm 10$  à  $\pm 30$  mV, signifient qu'elles sont un peu instables. Les particules sont stables si les valeurs du potentiel zêta sont comprise entre  $\pm 40$  et à  $\pm 60$  mV [33].

En pratique, une petite quantité de produit diluée est placée dans une cellule à deux compartiments comportant chacun une électrode. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée, les particules chargées se déplacent entre les deux électrodes. Le sens du mouvement dépend du signe de la charge. L'ajustement du pH se fait à l'aide de solutions acide ou basique HCl ou NaOH. Nos mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil zetasizer Malvern zêta mètre (Figure. III. 14).



**Figure. III. 14:** Appareil de zétasizer [34].

### III.9 Caractérisation spectroscopique

#### III.9.1 Spectroscopie UV- visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme de l'ultraviolet (100-400 nm), et du visible (400-800 nm). Elle permet de déterminer la concentration d'un composé en solution [35].

Cette méthode repose sur la transition électronique d'un électron d'un état fondamental vers un état excité sous l'effet d'une excitation électromagnétique. Cette transition électronique nécessite l'absorption d'énergie sous forme de photons qui suivie par une diminution de l'intensité transmis par le milieu [35].

Dans notre cas, le faisceau incident d'intensité  $I_0$  traverse une substance colorée et après une interaction rayonnement-matière, une absorption d'énergie à lieu de sorte que l'intensité du faisceau incident émerge avec une intensité plus faible  $I$ . Le spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution irradié par une source de lumière visible ou ultraviolette à une longueur d'onde donnée. La concentration en colorant (adsorbat) est déduite à partir de l'absorbance à l'aide de la loi Beer Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = kCl$$

Eq. III. 3

Avec A : absorbance ; I : intensité du faisceau émergent ;  $I_0$  : intensité du faisceau incident ; k : coefficient spécifique d'adsorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ( $l.cm^{-1}.g^{-1}$ ) ; C : concentration (g/l) ; l : épaisseur de la cuve (cm).

La détermination de la concentration résiduelle des polluants cibles à savoir l'AZ a été effectuée par spectroscopie ultra-violette visible. Le spectrophotomètre utilisé au cours de ce travail est un GENESYS 10S Vis, un spectrophotomètre à double faisceau (Figure. III. 15). La lampe au xénon du spectrophotomètre fournit une excellente performance sur toute la gamme de longueur d'onde de 190 à 1100 nm.

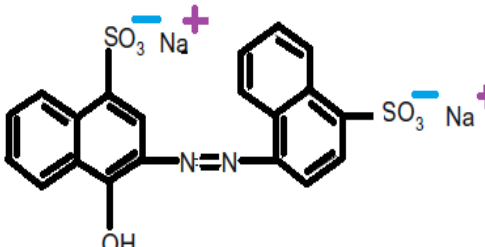


Figure. III. 15: Spectrophotomètre UV-Visible utilisée.

### III.9.1.1 Propriétés physico – chimiques d'adsorbat

Après la caractérisation des matériaux valorisés, il est intéressant de mettre en œuvre leurs performances dépolluantes vis-à-vis de certains polluants que l'on trouve habituellement dans les rejets industriels. Le colorant cible au cours de cette étude appartient à la famille anionique, azorubine (AZ). Le tableau. III. 1 englobe leurs différentes propriétés physico-chimiques [36].

**Tableau. III. 1:** Propriétés physico-chimiques des colorants [37,38].

Propriétés du colorant	Azorubine (AZ) (Carmoisine-E122)
famille	Colorant anionique
Structure chimique	
Formule moléculaire	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$
Solubilité dans l'eau (g/l)	120
Masse molaire (g/mol)	502.43

L'azorubine est un colorant azoïque utilisé comme un additif alimentaire et également dans le sirop Doliprane. Ce colorant a certains effets secondaires comme l'insomnie et l'hyperactivité chez les enfants, et provoque une sensibilité aux médicaments ou de l'asthme, une allergie à de nombreuses personnes et à fortes doses entraîne le coma et même la mort [39].

### III.10 Procédé d'adsorption

#### III.10.1 Préparation et étalonnage des solutions d'adsorbat

Les solutions mères des deux adsorbats sont préparées avec l'eau distillée à une concentration de 1g/l à l'exception des expériences réalisées pour étudier l'effet de concentration initiale du colorant.

Les concentrations résiduelles de solution de l'azorubine (AZ) sont obtenues suite à des dosages par spectrométrie UV-visible à l'aide d'un spectrophotomètre avec des cuves en quartz (Figure. III. 15).

Nous avons réalisé le spectre d'absorption dans le domaine du visible par un balayage spectral de 400 à 800 nm afin de déterminer la longueur d'onde qui correspond à l'intensité maximale. Suite aux courbes de balayages obtenues nous avons retenu une longueur d'onde de 519 nm pour l'azorubine.

### III.10.2 Étude des paramètres influençant le processus d'adsorption

#### III.10.2.1 Optimisation du temps de contact

Il peut être réalisé par la mise en contact de l'adsorbant avec du soluté en concentration croissante. Nous avons traité des volumes de 100 mL de solution aqueuse d'adsorbant avec une concentration à 25mg/L en présence du Biochar activé choisis : BEPT-1/4. Le mélange est agité pendant un temps de contact nécessaire à température ambiante et avec une vitesse d'agitation égale à 300 tr/min. La lecture directe d'absorbance en variant le paramètre temps donne des informations sur la quantité d'adsorption et le rendement d'élimination des adsorbats. La quantité de colorant adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_r)}{m} * V \quad \text{Eq. III. 4}$$

De plus, le rendement d'élimination des substances est donné par l'équation suivante :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_r)}{C_0} * 100 \quad \text{Eq. III. 5}$$

Avec :  $Q_t$  : Quantité de colorant par gramme de l'adsorbant (mg/g) ;

$C_0$  : Concentration initial du colorant (mg/L) ;

$C_r$  : Concentration résiduelle (mg/L) ;

$m$  : Masse d'adsorbant ;

$V$  : Volume de la solution ;

##### III.10.2.1.1 Effet de masse

L'effet de masse de l'adsorbant a été étudié à pH initial de la solution à température ambiante, à une vitesse de 300 tr/min et une concentration de 25 mg/L. Les masses retenues dans ce travail varient de 0.008 à 3g.

##### III.10.2.1.2 Effet de la concentration

La concentration initiale d'adsorbant a une influence importante sur la capacité d'adsorption. L'effet de la concentration initiale adsorbant a été étudié en agitant 100 ml de solution d'adsorbant avec une masse optimal d'adsorbant à une vitesse de 300 tr/min, au pH initiale et à température ambiante ; en variant la concentration d'adsorbant choisies avec : 5, 15, 25, 50, 80, 100 mg/L.

### **III.10.2.1.3 Effet du potentiel d'hydrogène**

Le pH initial de la solution a un grand effet sur la quantité adsorbée, il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs. Pour étudier cette influence, dans un erlen on prend 100 mL de solution de concentration 25 mg/L de chaque colorant, cette solution est ajustée au pH voulu on ajoutant quelques gouttes d'HCl ou de NaOH, on ajoute une quantité d'adsorbant puis on agite le mélange à 300 tr/mn. La solution est ensuite filtrée et analysé par l'UV-visible

### **III.10.2.1.4 Effet de température**

Pour une température relativement élevée nous avons placé des flacons contenant 100 mL d'adsorbat de concentration connue avec une masse de 25mg d'adsorbant dans un bain d'huile afin de conserver la température étudiée constante tout au long de l'expérience. Le mélange est agité pendant un temps déterminé puis filtré et analysé par spectrophotomètre UV-visible. Dans le cas inverse nous avons utilisé les glaçons pour maintenir une température basse. Les expériences sont réalisées avec des températures variant de 15 à 50°C dans les conditions suivantes :  $t=120$  min,  $m=0.025$ g,  $C_0=25$ mg/L.

### **III.10.2.1.5 Effet de la vitesse d'agitation**

Dans le processus d'adsorption, la vitesse d'agitation a pour but d'homogénéiser le mélange adsorbat/adsorbant et d'accélérer la diffusion des particules d'adsorbat vers les sites actifs à la surface d'adsorbant. Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons réalisé des tests dans les conditions expérimentales suivantes : vitesse d'agitation 0 -100 -300 -400 tr/min, volume d'adsorbat de 100 mL, une concentration de 25mg/L à température ambiante.

### **III.10.2.1.6 Effet de la force ionique**

L'effet de la force ionique de la solution est un paramètre très important, car il a un grand effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs. Pour cette étude, dans un erlen on prend 100 mL d'adsorbat de concentration 25 mg/L, on ajoute une quantité d'adsorbant et une masse de NaCl : 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 0.8g. On agite

le mélange à 300 tr/min. La solution est ensuite filtrée et analysé par le spectrophotomètre l'UV-visible

### **Conclusion**

L'objectif de cette partie est la production des matériaux adsorbants nanostructurés à base d'épluchure de la pomme de terre avec un double processus et leur application dans le processus d'adsorption pour l'élimination des deux colorants choisis. Dans ce chapitre nous avons d'abord présenté la méthode de synthèse et les différentes techniques de caractérisations utilisés. Ces techniques d'analyse nous ont permis d'étudier les propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques des échantillons synthétisés. Nous avons également abordé les processus qui influent sur le processus d'adsorption.

**Références**

- [1] W. Bird, M.; Keitel, C.; Meredith, Analysis of biochars for C,H,N,O and S by elemental analyser, 2017. <https://ebooks.publish.csiro.au/content/ISBN/9781486305100>.
- [2] FlashSmart™ Elemental Analyzer, (n.d.). <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/11206100> (accessed April 3, 2023).
- [3] C. Palmer, diffraction grating handbook 5th Edition, in: J. Opt. Soc. Am., 2013: pp. 20–23. <http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=josa-46-1-50>.
- [4] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 1957. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(57\)90051-0](https://doi.org/10.1016/0022-5096(57)90051-0).
- [5] H.P.S.A. Khalil, M. Jawaid, P. Firoozian, U. Rashid, Activated Carbon from Various Agricultural Wastes by Chemical Activation with KOH: Preparation and Characterization, J. Biobased Mater. Bioenergy. 7 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1166/jbmb.2013.1379>.
- [6] L.M. Fonseca, A.K. Henkes, G.P. Bruni, L.A.N. Viana, C.M. de Moura, W.H. Flores, A.F. Galio, Fabrication and Characterization of Native and Oxidized Potato Starch Biodegradable Films, Food Biophys. 13 (2018) 163–174. <https://doi.org/10.1007/s11483-018-9522-y>.
- [7] J.R. Ferraro, hris W. Nakamoto, KazuoCBrown, Chapter 1: Basic Theory, 1948. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-012254105-6/50004-4>.
- [8] J.R. Ferraro, hris W. Nakamoto, KazuoCBrown, Instrumentation and Experimental Techniques, 1978. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-173850-1.50011-9>.
- [9] R.Z. Amdani, Raman Spectroscopy for Characterizing Porous Carbon Material, Université de LUND, 2020.
- [10] M. de Assumpção Pereira-da-Silva, F.A. Ferri, Scanning Electron Microscopy, Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7.00001-1>.
- [11] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar, Chapter 9 : Scanning Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, Elsevier B.V., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>.
- [12] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, Adsorpt. Gases multimolecular layer. 60 (1938) 309–319.
- [13] G. chen P.S. Liu, Pei S, Characterization Methods: Basic Factors, 2014.

- <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407788-1.00009-5>.
- [14] M.L. Sekirifa, Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, Université Badji mokhtar Annaba, 2013.
- [15] M. Thommes, Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials, *Chemie Ing. Tech.* 82 (2010) 1059–1073. <https://doi.org/10.1002/cite.201000064>.
- [16] M.-R. Babaa, Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois, Université de Nancy1, 2004.
- [17] I. Boughaita, Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants, Université 20 aout 1955- Skikda, 2018.
- [18] H. Zhu, D. Chen, S. Yang, N. Li, Q. Xu, H. Li, L. Wang, J. He, J. Jiang, J. Lu, A versatile and cost-effective reduced graphene oxide-crosslinked polyurethane sponge for highly effective wastewater treatment, *RSC Adv.* 6 (2016) 38350–38355. <https://doi.org/10.1039/C6RA05450A>.
- [19] P.O. Cancino, Ortiz, Etude expérimentale de l'adsorption du méthane dans des gaz de schiste colombiens et de la séparation méthane/dioxyde carbone., Université de Pau et des pays de l'adour, 2018.
- [20] J. Condon, Chapitre 1: An Overview of Physisorption, in: *Surf. Area Porosity Determ. by Physisorption*, 2006: pp. 1–27. <https://doi.org/10.1016/B978-044451964-1/50003-0>.
- [21] E. Soubeyrand-Lenoir, Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides, Université AIX-Marseille, 2012.
- [22] J. Bedia, M. Peñas-garza, G. Almudena, J.J. Rodriguez, A Review on the Synthesis and Characterization of Biomass-Derived Carbons for Adsorption of Emerging Contaminants from Water, *J. Carbon Res.* 4 (2018) 1–63. <https://doi.org/10.3390/c4040063>.
- [23] M. Gueye, Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau, Institut International de l'ingénierie de l'eau et de l'environnement (2iE), 2015.
- [24] M.A. Mohamed, J. Jaafar, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*, Elsevier B.V., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>.
- [25] F.-Z. Choumane, Élimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, Université Abou Bekr belkaid- Tlemcen, 2015.

- [26] M. Aziz, A.F. Ismail, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Elsevier B.V., 2017.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00005-X>.
- [27] L. Chetibi, Elaboration et étude des biomatériaux nanostructurés de type Hydroxyapatite / MWCNTs / TiO<sub>2</sub> / Ti, Université constantine 1, 2014.
- [28] A.S. Mukasyan, DTA/TGA-Based Methods, Elsevier Inc., 2017.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804173-4.00040-5>.
- [29] B. Lothenbach, P. Durdziński, K. De Weerd, Thermogravimetric analysis, 2016.  
<https://doi.org/10.3139/9781569906446.010>.
- [30] X. Liu, Y. Wang, L. Yu, Z. Tong, L. Chen, H. Liu, X. Li, Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions, *Starch*. 65 (2013) 48–60.  
<https://doi.org/10.1002/star.201200198>.
- [31] Analyse thermogravimétrique - TA Instruments, (n.d.).  
<https://www.tainstruments.com/produits/thermal-analysis/thermogravimetric-analysis/?lang=fr> (accessed April 3, 2023).
- [32] A.S. Dukhin, R. Xu, Zeta-potential measurements, Elsevier Inc., 2019.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00014-6>.
- [33] L. Zhao, X. Cao, W. Zheng, Q. Wang, F. Yang, Endogenous minerals have influences on surface electrochemistry and ion exchange properties of biochar, *Chemosphere*. 136 (2015) 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.053>.
- [34] Analyseur de particules NanoZS (ZetaSizer), (n.d.).  
<https://www.isterre.fr/french/services-plateformes/plateforme-geochimie-mineralogie/article/analyseur-de-particules-nanozs-zetasizer-et-titrateur-mpt-2-malvern.html> (accessed August 23, 2023).
- [35] R.J. Ouellette, J.D. Rawn, UV–Visible and Infrared Spectroscopy, 2018.  
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812838-1.50014-1>.
- [36] T. Fahim, Removal of Carmoisine-E112 Using Different Types of Porous Media, *J. Babylon Univ. Sci.* 24 (2016) 807–819.
- [37] M. Abbas, M. Trari, Removal of Methylene Blue in Aqueous Solution by Economic Adsorbent Derived from Apricot Stone Activated Carbon, *Fibers Polym.* 21 (2020) 810–820. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-8630-8>.
- [38] A. Ghaffar, M.N. Younis, Adsorption of organic chemicals on graphene coated biochars and its environmental implications, *Green Process Synth.* 3 (2014) 479–487.  
<https://doi.org/10.1515/gps-2014-0071>.

- [39] D. Elami, K. Seyyedi, Removing of carmoisine dye pollutant from contaminated waters by photocatalytic method using a thin film fixed bed reactor, *J. Environ. Sci. Heal. Part A. 0* (2019) 1–16. <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1673089>.

## **CHAPITRE IV**

# **Caractérisation microstructurale des matériaux et optimisation du phénomène d'adsorption**

## Introduction

Dans ce chapitre nous sommes focalisés en premier lieu, sur les résultats de la caractérisation structurale, chimique, texturale et morphologique des matériaux élaborés. En deuxième lieu, nous avons étudiés l'effet des différents paramètres sur le processus d'adsorption des colorants cible tels que : la température, la concentration, le pH, l'agitation, et masse d'adsorbant. Enfin nous avons abordé l'étude cinétique et thermodynamique du processus.

### IV.1 Caractérisation des produits

#### IV.1.1 Rendement du processus de synthèse

Le rendement de la synthèse est un paramètre crucial qui exprime la perte en masse pendant la synthèse. Il permet aussi de déterminer la faisabilité du processus de synthèse d'une manière quantitative pour l'utiliser à grande échelle [1]. Il est exprimé selon l'équation suivante :

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{\text{masse du produit après modification}}{\text{masse du produit avant modification}} * 100 \quad \text{Eq. IV. 1}$$

##### IV.1.1.1 Rendement du processus de carbonisation

La carbonisation (pyrolyse) est un processus de décomposition thermique comme indiqué dans le chapitre I qui s'effectue à haute température en l'absence d'oxygène. Trois produits sont générés après de multiples réactions au cours du processus [2], la figure. IV. 1 présente ces trois produits :

- ❖ Liquide dense (Bio-huile),
- ❖ Gaz (CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O),
- ❖ Solides riches en carbone appelé carbonisat ou Biochar.

Le rendement du Biochar (BEPT) après un processus de carbonisation est égal à 26,46%. Il est relativement faible en raison de l'élimination de la matière minérale et volatile suite à la décomposition de la cellulose, l'hémicellulose et d'une partie de la lignine et d'amidon durant le processus de la pyrolyse [3,4].



**Figure. IV. 1:** Les produits de la pyrolyse (a) bio huile et gaz dans u réacteur en quartz, (b) Biochar.

#### IV.1.1.2 Rendement du processus d'activation totale

Le tableau. IV. 1 représente les résultats du rendement du Biochar activé par rapport au Biochar. Nous avons remarqué que le rendement diminue en augmentant la température par rapport au rendement du Biochar (BEPT) et ceci est probablement dû à la formation d'une structure plus stable avec moins de matière volatile. Alors que, pour l'effet de l'augmentation du taux d'agent activant, nous avons constaté, une diminution du rendement avec un changement de l'aspect structural et texturale de surface. Alors, le produit devient de plus en plus léger suite à la formation d'une surface de plus en plus poreuse [5], un résultat similaire a été rapporté par L. Niazi et. al [6].

**Tableau. IV. 1:** Rendement de la synthèse des Biochars et Biochars activés à base d'épluchure de pomme de terre.

Produits	BEPT	BEPT -1/0	BEPT -1/1	BEPT -1/2	BEPT -1/3	BEPT -1/4
Rendement (%)	26.46	16.69	15.28	13.96	11.35	7.14

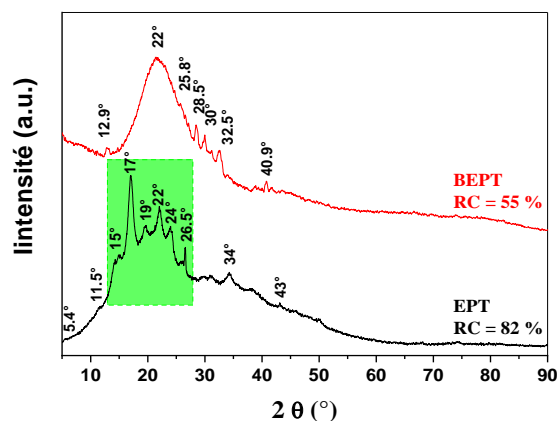
#### IV.1.2 Résultats de l'analyse structurale

##### IV.1.2.1 Résultats de l'analyse structurale par diffraction des rayons X

##### IV.1.2.1.1. Résultats d'analyse structurale par diffraction des rayons X de la Biomasse et du Biochar

Les résultats d'analyse par diffraction des rayons X avec le degré de cristallinité de la Biomasse et du Biochar sont représentés sur la figure. IV. 2. Le diffractogramme de la Bio-

masse EPT illustre des pics de diffraction aigus au-dessus d'un large pic, indiquant la présence d'une phase cristalline et une autre amorphe. La Biomasse EPT est un biomatériau semi-cristallin caractérisé par une vaste région entre  $10^\circ$  et  $27^\circ$  avec quelques pics distincts, observés exactement à  $15^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $19^\circ$ ,  $22^\circ$ ,  $24^\circ$  et  $26,7^\circ$ , présentant les caractéristiques typiques de l'amidon de type B [7]. Des résultats similaires ont été rapportés par les travaux d'Osman et al. [8] et N. M. Mahmoodi et al.[9]. La phase cristalline et amorphe de la cellulose correspondent à environ  $18^\circ$  et  $22^\circ$ , conformément à la fiche (JCPDS no 03-0226), respectivement [8]. De plus, les pics de diffraction à  $22^\circ$ ,  $40,2^\circ$  et  $43^\circ$  peuvent également être assignés aux plans (100), (111) et (200), respectivement. Ces pics correspondent à la structure amorphe du  $\text{SiO}_2$ , conformément à la base de données (JCPDS-ICDD No 65-0466). Les principales modifications structurales de la Biomasse EPT apparaissent justes après l'étape de carbonisation où ces derniers pics observés disparaissent. Lors du processus de carbonisation, plusieurs réactions sont mises en jeu ce qui résulte la formation de plusieurs composés minéraux.

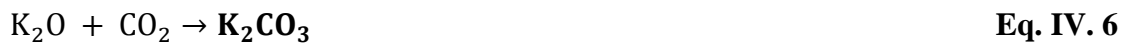


**Figure. IV. 2:** Diffractogramme de la Biomasse (EPT) et du Biochar (BEPT).

Le taux de cristallinité relative est d'environ 55% avec une structure plus amorphe par rapport au biomatériau brut. Ce qui confirme par conséquent l'effet de la première pyrolyse sur la dégradation de la cristallinité (perte de 33%). Dans la littérature, les valeurs de la cristallinité de l'amidon varient de 15 à 45% qui dépendent non seulement de la nature de la matière première et de la teneur en eau, mais aussi de la technique utilisée pour déterminer ce paramètre [10].

## IV.1.2.1.2. Résultats d'analyse structurale des Biochars pré-activés

Dans le but de voir l'efficacité de notre processus de synthèse nous avons fait l'analyse des produits pré-activés. La figure. IV. 3 illustre clairement l'effet d'interaction BEPT/KOH prouvé par la formation de la phase carbonate de potassium  $K_2CO_3$  quel que soit le rapport BEPT/KOH à l'intérieur du réseau de carbone. Les diffractogrammes des produits carbonisés présentent clairement un pic quasi intense autour de  $22^\circ$  accompagné de petits pics aigus à  $25,8^\circ$ ,  $28,5^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $32,5^\circ$  et  $41^\circ$ , qui peuvent être attribués à la formation du  $K_2CO_3$  qui correspond à la fiche JCPDS-ICDD N° 49-1093. Ceci peut être dû à la réaction entre l'agent activant et le carbone de la structure selon les équations ci-dessous [11,12]: .



L'activation thermochimique a été associée à la réaction de gazéification. L'hydroxyde de potassium est réduit en potassium métallique pendant le processus d'activation. Pendant le processus d'activation, le potassium entre à l'intérieur du matériau pour générer une structure poreuse [13].

Le plus large pic se déplace vers les angles les plus faibles après le processus de pré-activation, ce qui indique que la structure du Biochar est déformée.

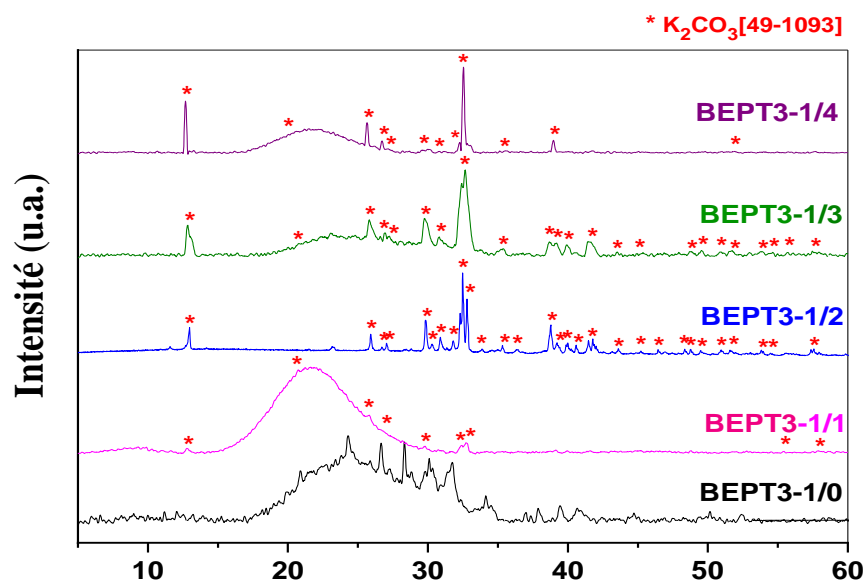


Figure. IV. 1: Diffractogrammes des Biochar pré-activés.

Le  $K_2CO_3$  a été réduit dans une atmosphère inerte pour former K,  $K_2O$ , CO et  $CO_2$  par le carbone comme suit :



Le changement dans le profil de diffractogramme de l'échantillon BEPT3-1/2 est peut-être dû aux réactions d'oxydation et d'hydratation qui se produisent à l'air libre pendant l'analyse DRX. Après ces dernières réactions, une large bande qui se situe autour de  $26^\circ$  avec certains pics disparaissent. Cependant, cela ne modifie pas les autres produits résultants [14].

L'intensité des pics augmente avec l'augmentation du rapport BEPT/KOH. Cela peut renseigner sur l'augmentation du taux de développement de la surface poreuse. Cette relation a été prouvée par la suite avec l'analyse BET.

#### IV.1.2.1.3 Résultats d'analyse structurale des Biochars activés

Les diffractogrammes des Biochars activés représentés sur la figure. IV. 4 montrent une diffraction de carbone avec une cristallinité de plus en plus faible en fonction de l'augmentation du rapport BEPT/KOH. Un pic relativement large dans la région entre  $24^\circ$  et  $26^\circ$  est indexé comme pic de diffraction (002) du carbone ou du graphite selon les fiches (JCPDS 556-0159° et 501-075-2078), respectivement, indiquant une structure de carbone amorphe avec des feuilles aromatiques orientées aléatoirement. J. Zhao. et al ont obtenu un résultat similaire [15]. De plus, le pic autour de  $42^\circ$  peut être attribué au plan graphite (100) [10]. Les profils confirment que tous les matériaux ont des couches aromatiques disposées dans une structure turbostratique [16].

La présence de deux larges bandes pour le Biochar activé BEPT-1/4 nous renseigne que le produit a une structure amorphe. De plus, la présence des pics aigus et relativement intenses peut être due aux complexes inorganique qui ne peuvent être éliminé même à haute température tel que le quartz ( $SiO_2$ ) et l'oxyde de calcium  $CaO$  [17]. L'acide chlorhydrique (HCl) peut réduire le contenu inorganique par dissolution partielle mais ce n'est pas suffisant.

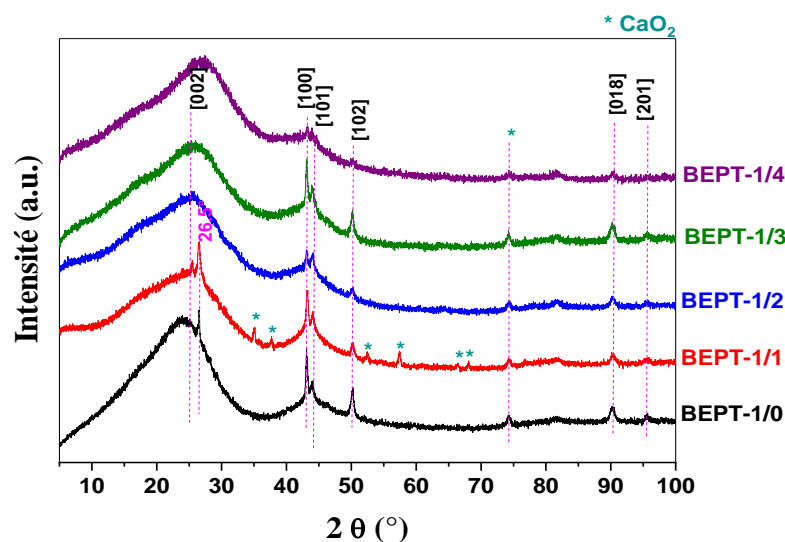


Figure. IV. 4: Diffractogrammes des Biochars activés.

#### IV.1.2.2 Résultats de l'analyse structurale par spectroscopie

##### IV.1.2.2.1 Résultats d'analyse structurale par spectroscopie infrarouge de la Biomasse et du Biochar

La figure. IV. 5, représente les spectres infrarouge (FTIR) de notre Biomasse et du Biochar. Pour la biomasse, on note la présence d'une large bande au alentour de  $3419\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux groupements  $\text{-O-H}$  (groupes phénol de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine) et de la vibration des liaisons  $\text{N-H}$  [18]. De plus, on note deux pics à  $2846$  et  $1924\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations symétriques ou asymétriques des liaisons  $\text{C-H}$  qui caractérise le carbone aliphatique [19]. Le pic vers  $1630\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à la vibration de liaison  $\text{C=O}$  des groupes acétyles présent dans la structure de l'hémicellulose [20]. La Biomasse contient un pic plus intense autour de  $800.5\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la liaison  $\text{Si-C}$ . Ce dernier disparaît après le processus de pré activation et un autre pic apparait autour de  $884\text{ cm}^{-1}$ , comme des traces de la vibration de la liaison  $\text{Si-O-Si}$  [21]. Après un traitement thermique de la Biomasse, la bande centré au alentour de  $3200\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au groupement carboxylique et/ ou phénolique devient plus intense. De plus, la présence du pic aux alentours de  $1630\text{ cm}^{-1}$  nous indique sur la présence des liaisons  $\text{C=C}$  aromatiques, ce qui confirme le développement d'une structure plus semblable au graphite prouvé par l'analyse DRX [22]. Les deux pics très intenses vers  $2360$  et  $2332\text{ cm}^{-1}$  décrivent la présence du dioxyde de carbone suite au processus de carbonisation.

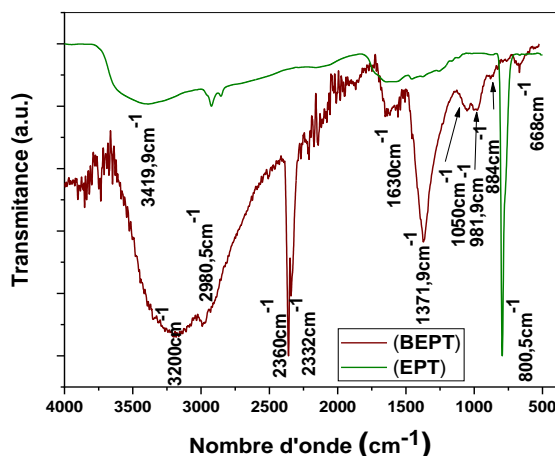


Figure. IV. 5: Les spectres FTIR de la Biomasse et du Biochar.

Le pic autour de  $668\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison Si-H [23]. Le pic à  $884\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à la liaison C-H dans les cycles aromatiques. Les pics aux alentours de  $1050$  et  $981.9\text{ cm}^{-1}$  appartiennent au C-O, qui sont attribués à la présence de groupes phénoliques et/ ou carboxyliques à la surface [24].

#### IV.1.2.2 Résultats de l'analyse structurale par spectroscopie infrarouge des Biochars pré-activés

Selon la figure. IV. 6, on note l'absence, l'apparition et le décalage de certains pics obtenus dans la Biomasse ou le Biochar et ceci peut être attribué à l'ajout de l'agent activant KOH utilisé dans cette étape d'activation et à la déshydratation sévère des matériaux suite au deuxième traitement thermique [25]. On note aussi, la présence de deux pics entre  $2918$ - $2980\text{ cm}^{-1}$  qui sont probablement due aux vibrations C-H du groupement  $-\text{CH}_2/ -\text{CH}_3-$ . La bande située autour de  $1570\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations du groupement carbonyle (C=O) [16]. De plus, les pics entre  $1350$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués à la vibration de la liaison double aromatique (C=C) [26].

Les pics vers  $706$  et  $665\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de déformation de la liaison Si-H ou C-H aromatique [23]. En plus, des pics déjà présents dans le produit BEPT3-1/4, il y a un autre pic qui apparait dans les spectres en présence de KOH tels que: le pic vers  $1448\text{ cm}^{-1}$  qui nous indique sur la présence du carbonate de potassium [27]. Le pic autour de  $1060\text{ cm}^{-1}$  est dû à la présence du quartz [28]. Le pic qui représente le dioxyde de carbone disparaît en présence du KOH car il participe comme un réactif dans le processus de pré activation.

Par comparaison avec le spectre FTIR du Biochar, en absence de l'agent activant BEPT.

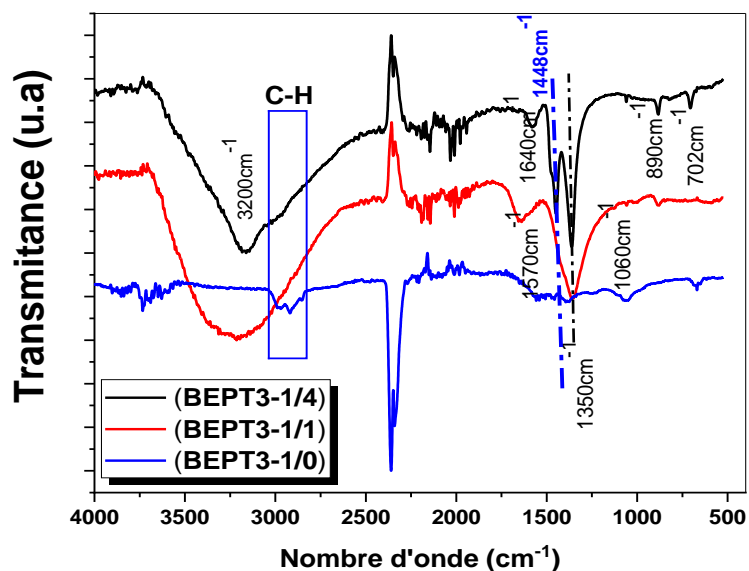


Figure. IV. 6: Spectres FTIR des Biochars pré-activés.

#### IV.1.2.2.3 Résultats de l'analyse structurale par spectroscopie infrarouge des Biochars activés

Les spectres IR des produits obtenus, ont révélé la présence des groupes fonctionnels à la surface. La figure. IV. 7, montre que certains pics ont disparus. On note aussi, la présence d'une bande vers  $3200\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux liaisons O-H des groupes hydroxyles, carboxyles, phénols ou des alcools et de l'eau adsorbée. En outre, le pic autour de  $725\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à la liaison d'hydrogène à divers endroits dans les cycles aromatiques [29]. Il est clair que nos produits présentent un nombre important de pics indiquant la nature complexe de ces matériaux. Par comparaison avec le spectre de la Biomasse, le spectre de BEPT-1/0 contient presque les mêmes groupements fonctionnels avec l'apparition de deux autres pics autour de  $1741, 1455\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent aux vibrations des groupes carbonyle C=O, carboxyle -COOH, respectivement [30,31].

Cependant, les pics à  $1563\text{ cm}^{-1}$  sont observés dans tous les échantillons, justifiant ainsi l'existence des liaisons double (C=C) dans les cycles aromatiques, carbohydate, et les groupes carboxyliques COOH. Généralement, l'activation avec le KOH favorise la présence des groupes alcooliques ou phénoliques, carboxyliques, aromatiques et alléniques [32].

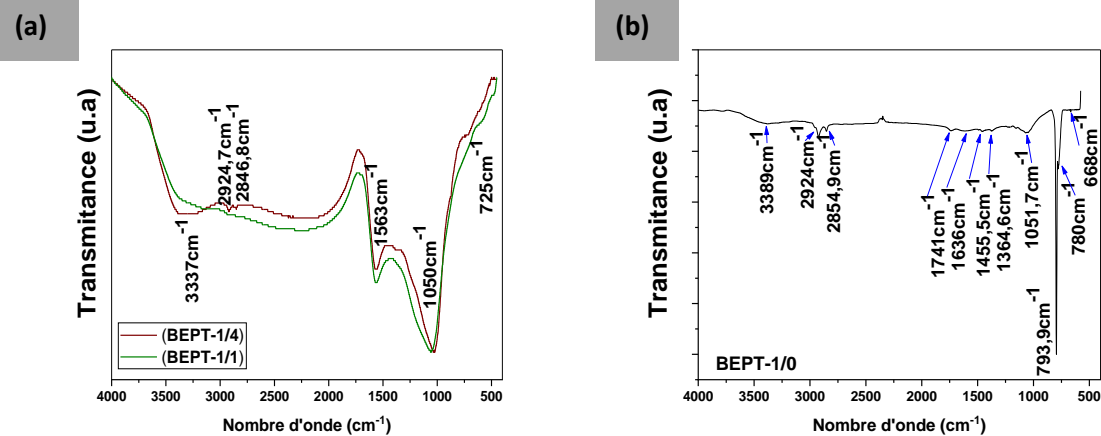


Figure. IV. 7: Spectres infrarouge des Biochars activés.

### IV.1.3 Résultats des analyses morphologiques

#### IV.1.3.1 Résultats de l'analyse morphologique de la Biomasse et du Biochar

La surface de la Biomasse EPT illustrée dans la figure. IV. 8(a), présente des particules irrégulières d'amidon de formes elliptiques ou presque sphériques [33]. Cependant, le produit carbonisé à 600°C (BEPT) (Figure. IV. 8(b)), présente une surface très dense et hétérogène avec quelques pores créés sans forme définie, en raison de la décomposition des macromolécules de nature polymérique (la cellulose, l'hémicellulose et l'amidon) en trois produits: le Biochar, le goudron et les gaz comme indiqué dans la littérature [34].

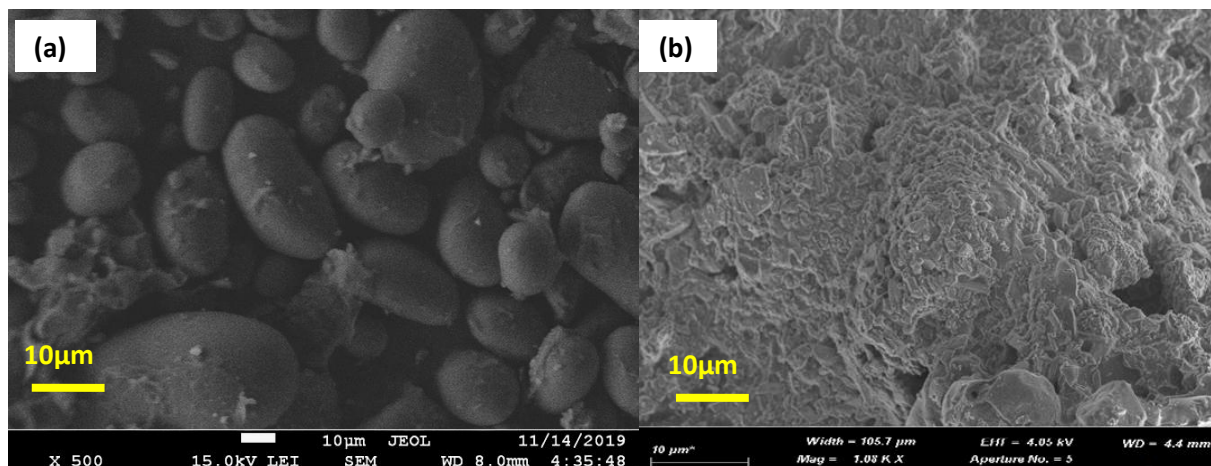


Figure. IV. 8: Micrographies FESEM de (a) la Biomasse (EPT) et (b) du Biochar (BEPT).

#### IV.1.3.2 Résultats de l'analyse morphologique des Biochars pré-activés

Les micrographes présentés sur la figure. IV. 9 (à gauche) montrent une surface avec des taches blanches bien dispersées confirmant l'incorporation homogène du potassium (K)

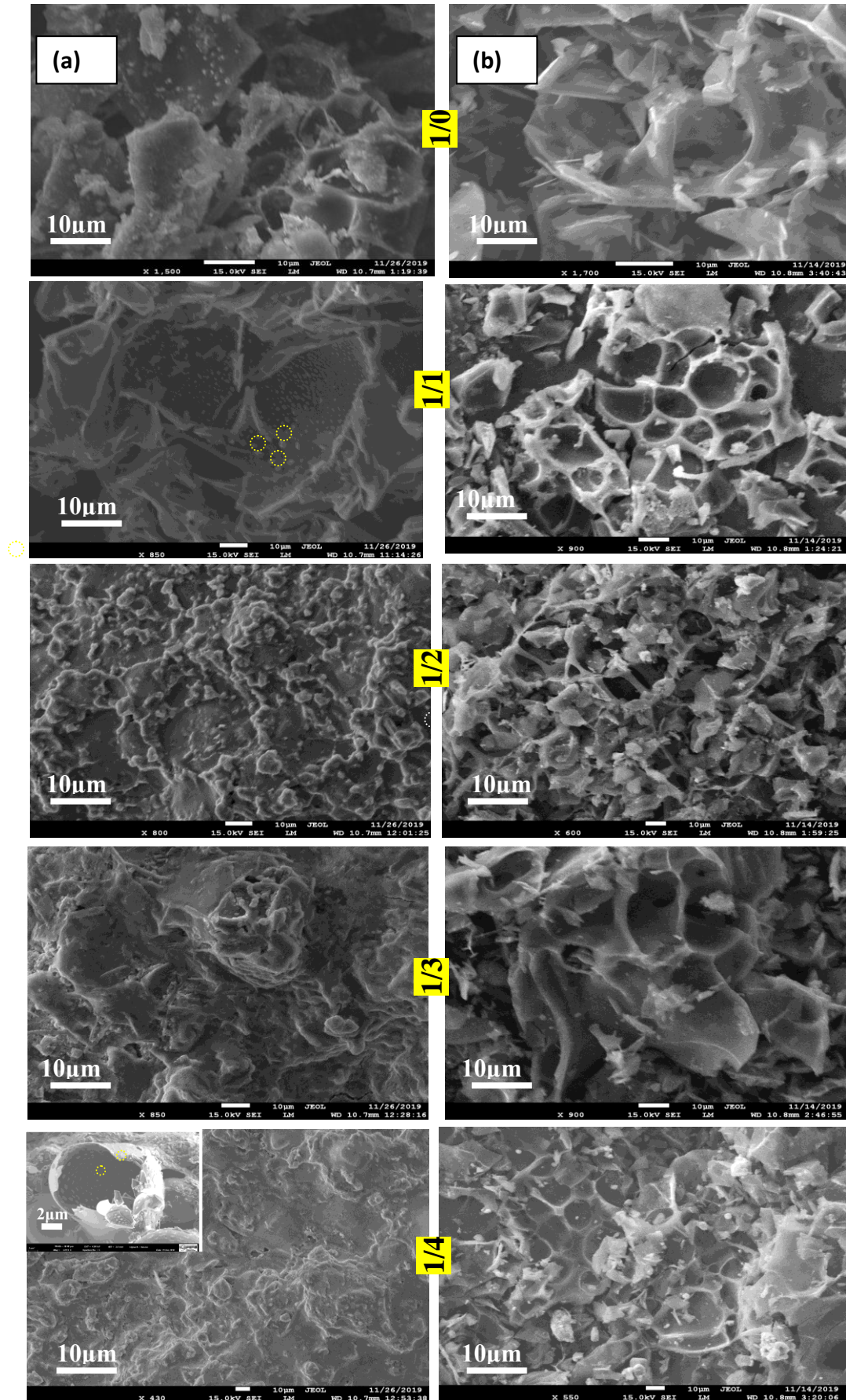


Figure. IV. 2: Micrographies FESEM des produits de pyrolyse double BEPT / KOH: (a) Biochars pré-activés à 350 °C (gauche), (b) Biochars activés (droite).

en variant le rapport BEPT/KOH de 1/1 à 1/4 comme une étape de pré-activation à 350°C (température de point de fusion de KOH). A cette température, le KOH est bien dispersé à l'intérieur du réseau carboné qui assure l'homogénéité de ses réactions avec la surface du Biochar (BEPT), comme le démontre la formation d'une phase unique de  $K_2CO_3$  l'indique dans la réaction présentée dans l'Eq. IV. 2. Cela est confirmé précédemment par DRX.

Le KOH est réduit par les atomes de carbone après que le  $CO_2$  résultant ait réagi progressivement avec le potassium (K) pour former d'autres espèces en potassium  $K_2O$ ,  $K_2O_2$  et enfin  $K_2CO_3$ . Ces derniers ont été réduits en potassium élémentaire [35]. Pendant ce temps, la consommation de carbone peut améliorer la structure des pores de notre Biochar après leur intercalation dans le réseau de carbone après le processus de gazéification.

#### IV.1.3.3 Résultats d'analyse morphologique des Biochars activés

La dernière étape d'activation a pour but de produire des Biochars activés avec une morphologie hétérogène illustré sur la figure. IV. 9 (à droite). Les résultats de l'analyse morphologique montrent des surfaces poreuses qui varient en fonction du rapport BEPT/ KOH utilisé durant le processus d'activation. La porosité augmente suite à la diffusion de l'agent oxydant selon le mécanisme d'activation chimique rapporté par : J. Wang et .al [36], Y. Wu et .al [37], O. Bag et .al [38].

En général, le mécanisme d'activation chimique par KOH a été rapporté dans plusieurs travaux et ce en trois étapes [36,37] à savoir:

- Ouverture des pores précédemment inaccessible ;
- Formation de nouveaux pores ;
- Élargissement des pores qui sont déjà formés dans le cas de l'échantillon préparé avec un rapport BEPT/KOH élevé.

#### IV.1.4 Résultats des analyses élémentaires

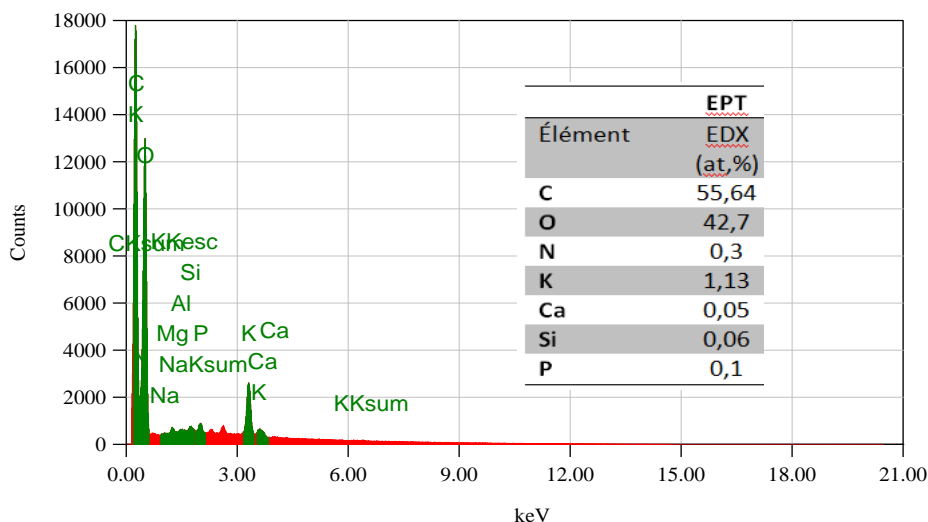
Pour estimer la composition quantitative de produits obtenus, nous avons effectué l'analyse élémentaire par EDX, CHNS-O, ce qui représente l'analyse la plus appropriée pour identifier exactement la composition élémentaire de chaque produit [39].

#### IV.1.4.1 Résultats de l'analyse élémentaire par EDX

##### IV.1.4.1.1 Résultats de l'analyse élémentaire par EDX de la Biomasse

Le pourcentage des principaux composés (C, O, N, K) accompagnés par d'autres éléments inorganiques sont rapportés sur la figure. IV. 10.

Tout d'abord, les analyses EDX ont révélé la présence d'un grand pourcentage en carbone (55.69 at %) suivi de l'oxygène O (42.70 at. %) dans l'EPT. Cela indique que l'épluchure de la pomme de terre est un bon candidat pour la production des matériaux carbonés de bonne qualité. Les autres éléments présentent la partie minérale de notre Biomasse avec des pourcentages minimaux (nous avons éliminés quelques traces inorganiques tels que Mg, Al, Na).



**Figure. IV. 10:** Résultats de l'analyse élémentaire par EDX de la Biomasse EPT.

##### IV.1.4.1.2 Résultats de l'analyse élémentaire par EDX des Biochars pré-activés

Le tableau. IV. 2 présente les résultats de l'analyse élémentaire des produits intermédiaires, nous avons trouvé une teneur élevée en d'oxygène et en potassium qui est proportionnelle au rapport BEPT/KOH, confirmant la présence de la phase  $K_2CO_3$  sur les diffractogramme de DRX. Le pourcentage en carbone diminue car il participe comme un réactif dans le processus d'activation.

**Tableau. IV. 2:** Résultats de l'analyse élémentaire par EDX des Biochars pré-activés.

		EDX (at, %)				
		BEPT3	BEPT3	BEPT3	BEPT3	BEPT3
		1/0	1/1	1/2	1/3	1/4
Élément	C	65,02	47,54	14,68	15,54	24,5
	O	27,02	36,35	47,44	51,67	50,37
	K	7,97	16,11	37,88	32,8	25,5

#### IV.1.4.1.3 Résultats de l'analyse élémentaire par EDX des Biochars activés

Le potassium existe sous forme d'oxyde et de carbonate ( $K_2O$ ,  $K_2CO_3$ ) après une réaction chimique entre le carbone du Biochar et l'agent activant (KOH) comme indiqué dans les relations déjà mentionnés [40]. En comparaison avec ce qu'on a déjà montré avant, tous les Biochars activés sont principalement composés d'un pourcentage relativement élevé en carbone et en oxygène avec une diminution de la quantité de K. Le pourcentage de potassium a fortement diminué à cause de l'élimination du potassium durant le processus de lavage avec l'acide hydrochlorique (HCl) pour former le sel KCl.[41,42].

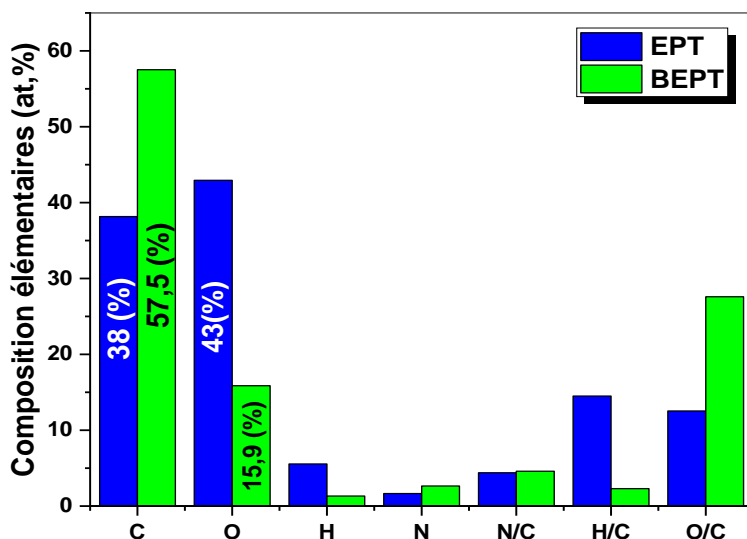
**Tableau. IV. 3:** Résultats de l'analyse élémentaire par EDX des Biochars activés.

		EDX (at, %)				
		BEPT-	BEPT-	BEPT-	BEPT-	BEPT-
		1/0	1/1	1/2	1/3	1/4
Élément	C	55,12	81,61	84,58	87,73	83,62
	O	6,13	16,64	13,9	11,03	14,55
	K	0,69	1,75	1,52	1,24	1,2

## IV.1.4.2 Résultats de la microanalyse élémentaire par CHNO-S

## IV.1.4.2.1 Résultats de la microanalyse élémentaire de la Biomasse et du Biochar

Au vue de la figure. IV. 11 on constate que suite au processus de carbonisation, la teneur du carbone et d'azote augmente, tandis que la teneur en hydrogène et en oxygène est diminuée. Cela peut être attribué à la déshydratation (élimination de  $H_2O$ ) et à la réaction de décarboxylation (élimination des groupes carboxyliques  $-COOH$ ) pendant ce traitement thermique qui génère des sous-produits gazeux tel que :  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  et  $CO_2$  [43,44]. Les réactions de décarboxylation dégradent les groupes fonctionnels hydroxyle et les groupes carbonyle pour former respectivement le  $CO_2$  et le  $CO$ . La décomposition thermochimique de la biomasse au cours de la pyrolyse de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine provoque la rupture de certaines liaisons et la création d'autres liaisons graphitiques résistante afin de former un composé aromatique [45]. La fraction de soufre est faible dans le Biochar : 0.22 % et la Biomasse est de : 0.03 %.



**Figure. IV. 11:** Résultats de la microanalyse élémentaire de la Biomasse et du Biochar.

Le rapport atomique H/C est un indice d'aromaticité des produits. Après une pyrolyse à  $600^{\circ}C$ , le degré d'aromaticité diminue de 14.5% at à 2.3% at, et ceci est dû à la condensation des cycles aromatiques à la surface du Biochar suites à l'élimination des groupes OH les réactions suivants : déshydratation, décarboxylation et décarbonylation [24,46].

Le rapport O/C indique la polarité des groupements fonctionnels. Ce rapport augmente de 12.53% at à 17.6% at, ce qui indique que la polarité des groupements fonctionnels à la surface augmente avec la diminution de l'hydrophobicité.

#### IV.1.4.2.2 Résultats de la microanalyse élémentaires des Biochars activés

D'après le tableau. IV. 4, on constate un changement des pourcentages de carbone, d'oxygène et d'azote à la surface du Biochars activés. En absence de l'agent activant, on note qu'il y'a une augmentation du taux de carbone (59.5 %, at) par rapport au Biochar (57.5 %, at), et par conséquence une diminution du degré d'aromaticité de 2.3 à 1.5 % après la pré-activation thermique [47]. Toutefois, la teneur en carbone diminue de plus en plus en fonction de l'augmentation de rapport BEPT/KOH. Cette diminution est due à la libération du carbone sous forme de CO et/ou CO<sub>2</sub> durant le processus d'activation. La diminution de la teneur en azote est peut être due a la libération des phases gazeux tels que : NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub> [43]. Généralement, le rapport O/C est un référence de l'hydrophilicité car il représente le taux du groupement polaire à la surface [48]. L'augmentation de ce rapport indique la diminution d'hydrophobicité après un traitement thermochimique. Le rapport H/C renseigne sur l'aromaticité des produits, plus le rapport est faible plus le degré d'aromaticité est grand. Alors, on peut conclure que le produit BEPT-1/2 est plus aromatique que les autres.

De plus, l'agent activant KOH agit comme un agent activateur et catalyseur à la fois. Cela peut augmenter l'hydrophilicité et la polarité de produits obtenus (aromaticité devient plus renforcée avec l'augmentation du rapport (BEPT/KOH) [49,50]. Plus le rapport est élevé, plus les groupes fonctionnels à la surface sont polaires. Les mêmes résultats ont été trouvés dans le travail de Chen utilisant la même idée avec un autre type de Biomasse [51].

**Tableau. IV. 4 :** Résultats de l'analyse élémentaire des Biochars activés.

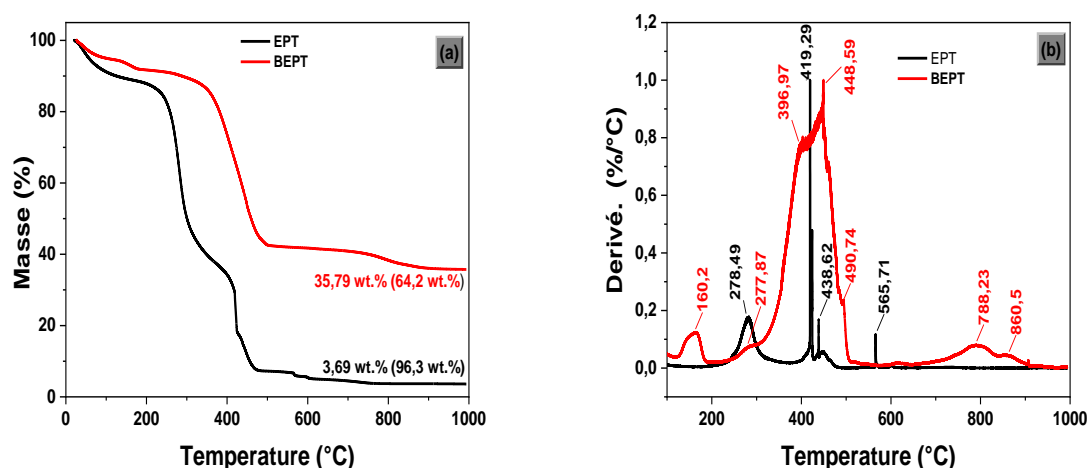
Produits	CHNO-S (at. %)					
	C	O	N	N/C	H/C	O/C
BEPT-1/0	59,53	15,27	2,03	3,43	1,5	25,65
BEPT -1/1	59,91	14,24	1,55	2,6	1,8	23,77
BEPT -1/2	56,99	12,59	0,51	0,91	0,97	22,1
BEPT -1/3	57,04	12,44	0,49	0,86	2,05	21,01
BEPT -1/4	52,1	14,58	0,37	0,71	1,36	27,98

### IV.1.5 Analyse thermique

#### IV.1.5.1 . Analyse thermique de la Biomasse et du Biochar

Les résultats de l'analyse thermique (ATD /ATG) de la Biomasse et du Biochar sont illustrés sur la figure. IV. 12(a et b). La courbe ATG de la Biomasse brute EPT a montré des régions distinctes qui correspondent aux réactions exothermiques, comme prouvé également par le résultat de l'ATD. Ces réactions correspondent à la décomposition thermique de l'amidon et des hémicelluloses autour de 280°C [52], de la cellulose de plus de 280 à 420°C [53], ainsi que pour la lignine et d'autres composés organiques plus stables qui se décomposent entre 420 à 600°C [54].

En comparant les deux produits, le matériau carbonisé (BEPT) possède un poids résiduel plus grand que la Biomasse suite à la combustion du carbone en laissant certains éléments minéraux dans la phase gazeuse et/ou la rétention des autres éléments comme la silice (Si), le silicate, l'oxyde de calcium et d'autres oxydes métalliques qui ont été détectés par l'analyse DRX et EDX [55].



**Figure. IV. 12 :** Analyse thermique (ATD /ATG) de la Biomasse et du Biochar.

Alors, nous avons déduit qu'il y avait principalement trois étapes: la déshydratation, la dé-volatilisation et enfin l'oxydation de Biochar [56].

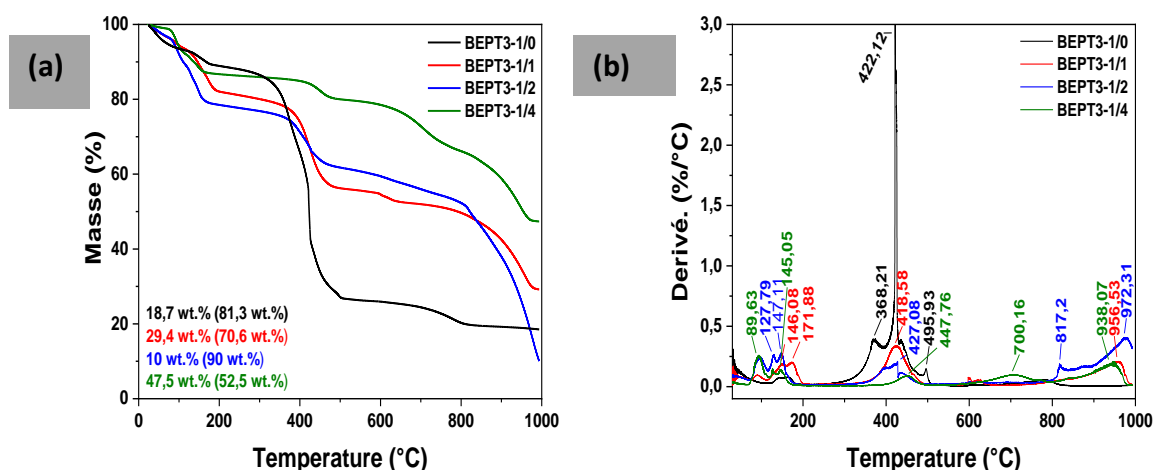
#### IV.1.5.2 . Analyse thermique des produits pré-activés

En ce qui concerne les produits intermédiaires (Figure. IV. 13), on remarque l'existence de trois régions avec l'apparition de nouveaux pics par rapport au Biochar (BEPT). La première

région ,la plus dominante, se situe aux alentours de 200°C, elle correspond à la déshydratation de l'agent d'activation KOH et sa transformation en  $K_2O$  [16].

La deuxième et la troisième entre 300 et 500°, présente une perte significative du poids avec l'apparition des réactions entre les matières volatiles libérées (phase gazeuse) et l'oxygène.

La dernière région (>600°C), nous renseigne sur une réaction d'oxydation en présence de l'oxygène. Cette dernière rend la substance plus résistante à la chaleur. Dans ce cas, l'hydroxyde de potassium KOH peut réagir avec des composés minéraux, en particulier  $SiO_2$ , pour produire  $K_2SiO_3$  ou  $K_4SiO_4$  comme rapporté par X. Liu [57], et ceci est confirmé par leurs traces autour de 850°C dans les figures. Le taux de perte de poids le plus élevé correspondant à des pics exothermiques intenses aux alentours de 420°C. Il est lié à la décomposition de la matière organique avec un pourcentage dans la plage de 53 à 90 % en poids selon la teneur en KOH utilisé. La diminution de la teneur en KOH indique la possibilité d'interagir avec des matières inorganiques comme le  $SiO_2$ . Ce résultat indique que l'agent KOH pourrait diminuer la teneur en silice [58].

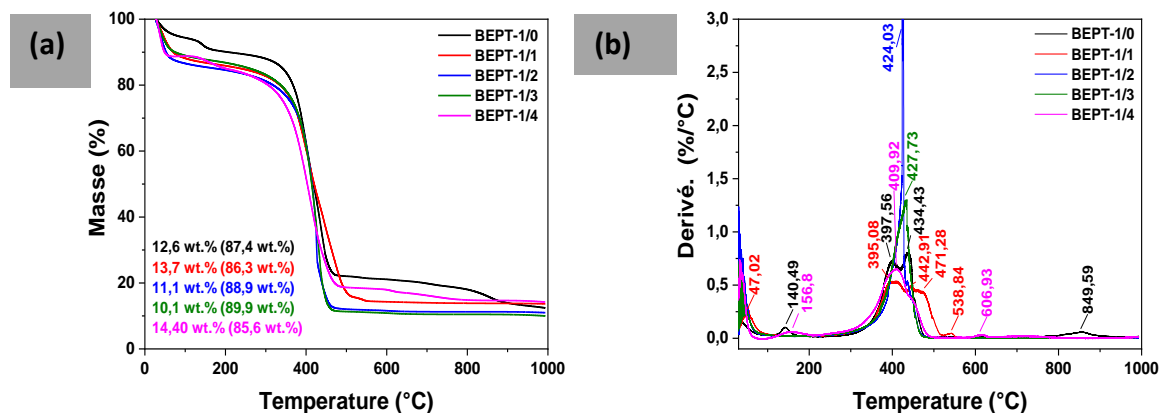


**Figure. IV. 13:** Analyse thermique des produits pré-activés(a) courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG), (b) courbe d'analyse thermique différentielle (ATD).

#### IV.1.5.3 Analyse thermique des Biochars activés

L'analyse thermique sous air a pour but de voir la stabilité des produits et ceci dans une atmosphère réactive. Les résultats d'analyse thermique des Biochars activés sont représentés sur dans la figure. IV. 14, on remarque que les courbes contiennent trois parties avec une perte de poids comprise entre 10 et 14 % (ou avec de la matière volatiles de 86 à 90 %).

La première partie correspond à la perte d'humidité ( $< 200^{\circ}\text{C}$ ), suivie par une perte de poids autour de  $420$  à  $430^{\circ}\text{C}$ , correspondant à la dégradation des groupes fonctionnels oxygénés de la surface au cours de l'analyse de combustion grâce à la présence d'oxygène durant l'analyse.



**Figure. IV. 14:** Analyse thermique des produits activés : (a) courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG), (b) courbe d'analyse thermique différentielle (ATD).

Alors que la dernière étape correspond à la décomposition des composés minéraux résiduels et l'agent d'activation, qui ont été bien enlevés après la deuxième étape d'activation avec un rendement en carbone d'environ 90% [16].

## IV.1.6 Analyse Raman

### IV.1.6.1 . Analyse Raman des produits de la Biomasse et du Biochar

Selon les résultats représentés sur la figure. IV. 15, on note la présence de différents pics pour la Biomasse (EPT) qui nous indique que le carbone a plusieurs états et types dans la matrice organique ( $C_{sp2}$  et  $C_{sp3}$ ), alors que certains d'entre eux ont disparu après la première pyrolyse comme montre le spectre du produit carbonisé (BEPT) [34]. On remarque aussi que le BEPT, présente clairement deux bandes distinctes souvent connues pour le réseau de carbone : les bandes G (Graphitic) et D (Disordered) autour de  $1568$  et  $1314\text{ cm}^{-1}$ , respectivement, avec un rapport d'intensité ID/IG autour de  $0,83$  et  $1,20$  ; confirmant la présence d'une structure carbonée plus désordonnée (semi-amorphe).

La bande G est une caractéristique des couches graphitiques et correspond à la vibration tangentielle des atomes de carbone, tandis que la bande D concerne le carbone désordonné.

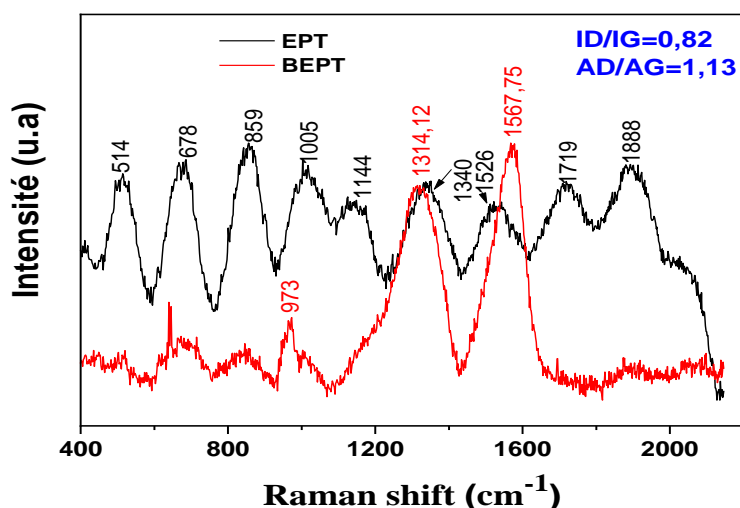
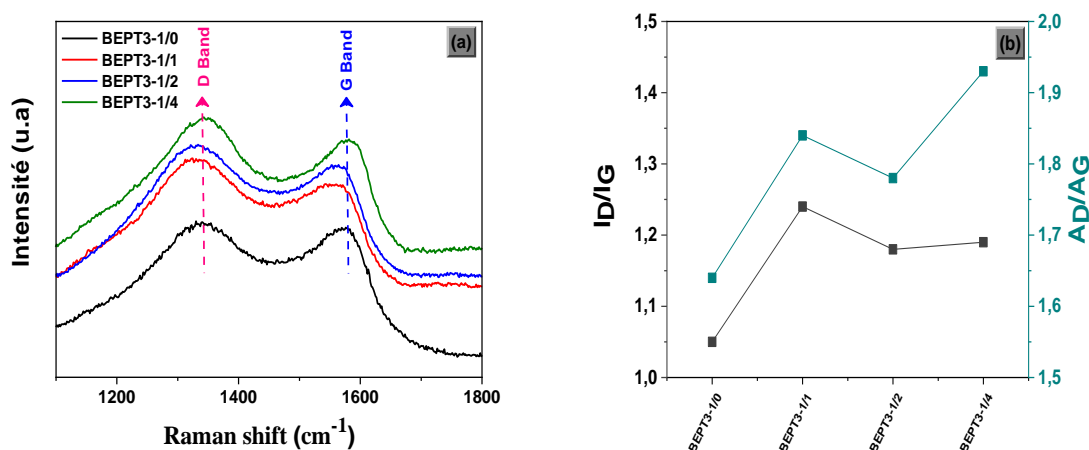


Figure. IV. 15: Analyse Raman de la Biomasse et du Biochar.

#### IV.1.6.2 . Analyse Raman des produits pré-activé

La figure. IV. 16, illustre les spectres Raman des produits pré activés. Elle montre deux bandes typiques des matériaux carbonés à environ  $1340\text{ cm}^{-1}$  (bande D) et  $1583\text{ cm}^{-1}$  (bande G) considérées comme étant en mode phonon avec une symétrie du désordre et du graphite parfait, respectivement [39]. On remarque aussi, une augmentation de l'intensité de la bande D, qui est due aux défauts créés dans la structure du matériau carboné. On peut observer de même, que les bandes se déplacent vers un nombre d'onde plus élevé par rapport au produit initial BEPT3-1/0 (en absence de KOH), cela confirme la présence de divers défauts dans la structure carbonée créée à partir de l'insertion du KOH par l'interaction entre le potassium et le carbone (formation du carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) [59]. Selon le degré de désordre présenté sur la figure. IV. 16. (b), l'introduction des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène sur la surface au cours d'une pré-activation permet d'augmenter le nombre de carbone hybridé en  $\text{sp}^3$ , ce qui entraîne une augmentation du désordre [60]. Le rapport (AD/AG) calculé en utilisant la valeur de la surface du pic entre les deux bandes caractéristique D et G, reflète la stabilité et le degré de désordre dans les matériaux à base de carbone [61]. M. C. Silva et al. [62] rapportent que plus le rapport AD/AG est élevé plus le nombre de défaut dans la structure est élevé. Ces défauts proviennent de l'incorporation de l'agent activant et ses dérivés dans la structure, tel que le carbonate de potassium.

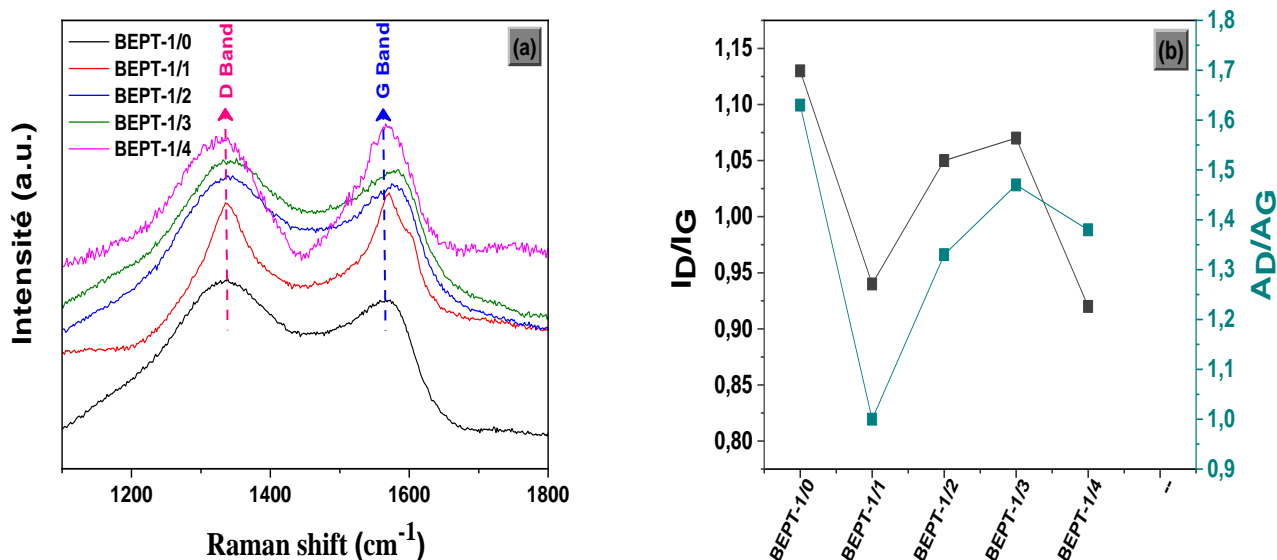


**Figure. IV. 16:** Analyse Raman des Biochars pré-activés (a), et les rapports (ID/IG) et (AD/AG) (b).

#### IV.1.6.3 Analyse Raman des Biochars activés

Les spectres des Biochars activés présentent deux bandes principales autour de ( $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) et ( $1350\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$ ) qui correspondent aux bandes G et D respectivement. Les bandes sont relativement larges, indiquant la présence de cristallites de graphite de petites tailles et de structures turbostratiques des Biochars activés.

Les résultats présentés sur la figure. IV. 17(b) montrent une augmentation du rapport (ID/IG) et du rapport (AD/AG) avec l'augmentation du rapport BEPT/KOH de 1/1 à 1/3 puis une diminution pour une teneur en KOH supérieure : (1/4). L'augmentation du rapport correspond à la présence d'un plus grand nombre de défauts structuraux. On note aussi que le taux en carbone aromatique diminue à nouveau en raison de la réorganisation de la structure du carbone après l'élimination du potassium et de certains composés minéraux. La diminution du rapport AD/AG indique aussi une augmentation de la condensation à partir des anneaux aromatiques [63]. Cela nous confirme que la structure est constituée de carbone amorphe interstitiel avec une structure plus cristalline, cela est confirmé par la diminution de la largeur des deux bandes caractéristiques. Par conséquent, la création d'un taux de porosité important à l'intérieur du réseau graphitique comme trouvé pour le Biochar activé BEPT-1/4 ayant un rapport ID/IG égale à 0.92.



**Figure. IV. 17:** (a) Analyse Raman pour les Biochars activés, (b) les rapports (ID/IG) et (AD/AG).

#### IV.1.7 Résultats de l'analyse par spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons de rayons X (XPS) est une méthode d'analyse qui donne des informations concernant la couche superficielle la plus externe de 3 à 4 nm les groupes de surface, la teneur et l'état chimique des éléments présents dans les produits [13].

##### IV.1.7.1 Résultats de l'analyse par spectroscopie de photoélectrons de rayons X de la Biomasse et du Biochar

Les larges spectres (survey) représentées sur la figure. IV. 18, révèlent la présence des éléments suivants  $\text{C}_{1s}$  ( $\sim 284,6$  eV) et  $\text{O}_{1s}$  ( $\sim 531$  eV) avec des  $\text{N}_{1s}$  extrêmement faibles ( $\sim 399$  eV). On note aussi, la présence d'un pic vers 283.7 eV d'éléments inorganiques à l'état de traces tels que : Si, Ca, P, Cl, et K originaires de la Biomasse et trouvé également par EDX.

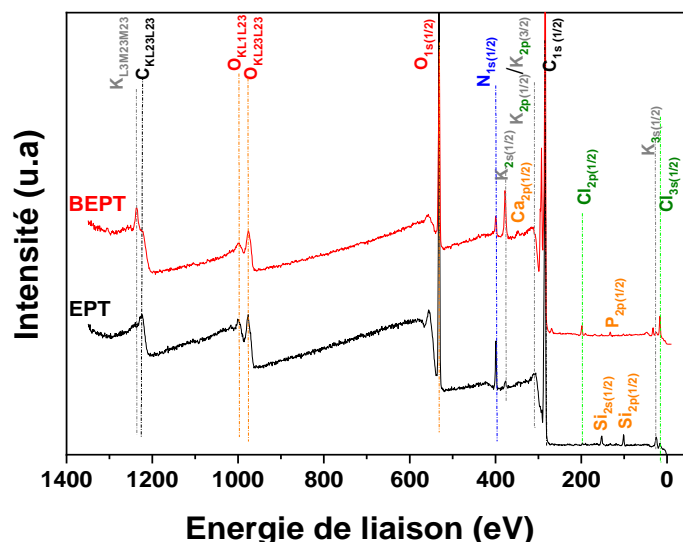


Figure. IV. 18: Spectre XPS d’analyse complète (Survey) de la Biomasse et du Biochar.

Ces traces sont attribuées à la composition originale en matière minérale de la Biomasse, qui a déjà été détectée par l’analyse EDX. On note aussi la présence d’un pic aux alentours de 283.7 eV prouvant la présence de traces de liaison minérale de la Biomasse. Par conséquent, la pyrolyse a permis d’obtenir un produit carbonisé BEPT qui contient plus de carbone (~ 77 à 0,7 at %) que dans la Biomasse brut EPT (~ 69 à 0,7 at %).

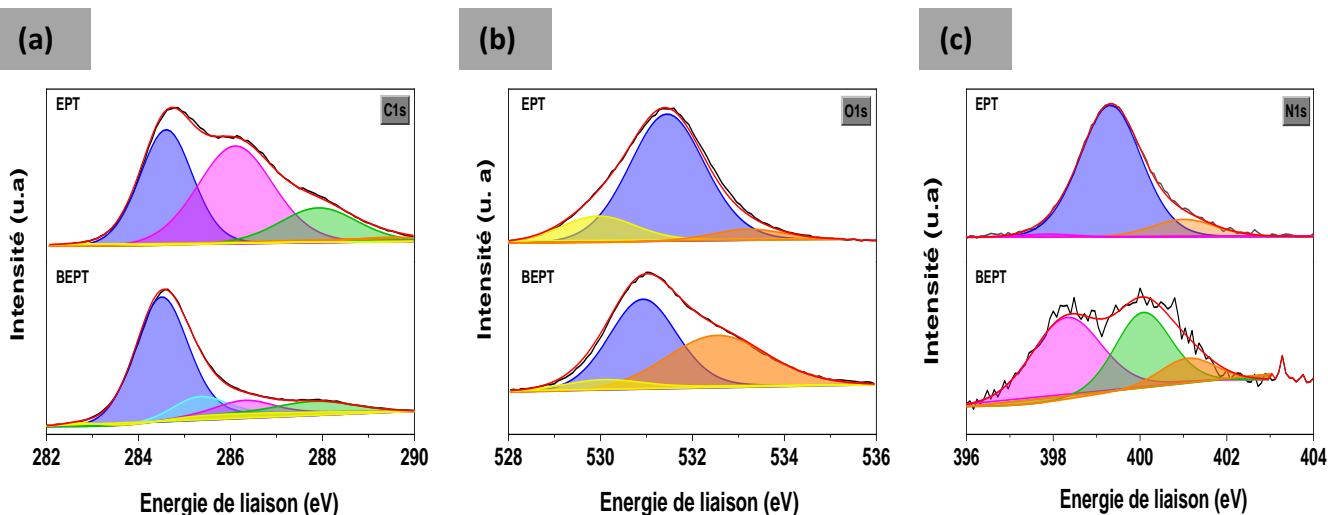


Figure. IV. 19: Spectres XPS haute résolution du pic :(a) C1s, (b) O1s, (c) N1s.

La nature chimique de la surface est également analysée par la déconvolution des pics. D’après la déconvolution du pic C1s, on note la présence de quatre pics qui correspondent aux : carbone aromatique ou amorphe (284.6 eV), groupe hydroxyle (286.5 eV), groupe carbonyle, ester, ou de lactone (287.9 eV) [64]. Les énergies de liaison et les pourcentages ato-

miques sont présentés dans le tableau ci-dessous. D'après la carbonisation le pourcentage des groupes aromatiques augmentent ce qui confirme que le Biochar est devient amorphe.

**Tableau. IV. 5:** Énergies de liaison pour les Biomasse et Biochar.

<b>C1s</b>	<b>EPT</b>	<b>BEPT</b>
	<b>(at.%)</b>	<b>(at.%)</b>
O-C, Si-C <span style="color: yellow;">—</span>	282.86 <b>(0.70)</b>	282.96 <b>(0.86)</b>
C=C, C-C, C-H, aromatic C <span style="color: blue;">—</span>	284.6 <b>(37.53)</b>	284.58 <b>(77.34)</b>
C-H, C-OH, Csp <sup>3</sup> <span style="color: cyan;">—</span>	-	285.49 <b>(6.08)</b>
C-N-C, C-N, C-O <span style="color: magenta;">—</span>	286.11 <b>(44.06)</b>	286.56 <b>(8.83)</b>
C=O, O-C=O <span style="color: green;">—</span>	287.92 <b>(15.72)</b>	287.92 <b>(6.89)</b>
<b>O1s</b>	<b>EPT</b>	<b>BEPT</b>
	<b>(at.%)</b>	<b>(at.%)</b>
O-M <span style="color: yellow;">—</span>	529.68 <b>(5.16)</b>	529.77 <b>(0.87)</b>
O=C, O-C=O <span style="color: magenta;">—</span>	531.42 <b>(93.17)</b>	531.09 <b>(86.23)</b>
C-OH, C-O-C <span style="color: blue;">—</span>		
H <sub>2</sub> O adsorbé <span style="color: orange;">—</span>	533.84 <b>(1.67)</b>	533.16 <b>(12.90)</b>

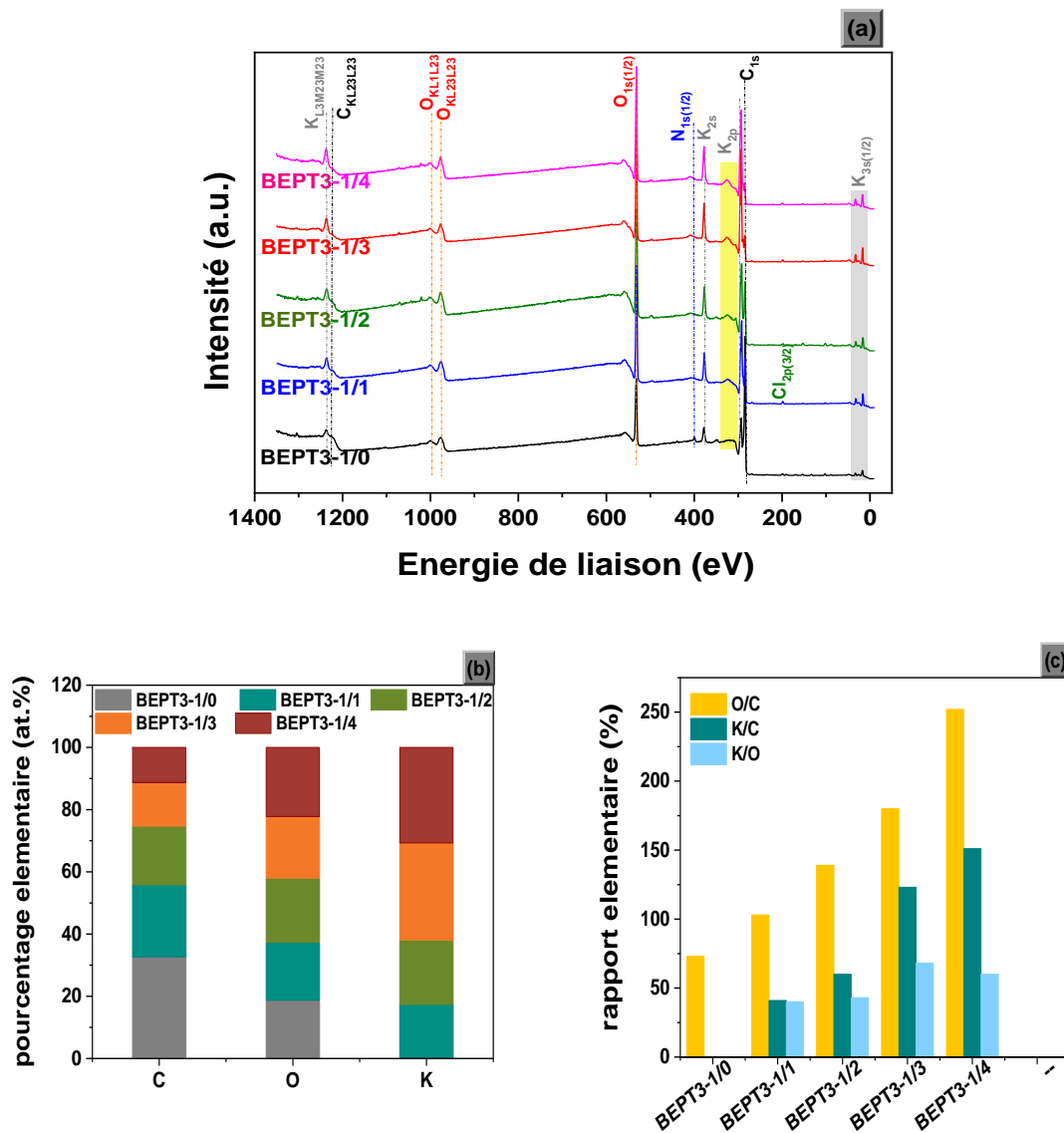
N1s	EPT (at.%)	BEPT (at.%)
N=C (Np) —	398 (2.65)	398.38 (47.46)
NH, N-OH (Npyr) —	399.32 (86.20)	-
N≡C, C-N=C (Nq) —	-	400 (37.65)
N <sub>2</sub> or/and N-O —	401.12 (11.15)	401.23 (14.90)

#### IV.1.7.2 Analyse par spectroscopie de photoélectrons de rayons X des produits pré-activés

Les produits pré activés présentés sur la figure. IV. 18(a), ont des pics K<sub>2p</sub> avec une intensité plus élevée que dans les autres produits, confirmant ainsi que l'objectif est atteint par notre étude focalisée sur l'incorporation de K à l'intérieur de la matière carbonée lors de l'étape de réactivation afin de créer les pores. Cette dispersion de K à l'intérieur de la structure de carbone pourrait former quelques sites vacants après l'élimination du potassium résiduelle pendant l'étape de lavage avec HCl suite à la réaction ci-dessous :



Dans ce cas, on remarque que la quantité d'oxygène et de potassium augmente avec l'augmentation du rapport BEPT/KOH [35]. Des résultats similaires ont été confirmés par Tai et al qui ont utilisé un autre type de Biomasse comme matière première [65]. Les compositions atomiques de surface obtenues par l'analyse XPS pour tous les produits sont illustrées sur la figure. IV. 20 (b, c). Dans les produits pré-activés, les rapports atomiques de surface K/C et O/C augmentent avec l'augmentation du rapport BEPT/KOH suggérant une augmentation de l'incorporation d'oxygène et de composés de potassium à la surface (Figure. IV. 20(b)).



**Figure. IV. 20:** (a) Spectre XPS d'analyse complète « Survey » des produits pré-activés, (b) compositions en carbone, d'oxygène, de potassium, (c) rapport élémentaire.

En ce qui concerne les réactions entre le carbone de la surface du Biochar et l'agent activant, le carbone peut être fortement lié aux atomes d'oxygène chargés négativement (des carbonates), cela peut affaiblir les liaisons simples avec le carbone du carbonate, qui sont par la suite rompus au cours du processus thermique. Ainsi, une autre réaction entre l'oxygène du K-O produit dans l'étape précédente et le carbone de surface conduit à la génération de CO avec du potassium K comme indiqué dans l'Eq. IV. 7 [63]. Aussi, une meilleure distribution a été montrée à 350°C, cela peut confirmer les résultats présentés par des points plus clairs dans les micrographies FESEM (Figure. IV. 9, gauche). Pour la plupart des échantillons, K/C est supérieur à K/O, ce qui confirme également que le potassium est plus associé au carbone qu'à

l'oxygène au cours de cette étape de synthèse, ce qui entraîne une meilleure distribution homogène de la phase du carbonate  $K_2CO_3$  formée comme le prouve la déconvolution des spectres XPS et l'analyse XRD, probablement en raison de la fusion de KOH à l'intérieur du réseau [13]. Cependant, les rapports atomiques K/O augmentent lentement avec l'augmentation du rapport des précurseurs de 1/1 à 1/3 en raison de la présence d'un mélange de carbonate de potassium avec d'autres composés à base de potassium comme le  $K_2O$  qui diminue légèrement avec la teneur en KOH plus élevée 1/4. Premièrement, pour justifier l'efficacité du processus d'activation utilisé, nous avons effectué des analyses XPS à haute résolution pour les produits intermédiaires (Figure. IV. 20) et (Tableau. IV. 6).

**Tableau. IV. 6:** Énergies de liaison pour les produits intermédiaires.

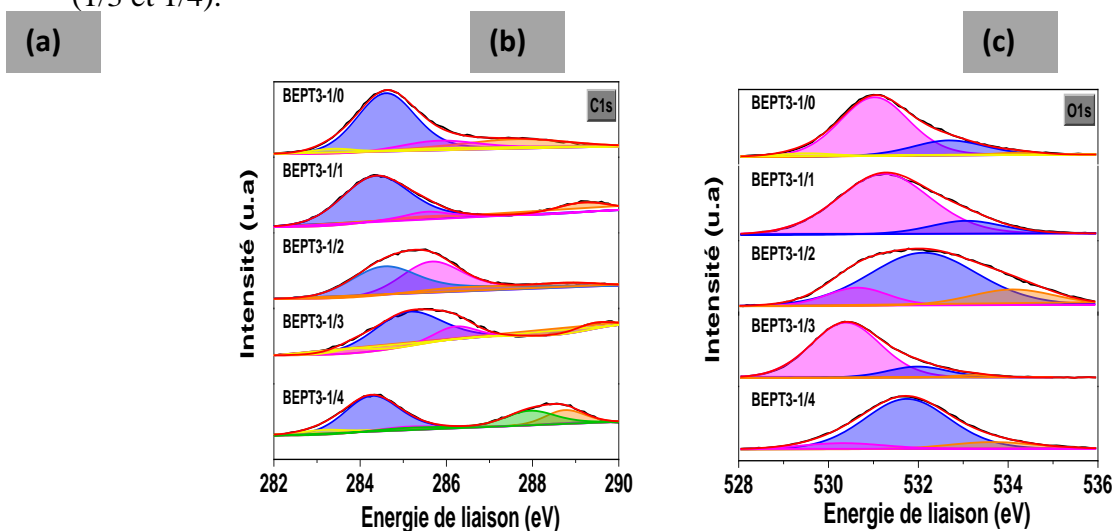
C1s	BEPT3	BEPT3	BEPT3	BEPT3	BEPT3
	-1/0 (at.%)	-1/1 (at.%)	-1/2 (at.%)	-1/3 (at.%)	-1/4 (at.%)
O-C, Si-C, K-C <span style="color: yellow;">—</span>	283.69 (2.63)	-	283.7 (1.82)	282.65 (1.70)	283.46 (4.10)
C=C, C-C, C-H, aromatic C <span style="color: blue;">—</span>	284.6 (71.31)	284.6 (83.64)	284.6 (96.49)	284.6 (90.92)	284.6 (57.62)
C-N-C, C-N, C-O <span style="color: magenta;">—</span>	285.92 (6.38)	286.03 (2.32)	-	285.31 (1.44)	285.52 (0.19)
C=O, O-C=O <span style="color: green;">—</span>	287.45 (19.68)	-	288.45 (1.68)	288.58 (5.94)	288.10 (14.75)
CO <sub>3</sub> <span style="color: orange;">—</span>	-	289.39 (14.04)	-	-	288.97 (23.34)

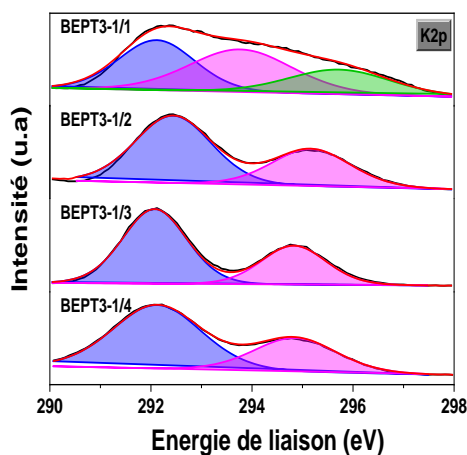
O1s	BEPT3	BEPT3	BEPT3	BEPT3	BEPT3
	-1/0 (at.%)	-1/1 (at.%)	-1/2 (at.%)	-1/3 (at.%)	-1/4 (at.%)
M-O <span style="color: yellow;">—</span>	529.51 (2.85)	-	-	-	-
O=C, O-C=O <span style="color: magenta;">—</span>	531.06 (83.09)	531.57 (94.34)	530.85 (95.05)	530.87 (88.93)	530.84 (6.50)
C-OH, C-O-C <span style="color: blue;">—</span>	-	-	532.54 (2.66)	532.72 (10.64)	532.24 (81.90)

O-C	533.01 <b>(13.64)</b>	533.59 <b>(5.66)</b>	533.58 <b>(2.29)</b>	-	-
H <sub>2</sub> O adsorbé	534.13 <b>(0.41)</b>	-	-	534.24 <b>(0.42)</b>	534.11 <b>(11.60)</b>

En conséquence, les énergies ont été trouvées autour de 284.6, 286 et 287 eV qui correspondent aux liaisons suivantes (C-O) et (C=O) pour le produit BEPT3-1/0. En revanche, elles disparaissent presque complètement après l'incorporation du KOH. Les spectres de C1s autour de 284.6 et 288.5 eV identifient essentiellement des liaisons dominantes quand la teneur en KOH augmente. Il correspond aux liaisons C-C/C=C graphitique et O=C-O dans le carbonate ou K-C [8]. De plus, les spectres d'O1s ont été déconvolués en deux pics majeurs autours de 531 ou 533 eV qui peuvent être attribués successivement aux fonctions oxygénés du carbonyle et des quinones (O=C ou C-O-C), ainsi qu'au groupe O-C. Les énergies autour de 529-530eV ont également révélé l'existence des traces de plusieurs groupes inorganiques à base d'oxygène (Si-O ou K-O). La déconvolution spectrale des pics K<sub>2p</sub> correspondant à K<sub>2p3/2</sub> et K<sub>2p1/2</sub> telle que rapportée généralement dans certains travaux de recherche à (292.50.4eV) et (294.61eV), respectivement, qui sont associés à l'oxygène caractéristique pour la fixation des espèces K<sub>2</sub>O ou KOH [66].

Ainsi, les résultats obtenus prouvent que l'agent d'activation KOH réagit plus avec des produits carbonisés pour créer du carbonate (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) comme montré par l'amélioration des rapports atomiques K/C par rapport à K/O [67] (Figure. IV. 20(c)). Le pourcentage des liaisons C-O/C=O/O-C=O augmente de plus en plus avec l'augmentation du rapport en KOH (1/3 et 1/4).





**Figure. IV. 21:** Spectres XPS haute résolution du pic : (a) C1s, (b) O1s, (c) K2p.

#### IV.1.7.3 Analyse par spectroscopie de photoélectrons de rayons X des Biochars activés

Les spectres (survey) présentés sur la figure. IV. 22(a), révèlent la présence du carbone, d'oxygène et d'azote C<sub>1s</sub> (~ 284,6 eV) et O<sub>1s</sub> (~ 531 eV) avec des N<sub>1s</sub> extrêmement faibles (~ 399 eV) avec d'autres traces d'éléments minéraux tel que : Si, Ca, P, Cl et K. Les composés à base de potassium sont complètement éliminés. Après l'élimination de ces composés les produits sont devenus plus riches en groupes fonctionnels oxygénés en fonction de l'augmentation du rapport BEPT/KOH [51].

Les Biochars activés ont une teneur en carbone comprise entre 60 et 78 % ce qui confirme la nature carbonée des produits élaborés (Figure. IV. 22(b)). Le pourcentage élevé de l'oxygène traduit la présence des groupes fonctionnels et la structure poreuse à la surface des produits.

La teneur en N et O a diminué de façon évidente pendant l'activation. La tendance générale pour l'effet du rapport BEPT/KOH sur la teneur en N et en O était que les teneurs les plus élevées produisent des Biochars activés avec une teneur en N et O plus faible. Étant donné que l'activation est un processus de déshydratation, de dé-nitrogénéation et de dé-carboxylation qui génèrent H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, et CO<sub>2</sub> respectivement. Le traitement excessif au KOH a non seulement détruit et formé une structure des pores, il a aussi éliminé également plus d'hétéroatomes [44].

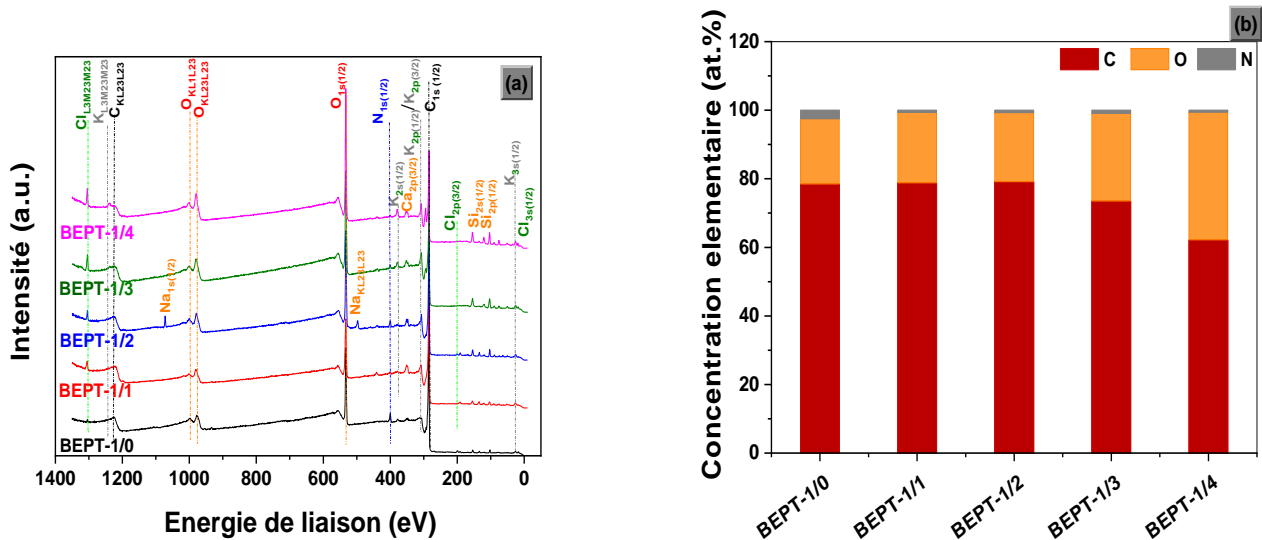


Figure. IV. 22: (a) Spectre « Survey » des Biochars activés, (b) compositions des Biochars activés des Biochars activés.

On peut également constater que la teneur totale en carbone graphitique de C-C/C=C a diminué, autour de 78 % at. à 60 % at. Ceci est accompagné par une augmentation de la teneur en oxygène due aux atomes de carbone activés qui captent plus d’oxygène pour former des fonctionnalités lors de l’activation chimique par le KOH.

La dernière étape d’activation a entraîné une diminution au niveau de l’azote, ce qui peut être attribué à la destruction de la structure instable de l’azote, comme la pyridine N, comme l’indique le tableau. IV. 7. Ce résultat confirme que le groupe fonctionnel pyrrolique est plus stable et n’est pas affecté par les conditions d’activation, comme mentionné par Y.Chiang [68].

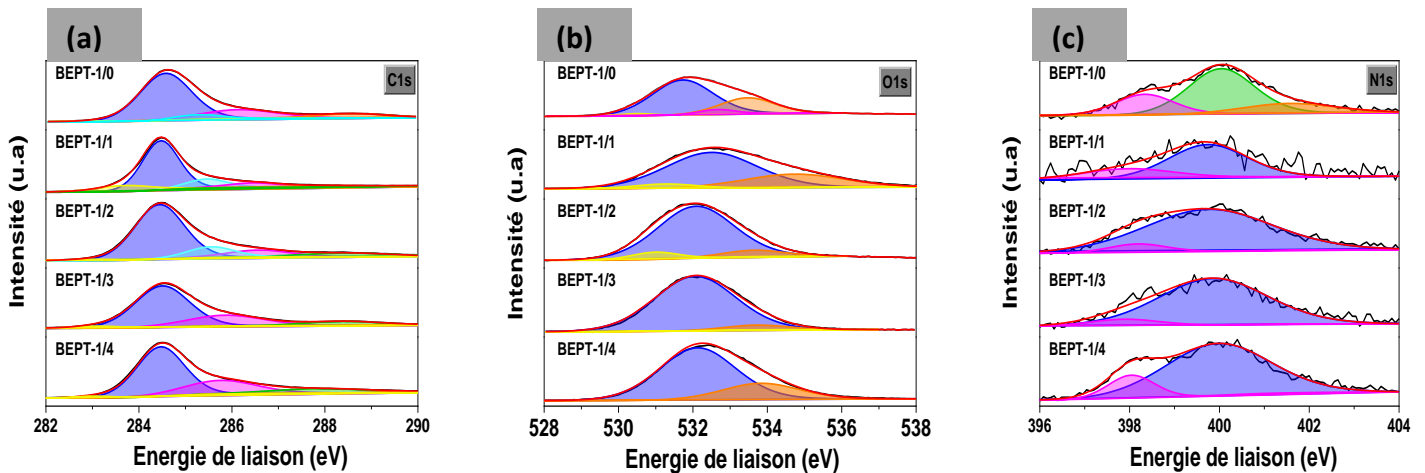


Figure. IV. 23: Spectres XPS haute résolution du pic : (a) C1s, (b) O1s, (c) N1s pour le Biochar activé.

Afin de déduire les groupes fonctionnels exacts avec leur concentration à l'intérieur des Biochar activés, la figure. IV. 23 a révélé les énergies de liaison des C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub>, N<sub>1s</sub> déconvoluées avec un certain décalage en fonction des conditions d'activation, les résultats sont également rapportés dans le tableau. IV. 7.

**Tableau. IV. 7:** Énergies de liaison pour les Biochar activés.

C <sub>1s</sub>	BEPT	BEPT	BEPT	BEPT-	BEPT-
	-1/0	-1/1	-1/2	1/3	1/4
	(at.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)
O-C, Si-C <span style="color: yellow;">—</span>	283.06 (1.34)	283.67 (6.92)	282.96 (2.01)	282.24 (0.63)	282.49 (0.61)
C=C, C-C, C-H, aromatic C <span style="color: blue;">—</span>	284.57 (66.66)	284.6 (68.95)	284.6 (79.96)	284.6 (73.58)	284.6 (68.60)
C-H, C-OH, Csp <sup>3</sup> <span style="color: cyan;">—</span>	285.24 (5.39)	285.68 (9.09)	285.22 (0.67)	-	-
C-N-C, C-N, C-O <span style="color: magenta;">—</span>	286.16 (18.33)	286.52 (8.88)	287.15 (7.46)	286.20 (15.98)	286.17 (20.15)
C=O, O-C=O <span style="color: green;">—</span>	288.60 (8.28)	288.19 (4.34)	288.65 (9.90)	288.44 (8.66)	288.25 (9.22)
O=C-OR (COOH, CO <sub>3</sub> ) <span style="color: orange;">—</span>	-	290.04 (1.82)	-	290.20 (1.15)	290.09 (1.42)

O <sub>1s</sub>	BEPT-1/0	BEPT-1/1	BEPT-1/2	BEPT-1/3	BEPT-1/4
	(at.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)
O-M <span style="color: yellow;">—</span>	530.36 (3.35)	530.37 (0.14)	530.12 (0.09)	530.23 (0.07)	-
O=C, O-C=O <span style="color: magenta;">—</span>	531.68 (66.26)	-	-	-	-
C-OH, C-O-C <span style="color: blue;">—</span>	532.56 (4.41)	532.59 (90.88)	532.01 (97.27)	532.14 (96.69)	532.36 (94.32)
Adsorbed H <sub>2</sub> O <span style="color: orange;">—</span>	533.47 (26.02)	535.68 (8.98)	533.52 (2.65)	533.60 (3.24)	534.20 (5.68)

N1s	BEPT	BEPT	BEPT	BEPT	BEPT-
	-1/0	-1/1	-1/2	-1/3	1/4
	(at.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)
N=C (Np) —	398.24 <b>(12.54)</b>	398.41 <b>(15.06)</b>	398.02 <b>(2.67)</b>	398.18 <b>(5.12)</b>	398.00 <b>(8.79)</b>
NH, N-OH (Npyr) —	-	399.83 <b>(84.94)</b>	399.92 <b>(97.33)</b>	399.90 <b>(94.88)</b>	399.91 <b>(91.21)</b>
N≡C, C-N=C (Nq) —	400.02 <b>(85.08)</b>		-	-	-
N2 or/and N- O —	401.84 <b>(2.37)</b>	-	-	-	-

A partir de la dé-convolution de l'élément C1s dans les Biochars activés, nous avons obtenu pour tous les produits des énergies de liaison dominantes autour de 284.6, 286 et 287±1 eV qui correspondent aux liaisons C-C/C=C, C-N/C-O et C=O/O=C des groupes suivants: carbones graphiques, éther phénolique ou alcooliques, ainsi que des espèces de quinone, carbonyle, carboxylique, et esters, respectivement; accompagnés par des traces à environ 290 eV qui sont attribuées aux liaisons O=C-OR (COOH ou carbonates ) [63].

On peut constater que la quantité décroissante de C-C/C=C peut être observée dans les Biochars activés avec un rapport Biochar/KOH élevé en raison de la formation du graphite aromatique.

Le spectre de la dé-convolution spectrales d'O1s est un profil complexe en raison de la largeur du pic ce qui rend son interprétation très difficile. Par conséquent, tous les Biochars activés ont principalement des liaisons prédominantes autour de 532 eV qui sont assignées à C-OH/C-O-C. Cependant, avec l'échantillon brut, nous avons trouvé des liaisons prédominantes C=O/O-C=O autour de 531 eV qui se trouvent diminuées en comparaison avec le Biochar. Alors que les énergies de liaison entre 533.5 et 534 eV peuvent être associés aux O-H, C=N-O dans certains groupes fonctionnels contenant de l'oxygène et de l'azote à la surface ou qui adsorbent fortement l'eau [29].

En revanche, la dé-convolution spectrale N1s représente quatre type de fonctionnalités d'azote à la surface des Biochars activés ((pyridinique-N, pyrrolique-/pyridine-N, quaternaire-N et oxydé -N correspondant à 398, 400 et 401 eV respectivement [69]. Les Biochars activés

montrent les groupes N-OH dominants accompagnés de N=C ce qui confirme l'effet d'activation avec le hydroxyde de potassium par rapport aux produits sans activation.

#### IV.1.8 Propriétés texturales

Les échantillons de l'épluchure de la pomme de terre EPT et le Biochar BEPT sont principalement des produits non poreux ou macroporeux. Ceci est prouvé par leurs surfaces spécifiques très faibles ( $S_{BET}$ ). Le tableau. IV. 8, regroupe les propriétés texturales des deux produits EPT et BEPT.

**Tableau. IV. 8:** Propriétés structurales du EPT et BEPT.

	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	Volume poreux ( $cm^3/g$ )	Diamètre du pore (nm)
<b>EPT</b>	0,38	-	-
<b>BEPT</b>	0,84	0,02	77,94

La légère augmentation de la surface spécifique après la pyrolyse est due à la décomposition thermique qui conduit à la perte de substances volatiles durant le processus de carbonisation.

##### IV.1.8.1 Propriétés texturales des produits intermédiaires.

Pendant le processus d'activation, le métal alcalin s'intercale dans la structure du carbone et peut agir comme un donneur d'électrons qui favorise la réaction de gazéification pour créer une structure poreuse [70]. Les résultats des isothermes d'adsorption/désorption de  $N_2$  des produits pré-activés avec divers rapports de précurseurs sont présentés sur la figure. IV. 24.

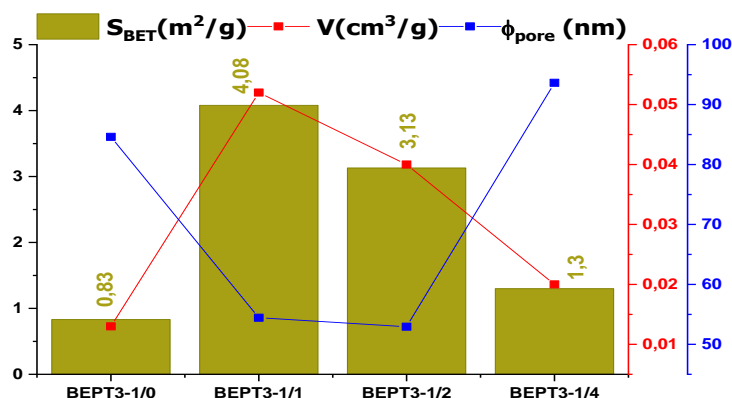


Figure. IV. 24 : Propriétés texturales des Biochars activés

D'après cette figure on constate que la surface spécifique et le volume des pores sont inversement proportionnels à la teneur en KOH. Cela se traduit par la réaction entre l'agent activant et le carbone selon l'Eq. IV. 2, et Eq. IV. 8. Sous l'effet de la température l'agent activant se transforme en  $K_2O$  par déshydratation (Eq. IV. 3), et l'eau libérée suite à cette réaction rentre à nouveau en réaction avec le carbone du Biochar afin de produire un mélange de gaz ( $H_2$ , et  $CO$ ) (Eq. IV. 12) et (Eq. IV. 13).

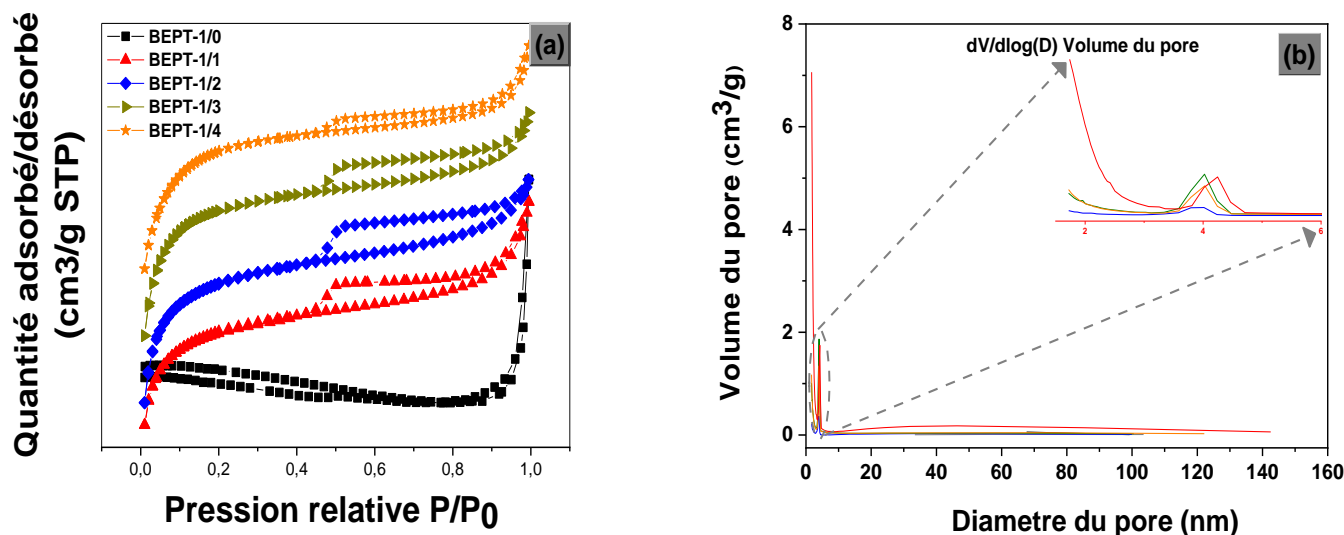
Les résidus de ces dernières réactions ( $H_2O$ ,  $CO$ ) rentrent aussi en réaction et se transforment en  $CO_2$  et  $H_2$  [71]. Tous ces produits gazeux peuvent réagir avec les atomes de carbone, ce qui cause une légère amélioration de leur  $S_{BET}$ . Ainsi, les carbonates de potassium sont produits après la réaction entre  $K_2O$  et le dioxyde de potassium et leur production augmente de plus en plus en fonction de l'augmentation du rapport BEPT/KOH (Eq. IV. 14) [40,72]



#### IV.1.8.2 Propriétés texturales des Biochars activés

Les courbes d'isotherme d'adsorption-désorption d'azote présentées sur la figure. IV. 25(a) décrivent la quantité d'azote adsorbée par unité de masse en fonction de la pression relative ( $P/P_0$ ), où  $P$  est la pression d'équilibre et  $P_0$  est la pression de saturation d'azote.

Selon la nomenclature de L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), toutes les isothermes sont de type II avec une boucle d'hystérésis de type H<sub>4</sub>. Ce profil d'isotherme est associé à une forme de fente étroite [73]. Ce qui indique que les Biochars activés sont des systèmes méso-poreux accompagnés de quelques micropores [74].



**Figure. IV. 25:** Propriétés texturales des Biochars activés : (a) isotherme adsorption-désorption d'azote (b) la distribution de la taille des pores.

En combinaison avec les données de l'isotherme d'adsorption et la distribution de la taille des pores présentées sur la figure. IV. 25 (b), on peut voir que la distribution des pores se concentre principalement dans la plage de 2 à 4 nm de diamètre, ce qui correspond à la présence des mésopores avec des micropores (ce qui est en accord avec le type de la boucle d'hystérésis). De plus, une large boucle indique la présence d'une plus grande proportion de méso-pores comme trouvé dans les produits BEPT-1/3 et BEPT-1/4.

En résumé, les résultats de l'analyse texturale des Biochars élaborés sont présentés sur la figure. IV. 25 comme suit :

- ⇒ **BEPT-1/1** : (580 m<sup>2</sup>/g, 0,08 cm<sup>3</sup>/g) ;
- ⇒ **BEPT -1/2** : (1574 m<sup>2</sup>/g, 0,26 cm<sup>3</sup>/g) ;
- ⇒ **BEPT -1/3** : (2029 m<sup>2</sup>/g, 0,28 cm<sup>3</sup>/g) ;
- ⇒ **BEPT -1/4** : (2394 m<sup>2</sup>/g, 1,02 cm<sup>3</sup>/g) ;

Cependant, la surface de contact  $S_{BET}$  et le volume des pores augmentent avec l'augmentation de la teneur en KOH. Par conséquent, en augmentant les rapports d'activation, la réaction d'activation serait renforcée. Cela est due au fait que les sels et les composés à base de potassium formés au cours du processus d'activation chimique sont éliminés, ce qui permet

la création des pores ou l'élargissement des pores existants [6]. Cela confirme les résultats obtenus par FESEM. Une hystérésis étroite correspond à un léger développement de mésopores étroits, tandis qu'une boucle d'hystérésis plus large contribue à une proportion plus élevée de méso pores.

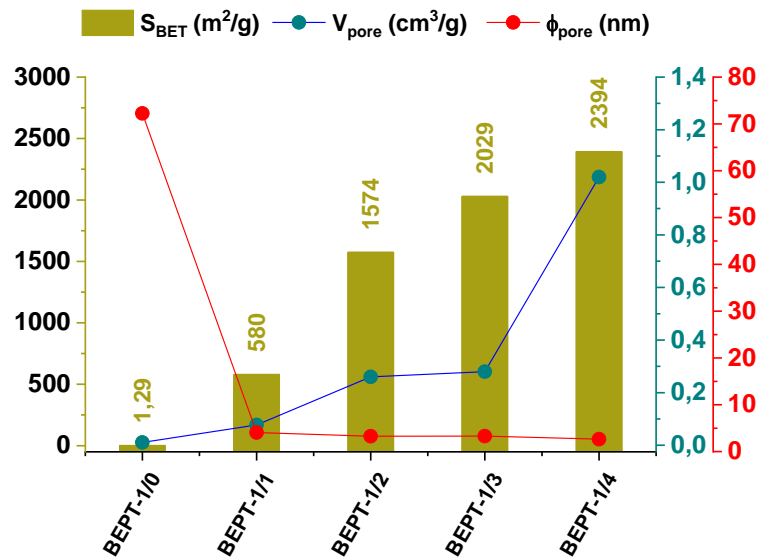


Figure. IV. 26: Surface spécifique et volume des pores pour les Biochars activés.

Notre processus a permis d'améliorer de façon très significative, les propriétés texturales du Biochar activé à base de la pomme de terre par rapport aux résultats de recherches ultérieures qui sont présentées sur le tableau. IV. 9 suivant :

Tableau. IV. 9 : Propriétés texturales des Biochars activés à base d'épluchure de la pomme de terre.

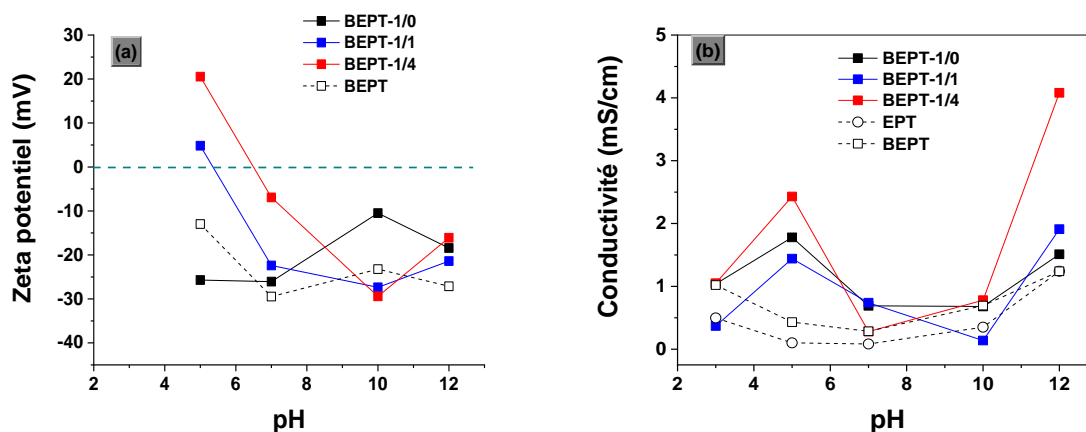
Agent d'activation	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	V (cm <sup>3</sup> /g)	Référence
KOH	2394	1.02	Ce travail
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1041	2.96	[54]
ZnCl <sub>2</sub>	1078	0.97	[75]
KOH	272	0.31	[76]
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	833	0.44	[8]
KOH	676	0.26	[8]

### IV.1.9 Charge électrocinétique et la conductivité

#### IV.1.9.1 Charge Électrocinétique et la conductivité des Biochar activés

Le potentiel zêta est le potentiel qui existe sur la surface des particules, sa valeur et son signe sont liés à la charge de surface des particules [77]. Le potentiel zêta du Biochar activé dans cette étude varie de -30 à 25 mV dans une gamme de pH de 4.0 à 12.0. Les résultats sont présentés sur la figure. IV. 27. on note que le potentiel zêta des produits carbonisés BEPT et BEPT-1/0 (en absence de l'agent activant) sont négatifs dans la plage de pH 5.0 à 12.0, ce qui suggère qu'ils ont porté une charge négative nette à leur surface dans tout l'intervalle du pH [78]. La charge négative de ces produits provient de l'ionisation des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène tel que ( les groupe hydroxyle et les groupes carboxyles) à une température plus élevée [79,80]. De plus, la présence des traces de minéraux affecte aussi la charge négative et les forces ioniques de nos produits [81]. Les valeurs de zêta potentiel des Biochars activées sont négatives dans l'intervalle du pH (6.8-12), ce qui suggère que les particules des Biochars activés portaient des charges négatives. Après une activation, le potentiel zêta change et cela peut nous indiquer que le processus d'activation peut affecter les propriétés électriques de la surface. Ces résultats est en désaccord avec les résultats rapporté par C. Zhao et al [82]. Les valeurs du potentiel zêta sont positive dans l'intervalle du pH de 2.0 à 5.0 et de 2.0 à 6.5 pour les deux Biochars activés BEPT-1/1 et BEPT-1/4. Dans le reste de l'intervalle, les valeurs sont négatives. Les points isoélectriques des deux Biochars activés sont donnés par 5.0 et 6.5 pour BEPT-1/1 et BEPT-1/4, respectivement.

La conductivité (dS/m) est défini par la quantité de sels hydrosoluble en solution aqueuse [83]. En revanche, le rapport BEPT/KOH affecte également la conductivité des produits en fonction du pH de la solution (Figure. IV. 27(b)). En générale, la conductivité augmente et atteint les valeurs maximales dans l'environnement acides ((pH=5) ou basique (pH=12) comme suit: (EPT, BEPT, 1,2 mS/cm), (BEPT -1/0, 1,5 mS/cm), (BEPT -1/1, 2 mS/cm), (BEPT -1/2, 2,5 mS/cm), (BEPT -1/3, 4 mS/cm), (BEPT -1/4, 4,2 mS/cm), respectivement.



**Figure. IV. 27:** (a) Potentiel zêta, (b) conductivité des Biochars activés produit à différents rapports précurseurs BEPT/KOH (1/0, 1/1 et 1/4).

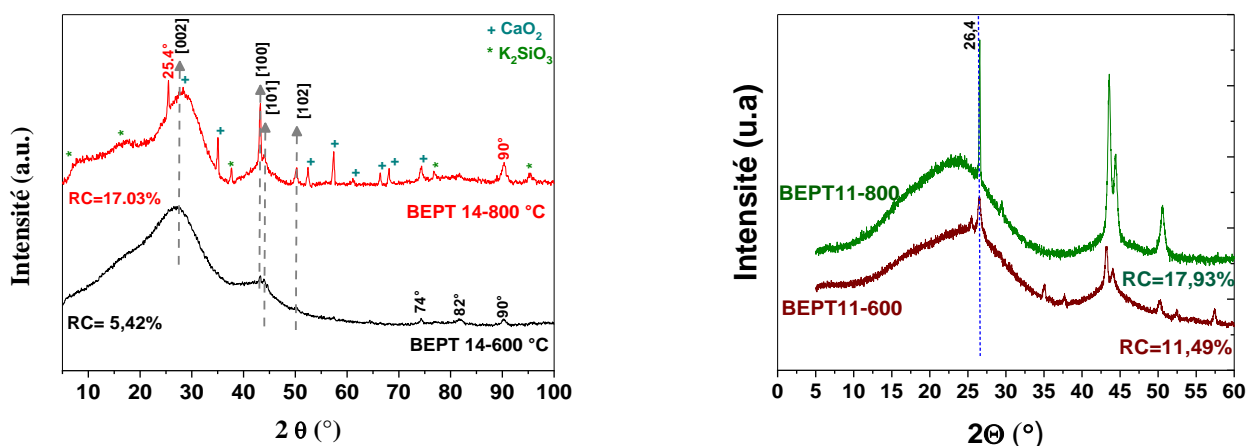
Comme le confirment les résultats du potentiel zêta, l'augmentation de la conductivité dans le milieu pH=12 peut être attribuée à l'augmentation des ions résultant des groupes fonctionnels déprotonés, et de l'environnement acide. Généralement, la teneur élevée en sels solubles (conductivité élevée) favorise l'adsorption des anions.

## IV.2 Effet de la deuxième température de pyrolyse sur les propriétés finales des Biochars actives

La température d'activation a un effet remarquable sur les propriétés texturales et morphologiques de la surface de nos Biochar activés. Pour cette raison nous nous sommes dirigé vers l'optimisation de ce paramètre afin d'obtenir un produit de très bonne qualité.

### IV.2.1 Analyse des spectres de diffractions des rayons X

Le Biochar activé à basse de biomasse est habituellement constitué du carbone qui ne peut pas être entièrement graphitique, à des température d'activation relativement élevées, comme le propose P.J.F.Harris [84]. La figure. IV. 28, illustre l'effet de température d'activation à 600 et 800°C. À 800°C, elle montre plus de pics indiquant la formation d'une structure de carbone plus ordonnée et cristallisée. La présence du pic à 26° avec une intensité importante signifie un bon alignement de couche du graphite [85].

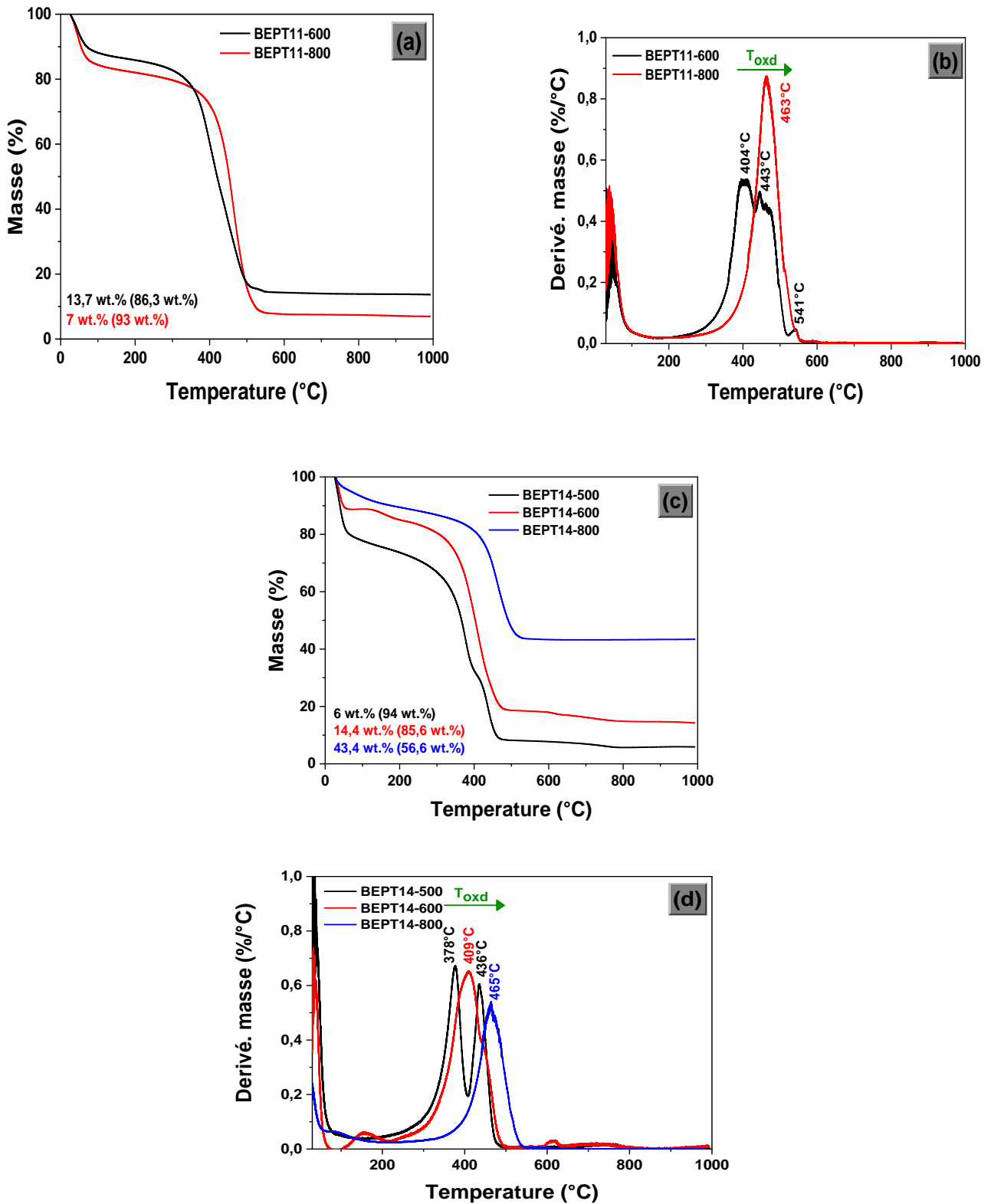


**Figure. IV. 28:** Effet de la température d'activation sur la cristallinité du Biochar activé à 600°C et à 800°C: (a). BEPT-14, (b) BEPT-11

Les degrés de cristallinité relative sont estimés autour de 17% à 800°C. En outre, nous pouvons identifier l'existence de deux phases cristallines provenant de la biomasse correspondant au  $\text{CaO}_2$  (96-900-6835) et au  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  (98-020-1163).

#### IV.2.2 Analyse thermique TGA/DTA

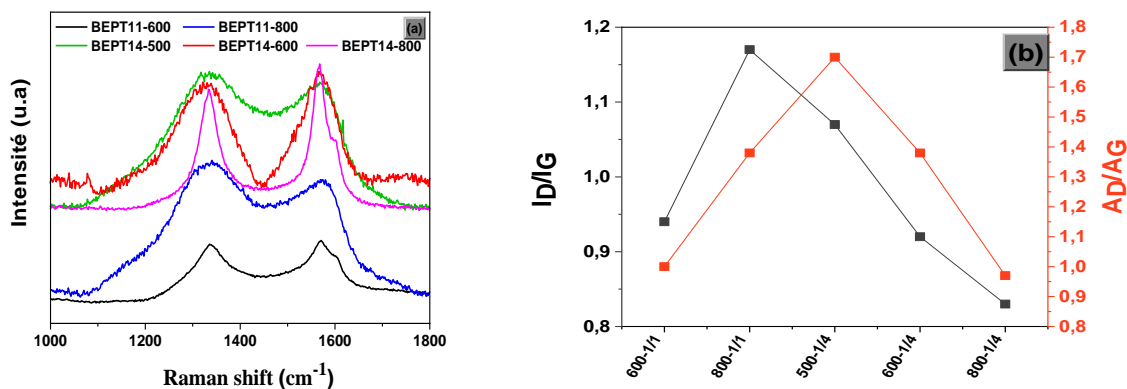
Pour étudier l'effet de la température sur la stabilité thermique, une analyse thermique (ATG/ATD) a été faite dans une atmosphère oxydante (en présence de l'oxygène). Les résultats ATG/ATD présentés sur la figure IV. 29, obtenus montrent essentiellement deux pertes de masse à deux températures de combustion. La première étape entre (300-500°C) peut être assignée à la décomposition des groupes fonctionnels de surface et à la libération de l'eau. Selon G.F. Oliveira [86], les acides carboxyliques, les anhydrides carboxyliques et les lactones sont décomposés avec l'évolution du  $\text{CO}_2$  entre 300°C- 400°C. Ils sont moins thermiquement stables que d'autres groupes fonctionnels de surface comme le phénol, le carbonyle, les quinones, l'hydroquinone, les éthers, qui ont lieu au-dessus de 400°C. Dans une étude similaire, J.Li et al.[87] rapporte que les Biochars activés qui ont été préparés à une température plus élevée présentent des températures d'oxydation du carbone plus élevées et donc une stabilité thermique élevée.



**Figure. IV. 29** Effet de la température d'activation par analyse thermique : (a) ATG, (b) ATD du Biochar activé BEPT-14, (c) ATG, (d) ATD du Biochar activé BEPT-11.

### IV.2.3 Analyse Raman

Les spectres Raman présentés sur la figure IV. 30 illustrent deux principales bandes aux alentours de  $1335\text{ cm}^{-1}$  et  $1560\text{ cm}^{-1}$  avec une forme et une intensité de pic différentes qui représentent la bande D et G respectivement [88]. Avec l'augmentation de la température, le rapport  $A_D/A_G$  diminue, indiquant une augmentation de la condensation des cycles aromatiques. Il n'est pas nécessairement associé au degré de graphitisation, puisqu'il peut y avoir une forte condensation, mais sous forme de carbone amorphe [63]. Pour une teneur élevée de KOH, les deux rapports  $A_D/A_G$  et  $I_D/I_G$  diminuent lorsque la température d'activation augmente de  $500$  à  $800^\circ\text{C}$ . Cela nous indique que l'augmentation de la température, peut améliorer le degré de graphitisation avec l'élimination des groupements fonctionnels et les défauts de surface [74,89]. Ces résultats confirment les résultats obtenus par l'analyse DRX. La recristallisation du structure avec une haute graphitisation est prouvée par la position de la bande G avec un décalage Raman élevé présenté pour BEPT-1/4 ( $\sim 1568\text{ cm}^{-1}$ ) et par leur  $S_{\text{BET}}$  qui est réduite à la moitié (de  $2394$  à  $1141\text{ m}^2/\text{g}$ ).

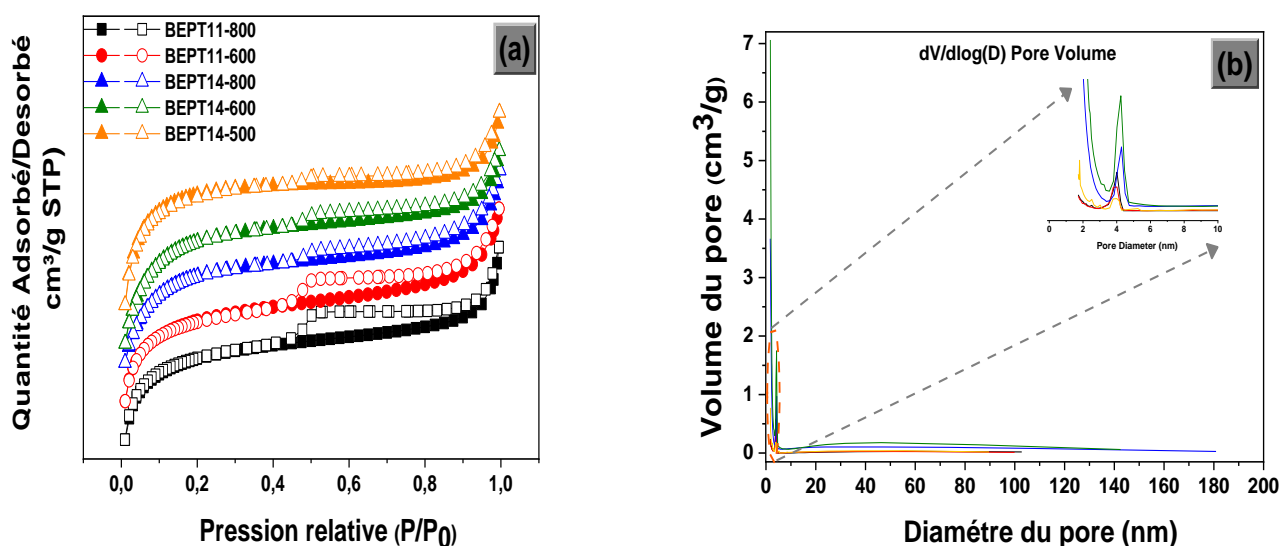


**Figure. IV. 30:** Effet de la température d'activation par l'analyse Raman (a) spectres Raman, (b) rapport  $I_D/I_G$  et  $A_D/A_G$  des Biochars activés BEPT-11 et BEPT-14

### IV.2.4 Analyse texturale BET

La figure IV. 31 montre les isotherme d'adsorption et de désorption de  $\text{N}_2$  (a), leur distribution de taille des pores (b) pour les Biochars activés dans deux cas (BEPT/KOH: 1/1 et 1/4). Selon l'isotherme d'adsorption IUPAC, tous les produits montrent clairement une hystérésis type II avec le type d'isothermes d'adsorption  $H_4$ , qui confirme des produits à caractère Méso-poreux.

La surface et le volume totale des pores augmentent en fonction de la température d'activation comme suit : (580 m<sup>2</sup>/g, 0.077 cm<sup>3</sup>/g à 600°C), (704 m<sup>2</sup>/g, 0.087 cm<sup>3</sup>/g à 800°C) pour BEPT 11 et (915 m<sup>2</sup>/g, 0.113 cm<sup>3</sup>/g à 500°C), (2394 m<sup>2</sup>/g, 1.02 cm<sup>3</sup>/g à 600°C) pour BEPT 14. Avec l'augmentation de la température, la réaction entre KOH et le carbone devient violente et plus de pores se forment, ce qui provoque une augmentation de la surface spécifique et le volume du pore. De plus, ces deux paramètres diminuent à 800°C ((1141 m<sup>2</sup>/g, 0.605 cm<sup>3</sup>/g) pour (BEPT/KOH : 1/4). L'augmentation de la température avec un rapport de (BEPT/KOH : 1/4) peut détruire les pores en raison du traitement thermique sévère.

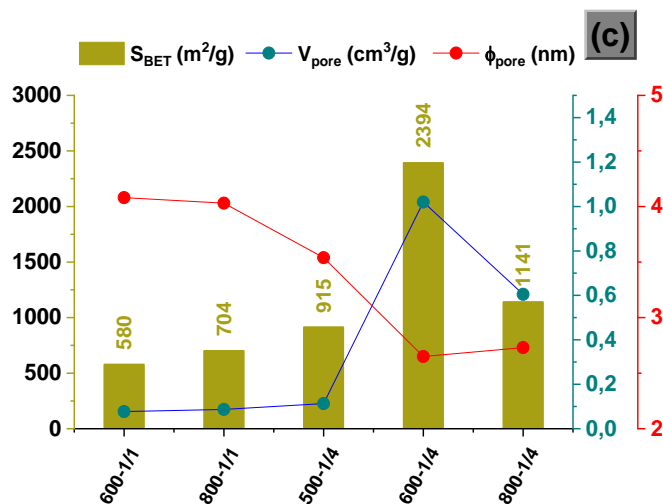


**Figure. IV. 31:** L'analyse texturale des Biochars activés en fonction de la température d'activation et le rapport BEPT/KOH : (a) isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub>, (b) distribution de taille des pores.

A 800°C (point d'ébullition du potassium : 762°C), le degré d'activation augmente et une quantité considérable de potassium métallique s'est formée selon Eq. IV. 7 et Eq. IV. 8, ce qui a permis de création de nouveaux pores et d'améliorer par conséquent leur surface spécifique et le volume totale des pores [6,38]. Dans ce cas les atomes de carbone sont capables de réagir mieux avec le KOH, suite à cette réaction, les atomes de carbone sont éliminés sur les parois des pores ce qui donne la génération de plus de pores.

En outre, avec l'augmentation de la température avec une teneur élevée en KOH (1/4), le volume totale des pores et la surface spécifique continuent à augmenter, plus d'énergie est donnée et plus d'atomes de carbone sur les sites actifs réagissent avec l'agent d'activation KOH [73]. À 800°C, la surface spécifique et le volume des pores diminuent [26]. Plus de

composés à base de potassium s'intercalent dans la matrices de carbone, plus les couches entre le graphite s'élargit [6]. Un traitement thermochimique sévère est expliqué par la rupture des liaisons et le réarrangement de la matrice de carbone avec la formation des cendres, qui bloquent les pores [71,90].



**Figure. IV. 32:** La surface spécifique, volume et taille des pores des Biochar activé en fonction de la température d'activation et le rapport BEPT/KOH.

#### IV.2.5 Analyse spectroscopique XPS

Les spectres d'analyse XPS illustrés sur la figure. IV. 33 (a) révèlent que le C1s de carbone ( $\sim 284,6$  eV), d'oxygène O1s ( $\sim 532$  eV) et d'azote N1s ( $\sim 400$  eV) sont les éléments prédominants observés à la surface de tous les échantillons avec des minéraux inorganiques résiduels. On a observé que le pourcentage de carbone pour l'BEPT-1/4-600 est inférieur à celui de l'BEPT-1/1-600, alors qu'il est inversé dans ces deux cas lorsque la température d'activation est augmentée à  $800^\circ C$ . À cette température élevée, certains minéraux inorganiques ont été éliminés en présence de l'agent activant (KOH), tel que  $SiO_2$  pour former du silicate  $K_2SiO_3$  [91].

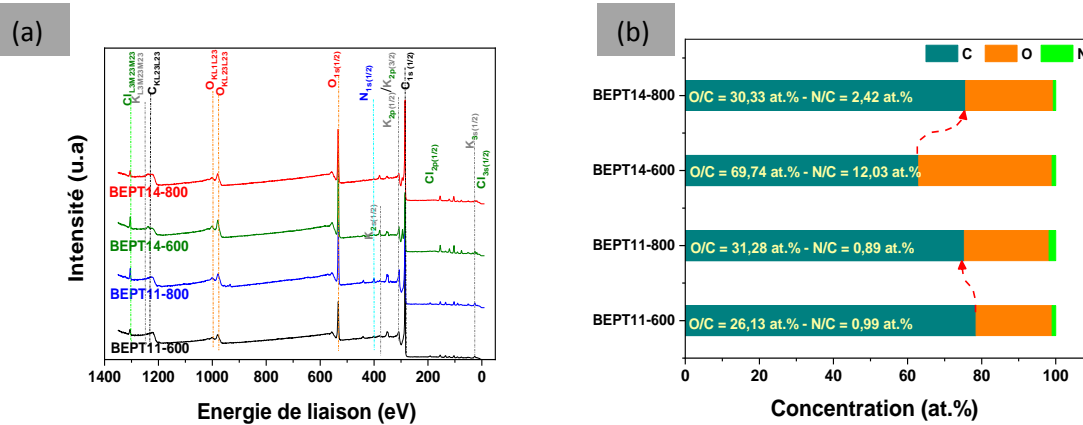


Figure. IV. 33: L'analyse XPS des Biochars activés (a) spectres (Survey) à différentes température, (b) Pourcentage de carbone, oxygène, azote.

La figure. IV. 33 (b) montre qu'avec l'augmentation de la température d'activation avec un rapport élevé de BEPT/KOH, la teneur en carbone augmente de 63 % à 76 % avec une diminution de la teneur en oxygène et en azote de 36 à 24 % et de 0,97 % à 0,67 % respectivement. Cela indique une augmentation du degré de carbonisation, comme rapporté par We et al.[92]. La teneur en carbone diminue de 78 à 75% avec une augmentation en oxygène et en azote pour un rapport faible de 1/1 en augmentant la température de 600 à 800°C, respectivement. Cela indique une plus grande présence de matériaux inorganiques incombustibles lié à un composé alcalin comme les carbonate et le silicate [93].

De plus, le tableau. IV. 10 et la figure. IV. 34 regroupent les résultats de la déconvolution des pics inhomogènes des éléments dominants de C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub> et N<sub>1s</sub> pour les Biochars activés à deux températures de pyrolyse différentes (600 et 800°C).

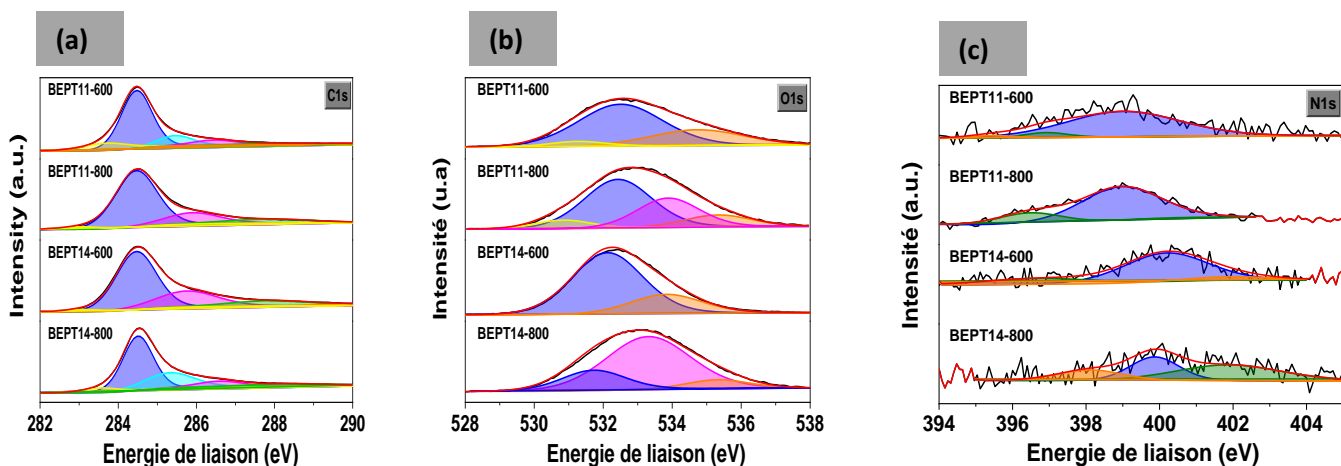


Figure. IV. 34: Spectres XPS haute résolution de Biochars activés à différentes tempéra-

tures dans les régions énergétiques : (a) C1s, (b) O1s et (c) N1s.

**Tableau. IV. 10:** Groupes fonctionnels quantifiés affectés par la deuxième température de pyrolyse.

C1s	BEPT1/1-600	BEPT1/1-800	BEPT1/4-600	BEPT1/4-800
	(at.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)
O-C, Si-C <span style="color: yellow;">—</span>	283.67 <b>(6.92)</b>	282.90 <b>(1.35)</b>	282.49 <b>(0.61)</b>	283.52 <b>(1.85)</b>
C=C, C-C, C-H, aromatic C <span style="color: blue;">—</span>	284.6 <b>(68.95)</b>	284.62 <b>(73.91)</b>	284.6 <b>(68.60)</b>	284.55 <b>(73.21)</b>
C-O, C-H, C-OH, Csp <sup>3</sup> <span style="color: cyan;">—</span>	285.68 <b>(9.09)</b>	-	-	285.68 <b>(13.52)</b>
C-N-C, C-N, C-O <span style="color: magenta;">—</span>	286.52 <b>(8.88)</b>	286.18 <b>(18.56)</b>	286.17 <b>(20.15)</b>	286.56 <b>(7.75)</b>
C=O, O-C=O <span style="color: green;">—</span>	288.19 <b>(4.34)</b>	288.10 <b>(6.18)</b>	288.25 <b>(9.22)</b>	288.56 <b>(3.66)</b>
O=C-OR <span style="color: brown;">—</span>	290.04 <b>(1.82)</b>	-	290.09 <b>(1.42)</b>	-
N1s	BEPT1/1-600	BEPT1/1-800	BEPT1/4-600	BEPT1/4-800
	(at.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)
N=C (Np) <span style="color: magenta;">—</span>	398.41 <b>(15.06)</b>	398.08 <b>(20.49)</b>	398.00 <b>(8.79)</b>	398.58 <b>(13.72)</b>
N-OH (Npyr) <span style="color: green;">—</span>	399.83 <b>(84.94)</b>	400.05 <b>(79.51)</b>	399.91 <b>(91.21)</b>	399.96 <b>(64.55)</b>
Intercalated N <sub>2</sub> or/and N-O <span style="color: brown;">—</span>	-	-	-	401.68 <b>(21.73)</b>

O1s	BEPT1/1-600 (at.%)	BEPT1/1-800 (at.%)	BEPT1/4-600 (at.%)	BEPT1/4-800 (at.%)
O-M —	530.37 <b>(0.14)</b>	530.97 <b>(14.45)</b>	-	530.71 <b>(6.07)</b>
C-OH, C-O-C —	532.59 <b>(90.88)</b>	532.19 <b>(65.12)</b>	532.36 <b>(94.32)</b>	532.49 <b>(60.82)</b>
O-C —	-	533.48 <b>(5.25)</b>	-	533.80 <b>(16.94)</b>
H <sub>2</sub> O adsorbé —	535.68 <b>(8.98)</b>	534.25 <b>(15.19)</b>	534.20 <b>(5.68)</b>	535.14 <b>(16.16)</b>

La dé-convolution spectrale au niveau C1s donne quatre pics qui représentent des atomes de carbone liés au carbone, à l'oxygène et à certains d'autres atomes inorganiques. Ces quatre pics sont liés Si-C (~ 283 eV) [93], carbone graphitique C-C, C=C, C-H bonds (284.6 eV), liaisons epoxy et alkoxy C-O (286.5 ± 0.3 eV) et liaisons carbonyl C=O (288.4 ± 0.3 eV).

De plus, il existe d'autres pics à 285.6, 287.4, ~ 290 eV attribués au phénol, alcool, éther ou C-O /C=N, C-N, carboxylate de carbone O-C=O, respectivement [94]. L'augmentation du pourcentage à 284 eV avec l'augmentation de la température indique que la structure du Biochar activé devient plus graphitique [95].

La déconvolution du pic O1s donnent des informations supplémentaires sur la nature des groupes oxygénés à la surface. Ces fonctionnalités oxygénés peuvent être présentés par les énergies suivantes : 530, 532, 533 et 535 eV qui correspondent à Si-O, C-O et /ou C-O-C, et chimisorption de l'eau, C=O, respectivement.

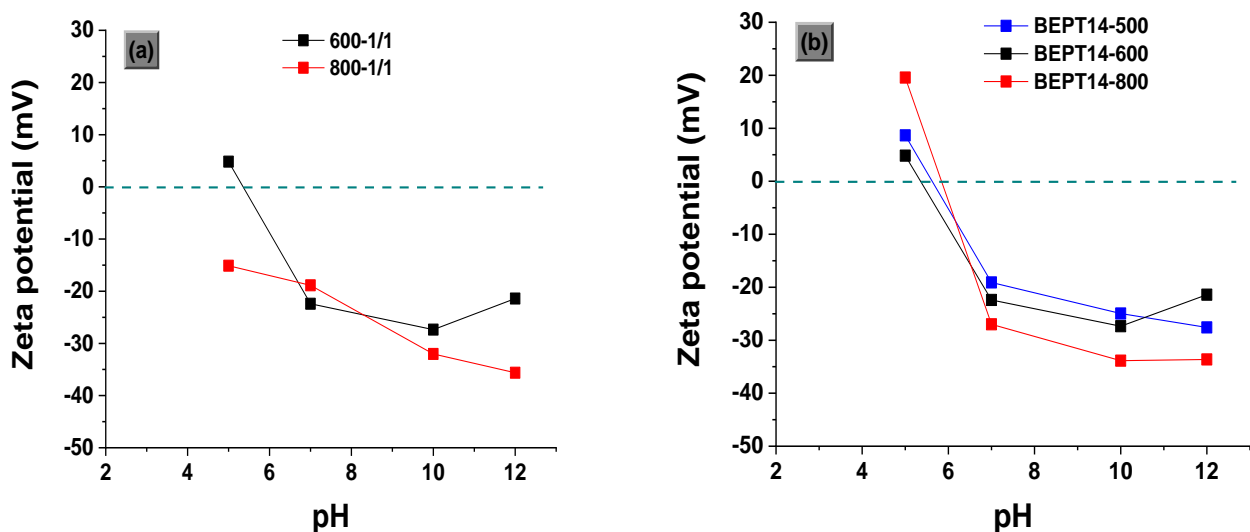
De plus, les spectres N1s à haute résolution montrent des groupes fonctionnels N-OH plus stables à haute température accompagnés de N=C, comme indiqué dans plusieurs recherches [96]. La température d'activation conduit à convertir certains groupes pyrroliques en pyridiniques. La présence de N pyrrolique dans nos produits les rends plus aptes à fournir des matériaux électroactifs [92]. W. Chen et al [51] rapporte toutes les réactions les plus probables

durant le processus d'activation entre différents groupements oxygénés et l'agent activant (KOH).

#### IV.2.6 Charge Électrocinétique et la conductivité des Biochars activés

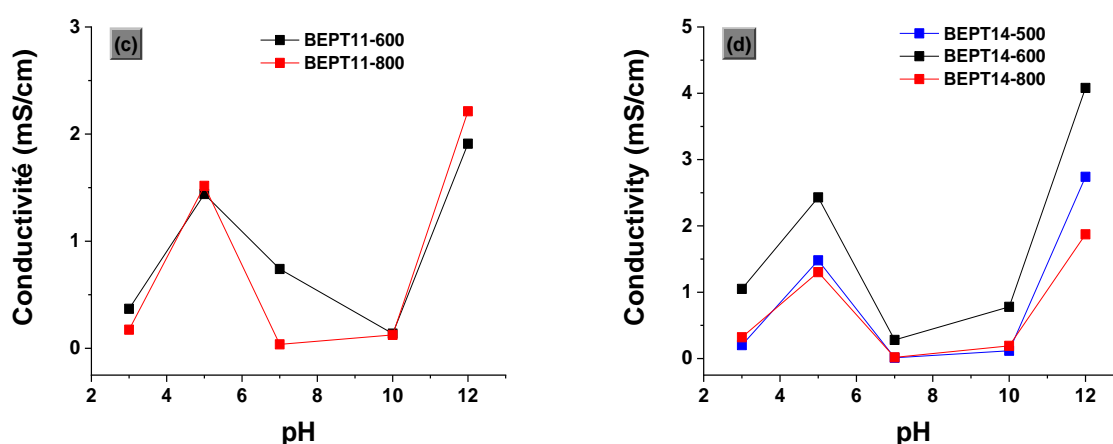
Cependant, la figure. IV. 35, montre les valeurs de potentiel zêta mesurées en fonction du pH des solutions des Biochars. Le potentiel zêta de l'BEPT11-600 diminue et devient plus négatif sur tout l'intervalle de pH. Néanmoins, le BEPT-1/4 a des valeurs négatives dans tous les pH sauf à pH=5, où il a des valeurs positives avec un maximum dans le cas de la température de 800°C. Les points isoélectriques varient en fonction de la température d'activation pour BEPT-1/4 comme suit : ( $pH_{ISO}=5.6$  à 500°C), ( $pH_{ISO}=5.3$  à 600°C), ( $pH_{ISO}=5.8$  à 800°C).

En général, les valeurs de potentiel zêta dépendent de la stabilité : entre (0-5mV) surface moyennement instable qui aura tendance à s'agglomérer rapidement ( $\pm 10$  et  $\pm 30$  mV), elles sont un peu instables. Alors que les valeurs entre ( $\pm 40$  et  $\pm 60$  mV) indiquent que les particules sont stables [77,81]. Par conséquent, le potentiel zêta pour nos Biochars activés varie de -10 à -40mV pour le BEPT-1/1 et de 20 à -40mV pour BEPT-1/4 dans l'intervalle du pH de 1.0 à 12.0, ce qui indique, alors que nos Biochars activés sont peu stables. De même, la valeur du potentiel zêta négatif sur tout l'intervalle de pH pour le Biochar BEPT-1/1 signifie que la surface est un peu instable et chargée négativement.



**Figure. IV. 35:** Potentiel Zêta des Biochars activés en fonction de la température d'activation : (a) BEPT-1/1, (b) BEPT-1/4.

En ce qui concerne la conductivité, comme le montre la figure. IV. 36, elle augmente et atteint des valeurs maximales en milieu acides (pH=5) et basique (pH=12) pour les deux Biochars. De plus, la conductivité augmente avec l'augmentation de la température. Généralement, avec l'augmentation de la température la plupart des substances volatiles s'échappent tandis que les cations tels que  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Si}^{+2}$  se condensent, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité [97].



**Figure. IV. 36:** La conductivité des Biochars activés en fonction de la température d'activation : (a) BEPT-1/1, BEPT-1/4..

### IV.3 Processus d'adsorption

#### IV.3.1 Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ )

La longueur d'onde maximale a été déterminée par un spectrophotomètre UV-Visible. Le spectre visible obtenu est présenté dans la figure. IV. 37, la longueur d'onde maximale est autour de 519 nm.

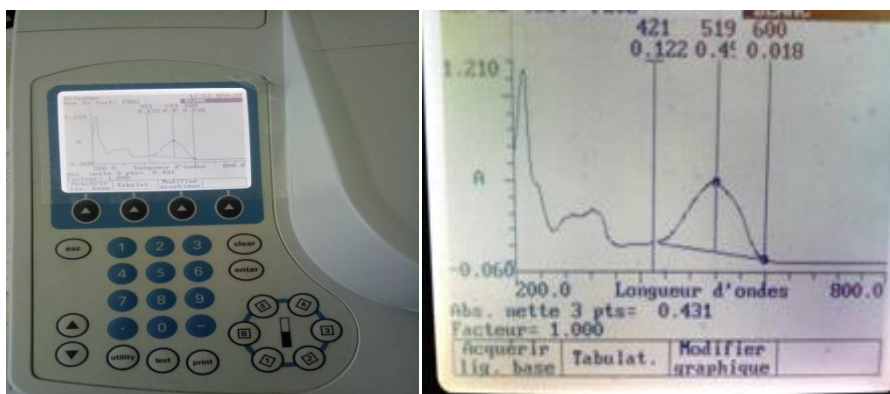


Figure. IV. 37: Spectre visible du colorant Azorubine.

#### ❖ Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons préparé à partir d'une solution mère d'azorubine de concentration  $C_i=1\text{g/L}$ , et par dilutions successives, des solutions filles de différentes concentrations allant de 5, 10, 15, 20 à 25mg/L. Les solutions obtenues sont analysées par spectrophotomètre UV/ visible, le tracé de la courbe d'étalonnage est réalisé en portant l'absorbance en fonction de la concentration  $C_0$  qui obéit à la loi de Beer-Lambert.

Les mesures d'absorbance des solutions filles ont été effectuées à  $\lambda_{\text{max}}$  (519 nm) en utilisant une cuve en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure. IV. 38. La courbe d'étalonnage obtenu montre une droite ce qui signifie que la loi de Beer Lambert est respectée.

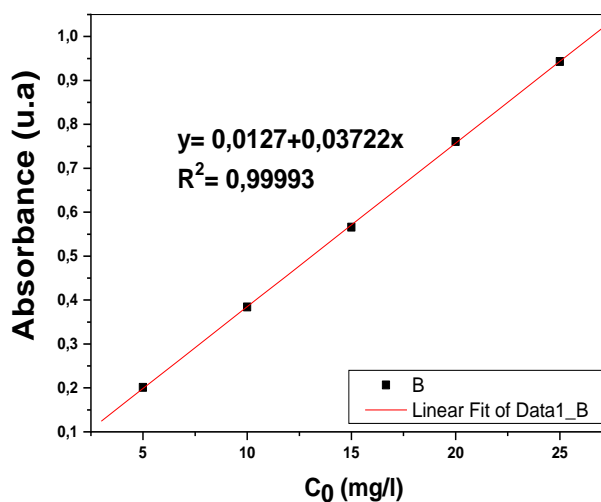
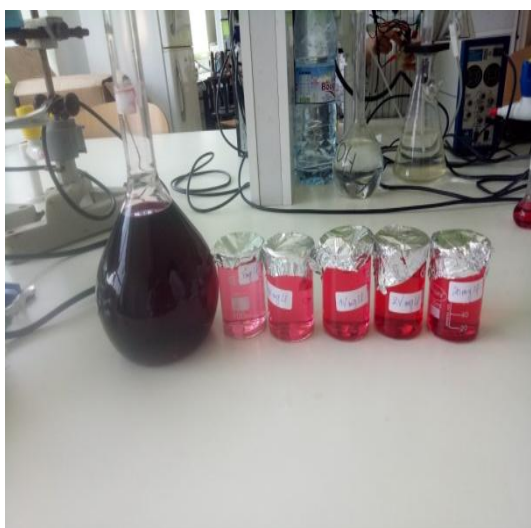
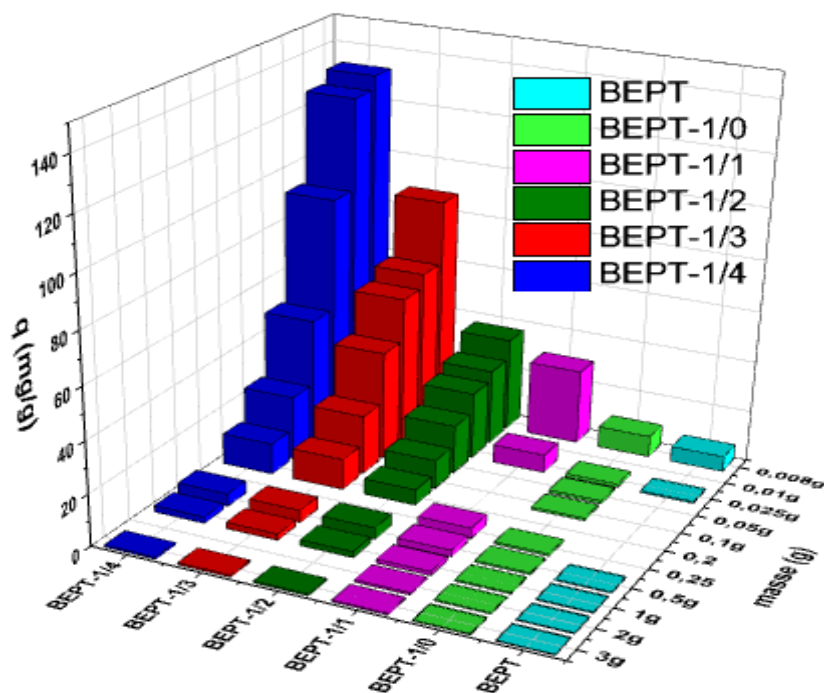


Figure. IV. 38: (a) Solutions mère du colorant azorubine (AZ) après dilution, (b) courbe d'étalonnage de l'Azuribine par UV-visible.

❖ **Choix du meilleur matériau adsorbant**

Selon les résultats présentés sur la figure. IV. 39, on constate que la capacité de rétention augmente progressivement de 5,97626 mg/g, 8,25342 mg/g, 29,22824 mg/g, 36,67383 mg/g, 87,38581 mg/g, 132,3885 mg/g pour les adsorbant EPT, BEPT-1/0, BEPT-1/1, BEPT-1/2, BEPT-1/3, BEPT-1/4, respectivement. Cette augmentation peut être expliquée par les propriétés texturales et morphologiques des adsorbants. À très faible dose d'adsorbant 8 mg, une concentration de 25mg/l et un volume de 100 mL.

On peut noter que le BEPT -1/4 présente la plus grande capacité d'adsorption et ce matériau a été choisi pour étudier le processus d'adsorption de l'azorubine.



**Figure. IV. 39:** Effet des différents matériaux élaborés sur la capacité d'adsorption.

### IV.3.2 Étude des paramètres influant sur le processus d'adsorption

Dans cette partie de travail nous allons étudier l'influence des différents paramètres sur le processus d'adsorption de l'azorubine sur le BEPT-1/4.

#### IV.3.2.1. Effet de la granulométrie

La figure. IV. 40, montre que les capacités d'adsorption, ainsi que les rendements sont meilleurs pour le produit broyé (avec un mortier en agate pour homogénéiser le matériau) que

pour un adsorbant non broyé (granulé). Donc plus l'adsorbant est fin et plus il adsorbe mieux et vite et ceci est certainement dû à l'augmentation de la surface de contact adsorbant-adsorbant [1]. On peut noter aussi que le rendement d'élimination a atteint le 100 % pour le matériau broyé.

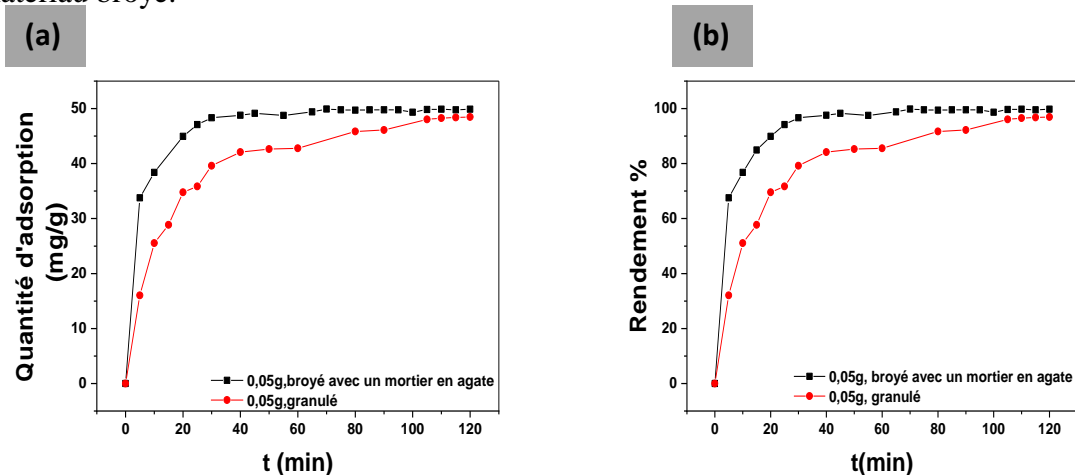
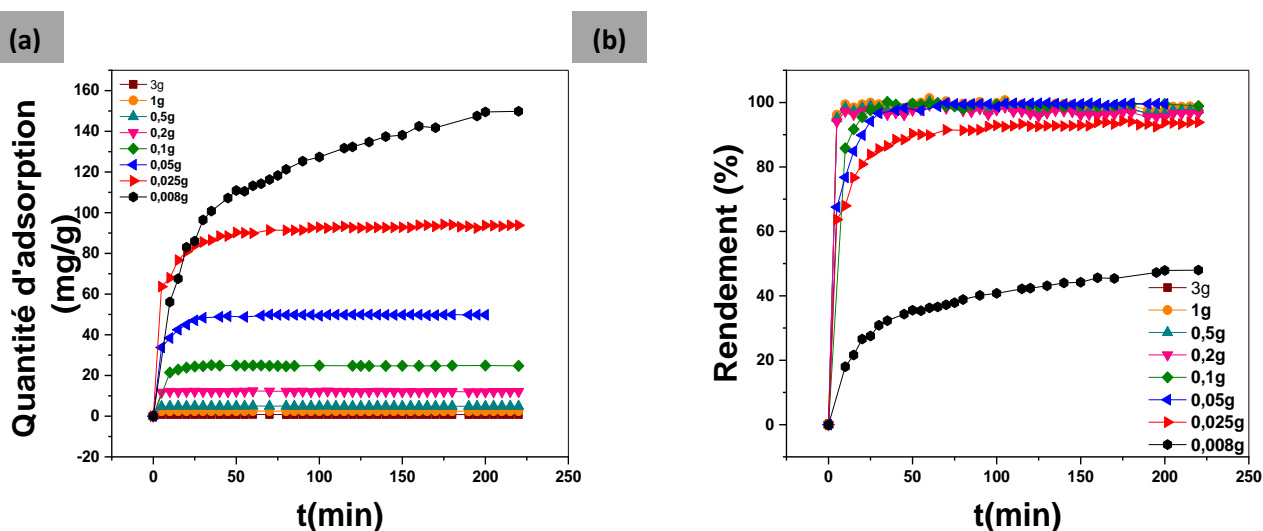


Figure. IV. 40: Effet de la taille des particules sur le processus d'adsorption : (a) capacité d'adsorption, (b) rendement d'élimination du colorant.

Généralement, les particules d'adsorbant les plus petites ont des chemins de diffusion plus courts et une surface totale plus grande, et donc, la capacité de pénétrer dans tous les pores internes est très élevée [98].

#### IV.3.2.2. Effet de la masse

L'effet de la masse du Biochar activé BEPT-1/4 sur l'adsorption du colorant (AZ) a été présenté sur la figure. IV. 41.



**Figure. IV. 41:** Effet de la masse : (a) Quantité d'adsorption, (b) Rendement d'élimination d'azorubine en fonction du temps.

Au vue de la figure on peut noter que la quantité d'adsorption est inversement proportionnelle à la masse d'adsorbant et que les grandes capacités d'adsorption sont observées avec une très faible masse de l'adsorbant. Le phénomène d'agglomération entraîne une réduction de la surface de contact de l'adsorbant avec la solution lorsque la masse de l'adsorbant est importante, par conséquent moins de sites d'adsorption sont disponibles.

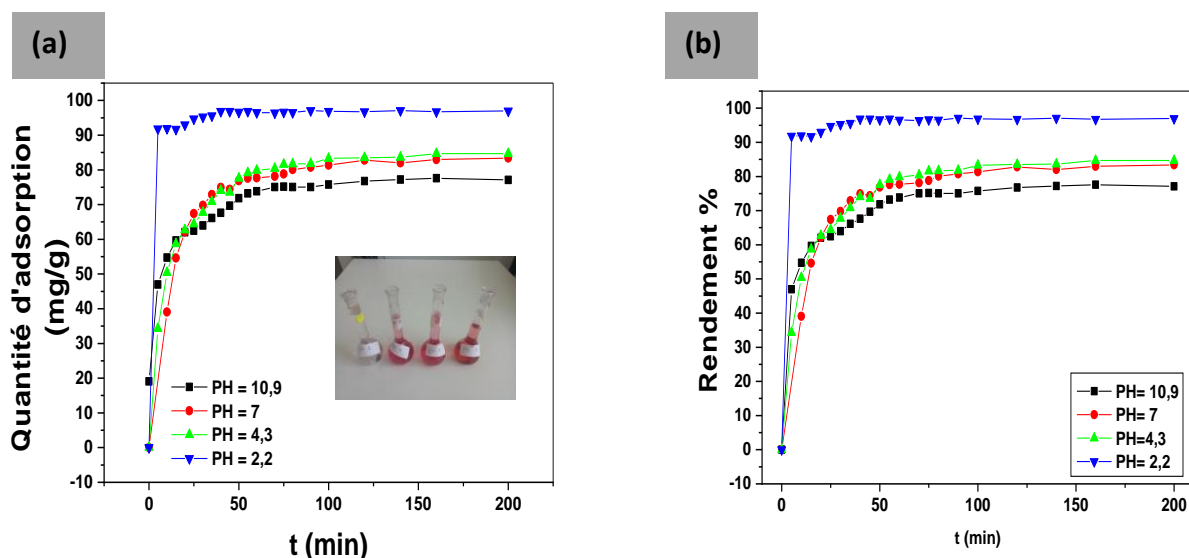
On constate aussi que toutes les courbes ont les mêmes allures présentées par une phase exponentielle suivie par une phase constante (stationnaire). Il y a une augmentation très rapide de la quantité d'adsorption durant les premières minutes et atteint le palier de saturation au bout de trente minutes (temps d'équilibre). Cela est dû à la fixation de ce composé organique à la surface de l'adsorbant par un transfert de masse externe rapide. De plus, la deuxième partie représente une augmentation lente de la quantité d'adsorption d'Azorubine. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

Le pourcentage d'éliminations est autour de 96 à 99% lorsque la masse de l'adsorbant augmente de 0.05g à 3g en raison de l'augmentation du nombre de sites actifs ainsi que de la surface de contact. A partir de 25mg, l'élimination n'était pas significative par rapport aux autres masses et le rendement commence à décroître. Il est évident que la meilleure rétention sera assurée par une faible masse de l'adsorbant BEPT-1/4. Mais pour obtenir une meilleure adsorption, nous ne pouvons pas continuer à augmenter la dose car le coût devient un facteur limitant. Pour cette raison nous avons opté pour une mase de 25mg pour le reste du processus d'adsorption du colorant.

#### IV.3.2.3. Effet de potentiel hydrogène (pH)

Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus d'adsorption étant donné qu'il peut modifier la charge de la surface de l'adsorbant voir même la nature des interactions électrostatiques.

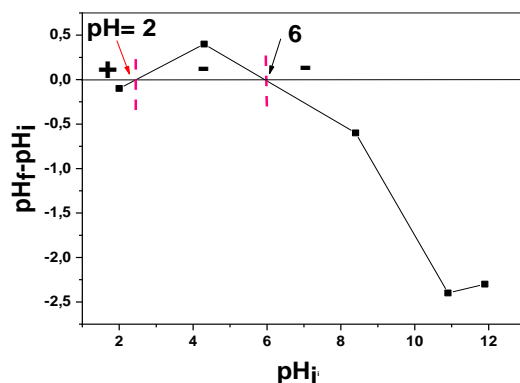
L'analyse de ces résultats représentés sur la figure. IV. 42 montre que les meilleurs résultats sont obtenus dans le milieu acide et en particulier à  $\text{pH} = 2,2$ . Où la capacité maximale d'adsorption est aux alentours de 100 mg/g.



**Figure. IV. 42:** Effet du pH sur l'adsorption d'AZ : (a) Quantité d'adsorption, (b) Rendement d'élimination en fonction du temps.

Cela peut être expliqué du fait qu'à pH initial acide la surface de l'adsorbant est chargée positivement, ce qui augmente l'interaction avec les anions de l'adsorbat ( $\text{SO}_3^-$ ). Par contre à pH basique, la concentration en ions  $\text{H}^+$  diminue et celle des ions  $\text{OH}^-$  augmente, ce qui engendre une répulsion électrostatique entre les anions du colorant et les sites de la surface (compétition entre les anions) [99].

La diminution de la capacité d'adsorption en milieu alcalin pourrait être attribuée aussi à la force de répulsion entre les groupements résultant de la dissociation de l'azorubine (colorant anionique). Une observation similaire a été rapportée pour l'adsorption de l'acide jaune 17 sur le charbon actif préparé à base de ramboutan [100].



**Figure. IV. 43:** Détermination du point isoélectrique.

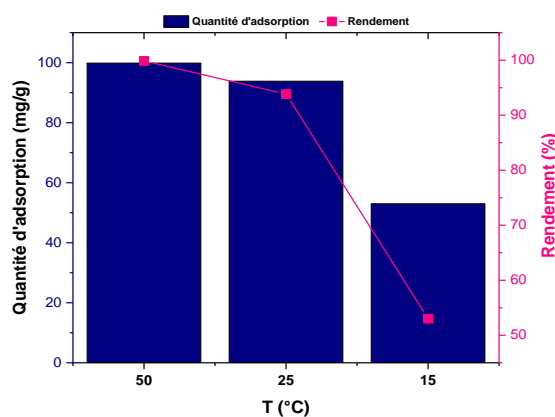
Le caractère acide ou basique d'une surface s'exprime par son point de charge nulle " PCN ou PZC (Point of Zero Charge) " ou son point isoélectrique PI, défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Si le pH de la solution est basique, la surface est acide, et inversement. Pour comprendre le mécanisme d'adsorption, les points de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) des adsorbants ont été déterminés :

- ❖ Si  $pH < PZC$  alors la charge nette est positive.
- ❖ Si  $pH > PZC$  alors la charge nette est négative.

Le point isoélectrique est déterminé en traçant le  $(pH_i - pH_f)$  en fonction du pH initial, L'intersection de la courbe de tendance avec notre courbe du  $pH_f$  en fonction du  $pH_i$  donne la valeur du PI. A partir des courbes de la figure. IV. 43, on note la présence de deux points isoélectrique d'azorubine égal à 2 et 6. Donc, on peut dire que pour les solutions de pH inférieur à 2, la charge globale de la surface est positive, et pour les solutions de pH supérieurs à 2, l'adsorbant est chargé négativement. Ceci peut provenir des équilibres acido-basiques (groupements hydroxyles) qui se trouvent à la surface de notre matériau BEPT-1/4.

#### IV.3.2.4. Effet de la température

La température joue un rôle essentiel dans la détermination de la nature du phénomène d'adsorption (endothermique ou exothermique). Selon la figure. IV. 44 , on peut observer qu'il y a une amélioration de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la température. Cela peut être dû à l'augmentation de la diffusion des molécules d'azorubine dans les pores internes des particules de l'adsorbant, ce qui entraîne une diminution de la viscosité de la solution toute en augmentant la température [101].

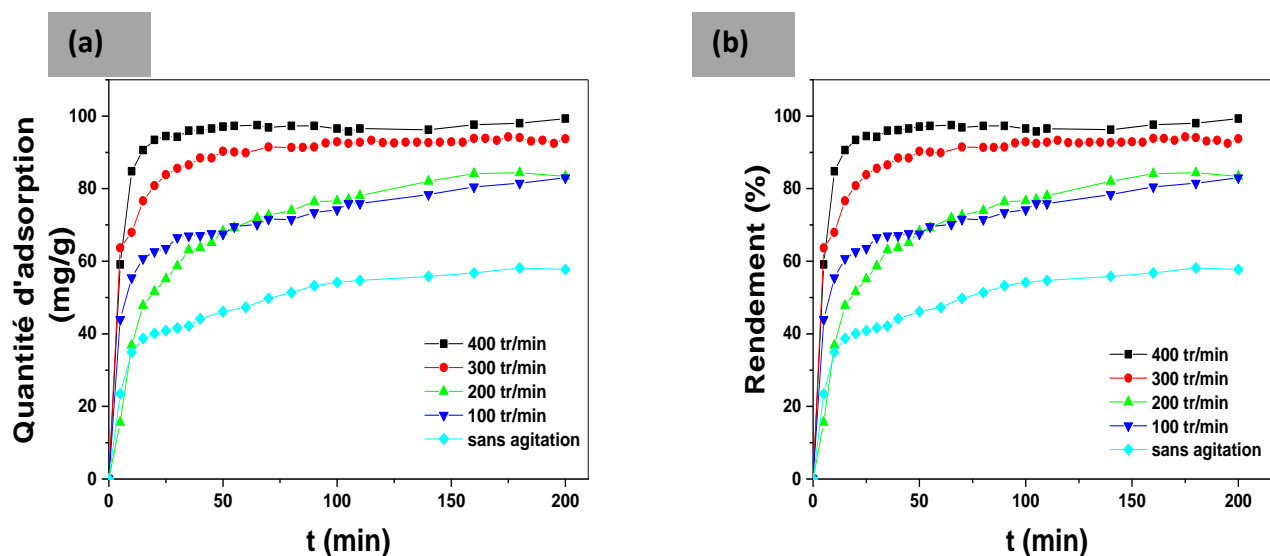


**Figure. IV. 44:** Effet de la température sur le processus d'adsorption après 120 min.

Cela indique que l'adsorption d'azorubine (AZ) par BEPT-1/4 semble être un phénomène endothermique.

#### IV.3.2.5. Effet de la vitesse d'agitation

Nous considérons qu'il y'a une vitesse d'agitation optimale, suffisante pour favoriser le contact adsorbant/adsorbat et suffisamment faible pour ne pas briser les liaisons formées et élimine les forces d'adsorption. L'effet de la vitesse d'agitation sur la sorption d'azorubine par l'BEPT-1/4 est enregistré sur la figure. IV. 45.



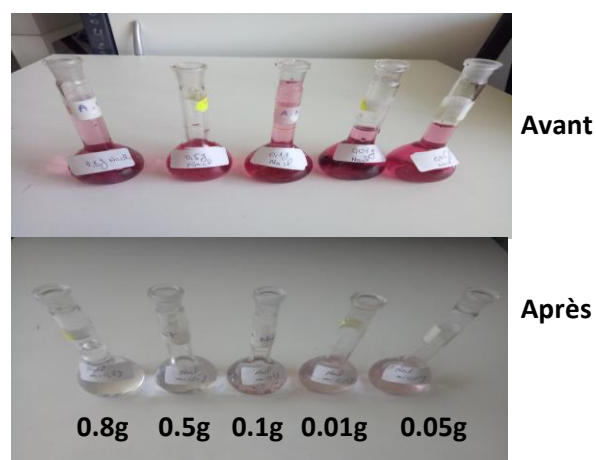
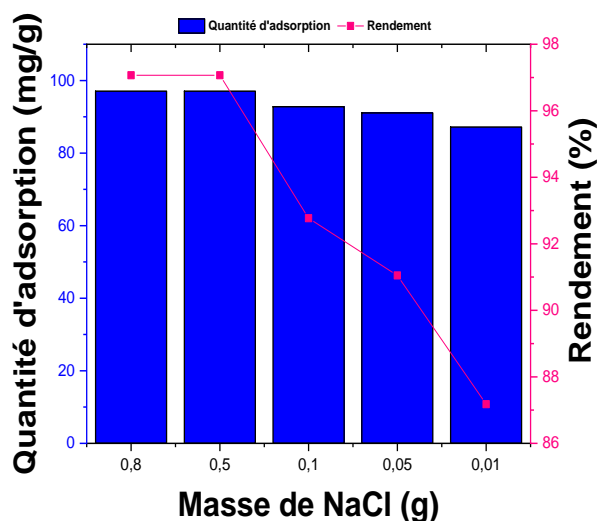
**Figure. IV. 45:** Effet d'agitation sur l'adsorption d'AZ : (a) Quantité d'adsorption, (b) Rendement d'élimination en fonction du temps.

Les résultats obtenus montrent que ce paramètre a un effet significatif sur la quantité d'adsorption d'azorubine. La quantité d'adsorption et le rendement augmentent avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Les résultats montrent qu'une vitesse de 400 tr/min donne un meilleur rendement de 99%. Alors, la vitesse optimale qui favorise le contact adsorbant/adsorbant est 400 tr/min.

#### IV.3.2.6. Effet de la force ionique

La force ionique influe sur l'adsorption ou le phénomène de diffusion vers les sites actifs. Généralement, l'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbat, de la surface d'adsorbant et de la concentration ou la masse du sel employé pour la contrôler. A partir des résultats présentés dans la figure. IV. 46, on peut déduire que l'augmentation de la force ionique favorise le phénomène d'adsorption d'AZ sur la surface d'adsorbant. Cela indique que

la présence des sels et bien évidemment les forces ioniques affectent positivement l'adsorption de ce colorant sur notre produit nanostructuré. L'augmentation de la quantité d'adsorption avec la masse d'NaCl peut être alors attribuée à un écrantage des forces répulsives par la force ionique [102].



**Figure. IV. 46:** (a) Effet de la force ionique sur l'adsorption d'AZ après 120 min, (b) .solution avant /après adsorption d'AZ

Les capacités d'adsorption mesurées dans les conditions expérimentales sur l'BEPT-1/4 sont trop proches de 100 mg/g. la masse optimale d' NaCl utilisée par la suite est de 0.8g.

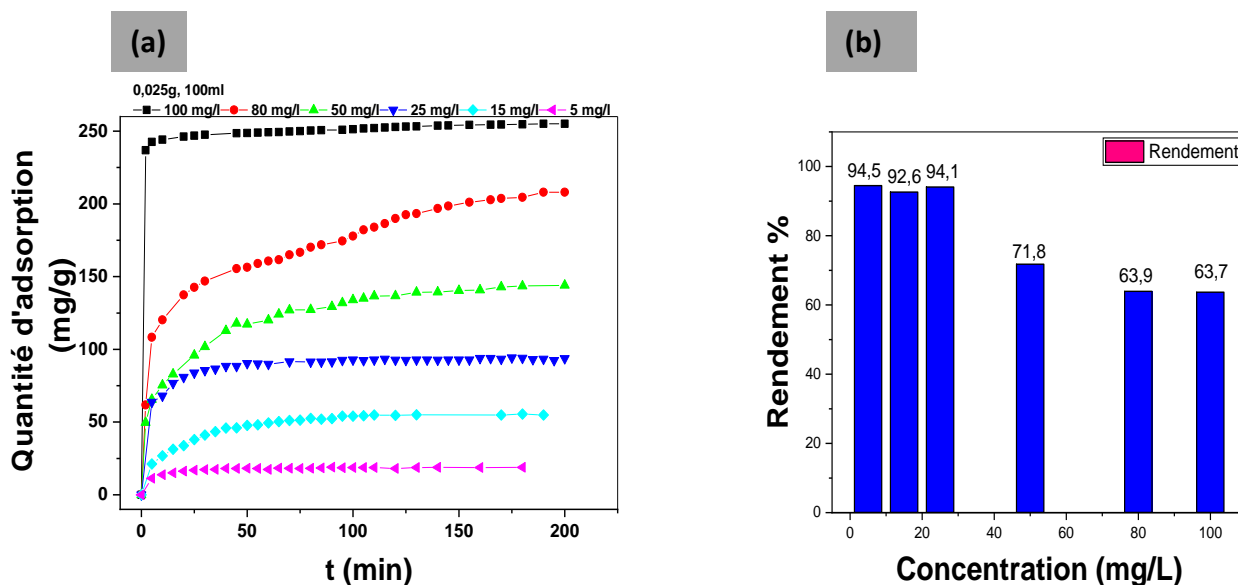
#### IV.3.2.7. Effet de concentration

L'effet de la concentration initiale en azorubine sur l'adsorption de l'AZ par BEPT-1/4 est représenté sur la figure. IV. 47. La quantité adsorbée augmente en fonction du temps de contact et l'équilibre est atteint après 30 min. La disponibilité de sites d'adsorption fait que l'adsorption est proportionnelle à la concentration dans l'intervalle de concentration étudié de 5 à 100 mg/l. Pour le temps de contact ou d'équilibre, il a été considéré comme 30 min. Généralement, le temps de contact est choisi à la saturation des matériaux ou sur le palier de sturation.

Puisque la diffusion des molécules de l'azorubine à travers la surface d'adsorbant dépend fortement de la concentration d'adsorbant, la quantité d'adsorption augmente avec la rapidité de la diffusion de la solution d'azorubine.

Le taux d'élimination illustré dans la figure. IV. 47 (b) est inversement proportionnel à la variation de la concentration. Ceci est expliqué par le fait qu'à la faible concentration le rapport entre site actifs/molécules d'adsorbat (AZ) est élevé.

Par contre, à des concentrations élevées, le gradient de concentration est devenu plus important, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité d'adsorbat reste libre dans la solution, donnant un rendement faible.



**Figure. IV. 47:** Effet de la concentration sur l'adsorption d'azorubine pour différentes concentrations (de 5 à 100 mg/L) (a) la quantité d'adsorption, (b) Rendement après 180 min.

### IV.3.3 Modélisation de l'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la performance à l'équilibre des adsorbants lorsque la température est constante. Elle dépend de l'adsorbat, de l'adsorbant, le pH, la force ionique et la température du milieu. L'isotherme obtenue est du type L suivant la classification de Giles indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

La figure. IV. 48, nous montre que la capacité d'adsorption d'AZ sur l'BEPT-1/4 augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale. En se référant à la classification de Giles et al. (1960).

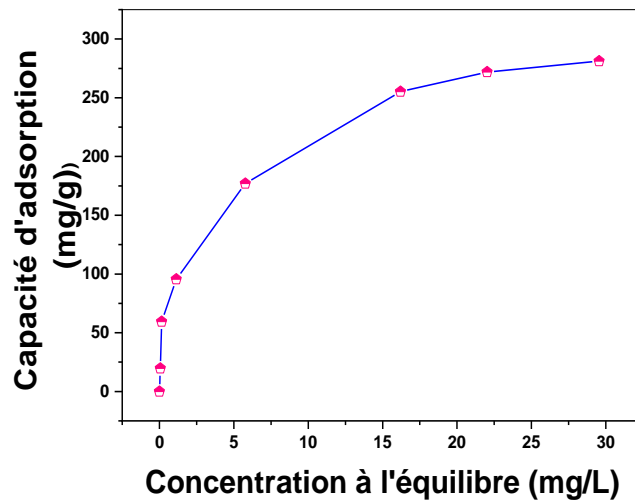
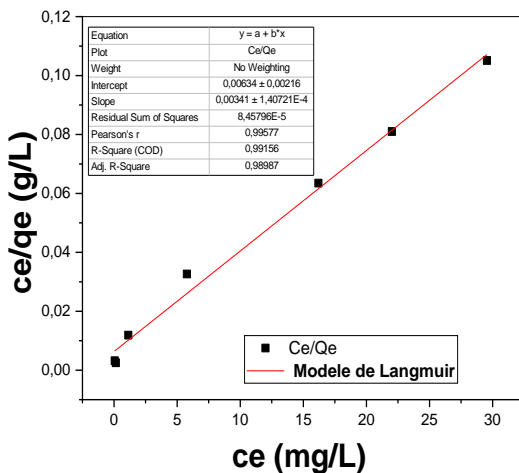


Figure. IV. 48: La variation de la quantité adsorbée ( $q_e$ ) en fonction de concentration à l'équilibre ( $C_e$ ).

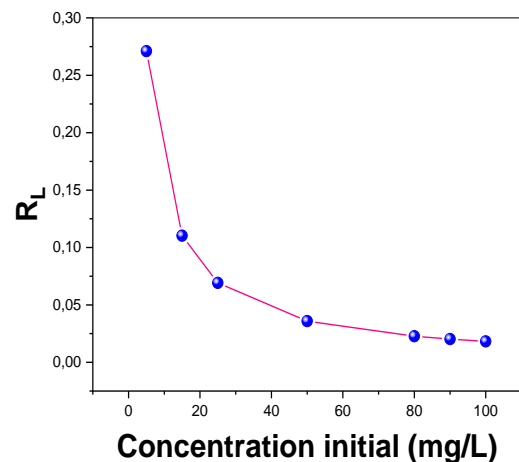
### IV.3.3.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme d'adsorption joue un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants ; il est donc indispensable de la déterminer en utilisant des modèles théoriques. Afin de modéliser les résultats expérimentaux obtenus, nous avons testé ce modèle par l'équation linéaire (mentionnée dans le chapitre III), les résultats sont représentés dans la figure. IV. 49. On peut noter que le coefficient de corrélation est  $R^2 = 0.989$ , donc il est plus applicable par rapport à d'autres modèles. Ceci suppose que l'adsorption du colorant (AZ) se passe en monocouche. Il s'agit d'une adsorption localisée sur des sites bien définis, susceptibles de ne fixer qu'un seul ion (processus d'adsorption de type chimisorption).

(a)



(b)



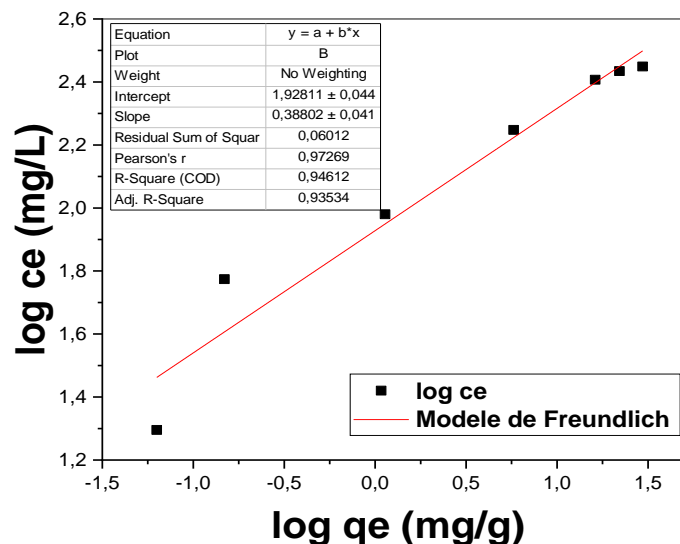
**Figure. IV. 49:** (a) Représentation des résultats d'isotherme Langmuir, (b) variation du facteur de séparation  $R_L$ .

Sur la figure. IV. 49 (b), nous constatons que les valeurs de  $R_L$  (sans dimension) qui est le facteur de séparation décroît avec l'augmentation de la concentration initiale, donc il apparaît à travers ces résultats que l'adsorption est favorable et que l'échantillon présente de meilleure capacité d'adsorption.

### IV.3.3.2 Isotherme de Freundlich

La représentation graphique de modèle Freundlich est une droite dont la pente est  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln(K_f)$ . Le coefficient de corrélation  $R^2$  est de 0,935 pour le modèle de Freundlich. Ceci indique que l'adsorption du colorant AZ suit relativement bien ce modèle. La valeur du coefficient de corrélation est de 0,94.

Les valeurs des constantes de Langmuir  $R_L$  étant inférieures à 1 et celles des constantes de Freundlich  $1/n$  étant comprise entre 0,1 et 1, nous pouvons conclure que l'adsorption d'azorubine sur l'BEPT-1/4 peut être décrite à la fois par les deux modèles (Langmuir et Freundlich), mais le modèle de Langmuir convient le mieux pour ce type de sorption [103].



**Figure. IV. 50:** Modélisation des isothermes d'adsorption de l'AZ sur l'BEPT-1/4 selon l'équation de Freundlich.

IV.3.3.3 Modèle de Temkin, d'Elovich, de Dubinin et Radushkevich

L'isotherme de Temkin montre l'effet des interactions indirectes entre les molécules d'adsorbat, en se basant sur l'hypothèse selon laquelle la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminue linéairement avec la couverture de la surface.

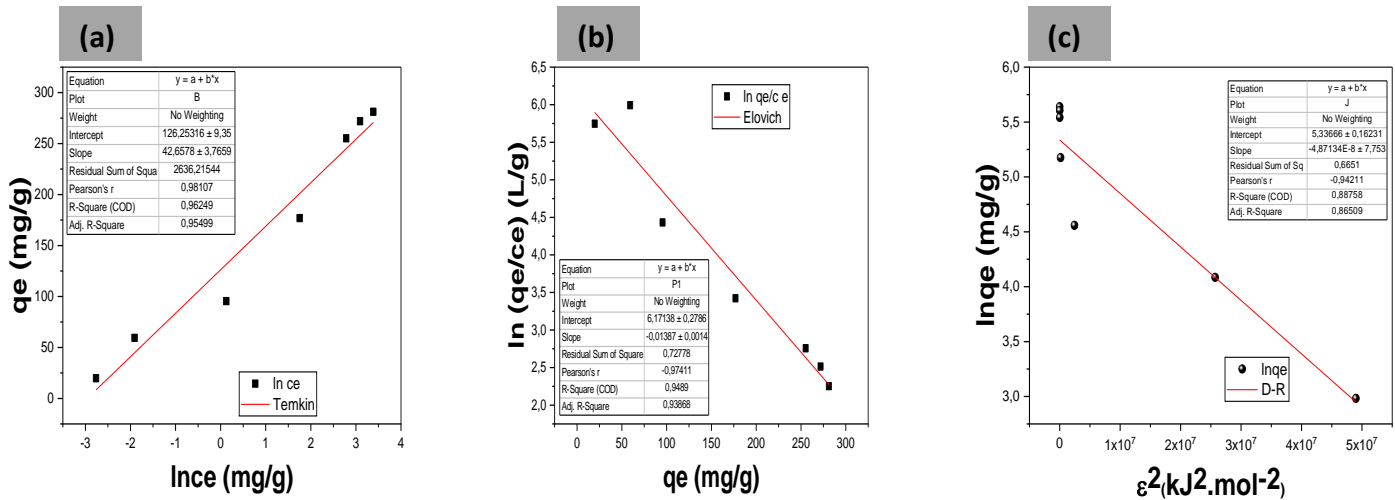


Figure. IV. 51: (a) Isotherme de Temkin, (b) Isotherme d'Elovich, (c) Isotherme de Dubinin et Radushkevich (D-R).

Tableau. IV. 11: Paramètres caractéristiques de tous les types d'isothermes.

Adsorbant BEPT-1/4		T=298K
Modèles	Paramètre	Paramètre
Langmuir	$q_{max}$ (mg/g)	293,26
	$K_L$ (L/mg)	0,54
	$R^2$	0,9898
Freundlich	n	2.58
	$K_F$ (L.mg <sup>-1</sup> )	84.74
	$R^2$	0,9353
Temkin	$B_T$ (J. mol <sup>-1</sup> )	42.66
	$A_T$ (L. g <sup>-1</sup> )	19.29
	$R^2$	0.9549
Elovich	Qm (mg/g)	72.09
	$K_e$ (g/mg)	6,64
	$R^2$	0,9386

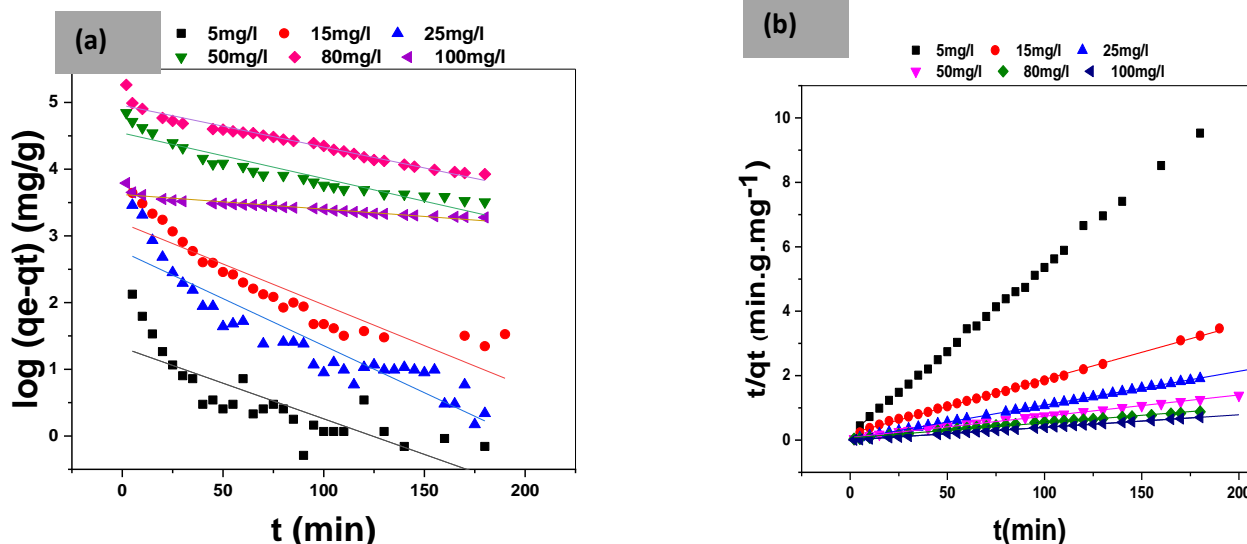
D-R	$Q_m$ (mg/g)	1017.19
	$\beta$ ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ )	-4,87E-8
	$R^2$	0,8650

Le tableau. IV. 11, montre que les coefficients de corrélation sont mauvais à l'exception du (Langmuir et Freundlich). Les valeurs des capacités de sorption théoriques présentent un écart considérable par rapport aux valeurs expérimentales. Ceci confirme que le modèle d'Elovich, Temkin, D-R isothermes n'est pas adéquat pour la description des cinétiques de sorption.

#### IV.3.4 Étude de la cinétique

Afin d'examiner la cinétique de transfert de masse d'azorubine à la surface de BEPT-1/4, des modèles mathématiques ont été utilisés pour tester les résultats expérimentaux. Cette étude a été réalisée à différentes concentrations pour une température de 25°C et un pH=6.

Selon les résultats de régression linéaire du modèle testé, les résultats présentent des droites et les valeurs  $q_e$  trop faibles comparées aux valeurs expérimentales et des coefficients de corrélation  $R^2$  relativement faibles. Cela indique que l'adsorption d'azorubine ne suit pas le modèle du pseudo premier ordre.



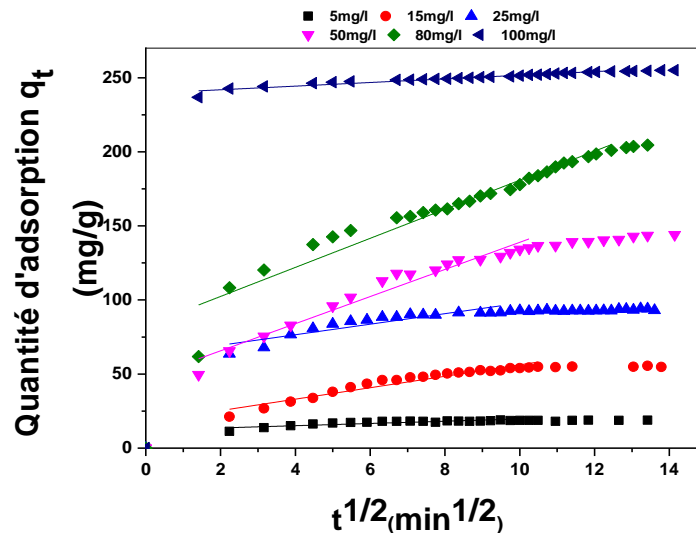
**Figure. IV. 52:** Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption d'AZ : (a) Pseudo-premier-ordre, (b) Pseudo-deuxième-ordre.

La cinétique serait plutôt favorable aux modèles du pseudo-second ordre avec un coefficient de corrélation  $R^2$  de l'ordre de 0.99 et une capacité d'adsorption expérimentale presque égale à la capacité calculée sur le tableau. IV. 12.

Il peut être déduit aussi que le processus d'adsorption d'AZ sur la surface d'BEPT-1/4 serait une chimisorption qui impliquerait des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat.

**Tableau. IV. 12:** les modèles cinétiques d'adsorption d'azuribine sur le BEPT-1/4.

Condition d'adsorption : 25mg, 100 mL, 300 tr/min, 25 °C						
C <sub>0</sub> (mg/L)	100	80	50	25	15	5
<b>Les paramètres des modèles cinétiques</b>						
<b>Pseudo-premier-ordre</b>						
q <sub>e,exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	281.18	255.19	176.9	95.46	59.40	19.75
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	37.35	142.29	93.90	15.89	24.32	3.76
k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0.005	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02
R <sup>2</sup>	0.88	0.95	0,96	0.88	0.82	0.67
<b>Pseudo-deuxième-ordre</b>						
q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	<b>255.75</b>	<b>222.22</b>	<b>151.29</b>	<b>95.05</b>	<b>59.45</b>	<b>19.22</b>
k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.0032	2.4923E-4	5.4007E-4	0.0033	0.0014	0.014
h (mgg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	213.22	12.31	12.36	29.94	4.93	5.38
R <sup>2</sup>	<b>0.99992</b>	<b>0.99692</b>	<b>0.99894</b>	<b>0.9999</b>	<b>0.99939</b>	<b>0.99965</b>
<b>diffusion Inter-particulaire</b>						
K <sub>d2</sub> (mg/gmin <sup>1/2</sup> )	1.04	7.98	4.54	0.91	2.36	0.29
C <sub>d2</sub> (mg/g)	241.21	100.19	87.06	82.92	30.66	15.76
R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0.9895	0.98793	0.96664	0.8513	0.9718	0.7202



**Figure. IV. 53:** diffusion Intraparticulaire pour l'adsorption de l'AZ sur BEPT-1/4

D'après la figure. IV. 53, on remarque l'apparition de trois segments pour chacune des courbes de diffusions. Nous constatons que toutes les droites ne passent pas par l'origine, cela confirme que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape de contrôle de la vitesse du processus d'adsorption. Il apparaît que d'autres mécanismes sont impliqués. Les premiers segments sont attribués à l'adsorption instantanée sur la surface externe et la seconde section peut être attribuée à la diffusion intra-particulaire. Les troisièmes segments forment un plateau d'équilibre d'adsorption qui est attribué à la saturation des sites. Les valeurs de la constante  $k_{d,int}$  (deuxième segment) qui représente le phénomène de diffusion.

Les valeurs de l'ordonnée à l'origine ( $C_i$ ) renseignant sur l'effet de l'épaisseur de la couche limite, qui est proportionnelle à l'augmentation de ces valeurs.  $C_i$  est différent de zéro, cela veut dire que la diffusion intra particulaire n'était pas la seule étape limitante. De plus, la contribution de la diffusion externe dans la limitation de vitesse de sorption pouvait également jouer un rôle important dans le contrôle du processus d'adsorption [104].

La deuxième étape suggère que l'AZ est diffusé dans les méso- et micropores du BEPT-1/4 par remplissage ou diffusion des pores et peut être considérée comme une étape de transition avec un taux d'adsorption déterminé par celui de la diffusion intra-particulaire [105].

### IV.3.5 Étude thermodynamique

Le tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (Figure. IV. 54), donne une droite linéaire avec une pente négative. Le calcul des paramètres thermodynamiques à partir de la pente et

l'intersection avec l'axe des ordonnées permet de regrouper les résultats sont regroupés sur le tableau. IV. 13. La valeur négative de  $\Delta G^\circ$  indique que le processus d'élimination est spontané et thermodynamiquement favorable pour l'élimination d'azorubine.

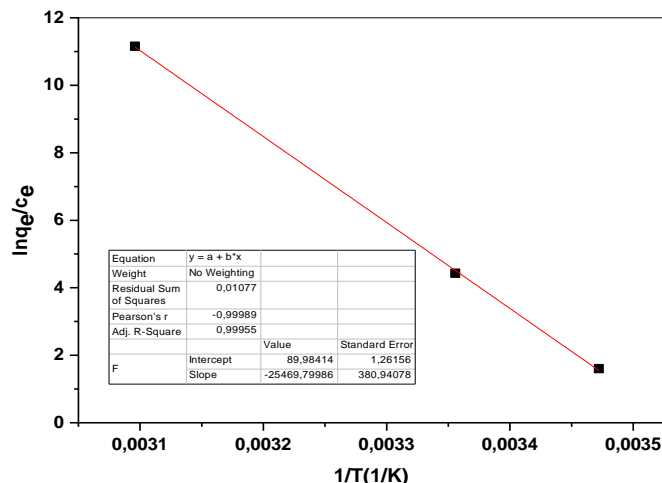


Figure. IV. 54: Détermination des grandeurs thermodynamiques.

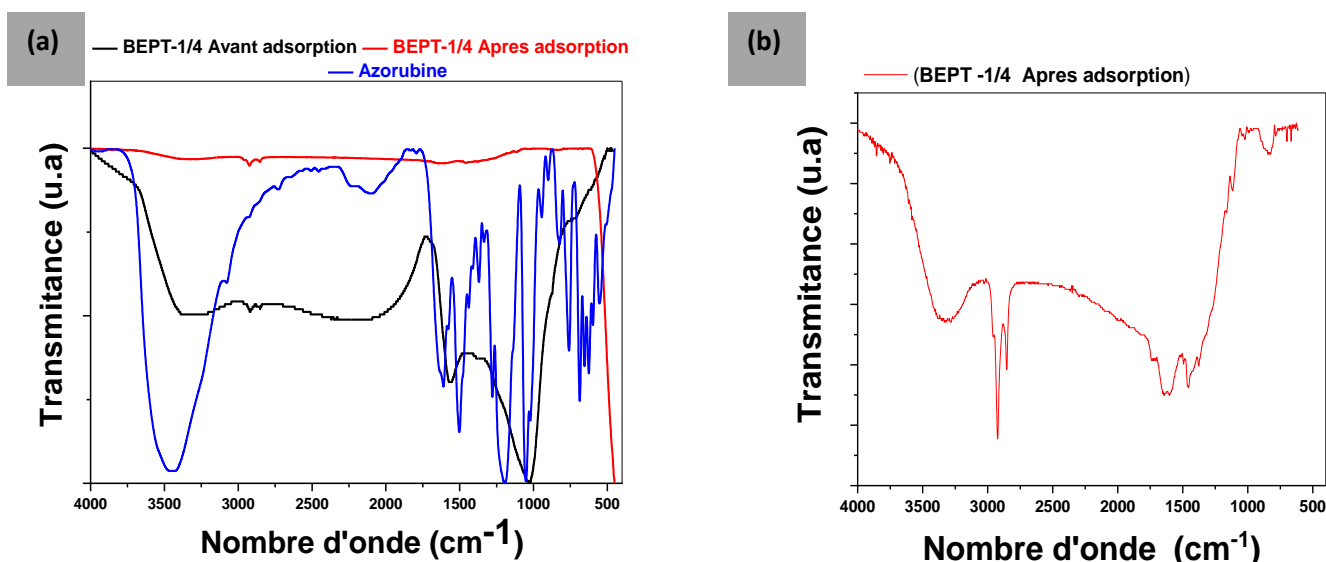
On remarque aussi, que,  $\Delta G^\circ$  augmente avec l'augmentation de la température. Les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$ , montrent que les réactions sont endothermiques ce qui confirme les résultats obtenus précédemment. La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  suggère l'aspect aléatoire et une bonne affinité entre l'interface adsorbat/adsorbant pendant le processus d'adsorption [106]. La variation d'enthalpie pour la physisorption se situe entre 20 et 40  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , tandis que pour la chimisorption, elle est comprise entre 80 and 400  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [107,108] On peut conclure d'après la valeur de  $\Delta H^\circ$  qu'il s'agit d'une chimisorption. De même, les valeurs  $\Delta G^\circ$  diminuent avec l'augmentation de la température, ce qui démontre que le processus d'adsorption était moins favorable à haute température [109,110].

Tableau. IV. 13: Valeurs des grandeurs thermodynamiques.

$C_0$	Température (K)	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S^\circ$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta G^\circ$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
25mg/l	288	211.92	748.13	-3.84
	298			-10.98
	323			-29.96

## IV.3.6 Mécanisme d'adsorption

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, nous avons effectué la spectroscopie infrarouge de l'adsorbant BEPT-1/4 après adsorption. Les spectres FT-IR de BEPT-14 avant et après l'adsorption du colorant sont représentés dans la figure. IV. 55. La spectroscopie IR révèle des différences significatives dans les spectres avant et après l'adsorption du colorant par comparaison avec le spectre d'azorubine. L'intensité et la position des pics change. Les groupes  $-OH$  et  $N-H$  a environ  $3100\text{ cm}^{-1}$  se déplacent vers un nombre d'onde plus élevé  $3337.62\text{ cm}^{-1}$  après l'adsorption de AZ. Ceci démontre la présence des interactions entre les groupes  $-OH$  sur BEPT-1/4 et les atomes d'azote d'AZ. On remarque, deux autres pics à  $1027.1, 1116.6\text{ cm}^{-1}$  qui ont été attribué à l'étirement C-O d'un éther aliphatique.



**Figure. IV. 55:** (a) Spectre FTIR de BEPT-1/4 avant et après adsorption d'azorubine avec spectre FTIR d'azorubine ; (b) Spectre FTIR après adsorption d'azorubine.

De plus, le déplacement de  $C=C$   $1596.7\text{ cm}^{-1}$  vers des nombres d'onde plus élevé  $1618.88\text{ cm}^{-1}$  après l'adsorption est accompagné par une diminution de l'intensité. De plus, le pic à  $1719.5$  est attribué à la variation d'étirement de la liaison carbone-oxygène  $C=O$  [111]. Le pic à  $1370\text{ cm}^{-1}$ ,  $1150\text{ cm}^{-1}$  peut être lié à  $C-H$ , et la vibration du pic à l'étirement de différentes liaisons  $C-O$ . Tandis que l'intensité des deux pics située à  $2918, 2846.8\text{ cm}^{-1}$  augmente d'une façon remarquable. Ces deux pics sont associées à l'élongation vibratoire du  $C-H$  ( $CH/CH_2/CH$ )[112]. De plus, d'autres pics sont apparus après adsorption. Le pic d'absorption à  $1127\text{ cm}^{-1}$  a été attribué au 1-naphtalènesulfonate de sodium ( $C_{10}H_7NaSO_3$ ) vibration du groupe comme l'indique dans le spectre IR d'azorubine [113]. Certains autres pics sont originaires d'azorubine tel que :

- L'absorption à  $659, 703.7\text{cm}^{-1}$  a été attribuée aux vibrations d'étirement symétriques des liaisons  $\text{SO}_3$ , du  $\text{R-SO}_3^- \text{M}^+$  ( $\text{Na}^+$ ).
- l'absorption à  $1384\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée aux vibrations des liaisons des groupes  $>\text{S}=\text{O}$  et  $\text{C-S}$  et  $\text{C-S}$ . Tous ces changements confirment les interactions de la molécule de colorant azurine avec l'BEPT-1/4.

## Conclusion

L'objectif de ce travail est de valoriser une Biomasse lignocellulosique pour produire un matériau nanostructuré à base de carbone en vue de la tester comme adsorbant pour traiter des eaux chargées en composés organiques nocifs.

- ❖ Les résultats montrent que l'agent activateur et la température d'activation ont un effet positif sur la synthèse des matériaux nanostructurés.
- ❖ Les études ont montré que la surface spécifique augmente en augmentant le rapport BEPT/KOH, et varie de **1.29 m<sup>2</sup>/g** en l'absence de l'agent activateur à **2394m<sup>2</sup>/g** avec un rapport de 1/4.
- ❖ Les matériaux synthétisés sont riches en carbone, des groupements fonctionnels avec quelques traces inorganiques.
- ❖ Les résultats révèlent que la température d'activation a un effet négatif si elle atteint 800°C en présence d'un rapport élevée BEPT/KOH :1/4.

Au vue des résultats obtenus lors de l'élimination du colorant (azorubine) sur ce matériau nanostructuré (Biochar activé), nous pouvons conclure que :

- ❖ A partir des valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  présentées le processus d'adsorption d'azorubine, on peut noter que le coefficient de corrélation pour le modèle de Langmuir  $R^2 = 0.99$  est plus élevé donc il est plus applicable par rapport à d'autres modèles.
- ❖ On remarque d'après les résultats de l'isotherme de Langmuir que  $0 < R_L < 1$  ce qui correspond à un processus d'adsorption favorable.
- ❖ L'équation de Temkin conduit au calcul de la variation de l'énergie d'interaction et vu le coefficient de régression  $R^2$  obtenu, on peut dire que ce modèle est validé pour tous les cas étudiés
- ❖ Le modèle d'Elovich reste le modèle qui a donné un coefficient de régression  $R^2 = 0.938$ , ce qui nous confirme l'adsorption en multicouches du colorant.
- ❖ Les résultats de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich montrés ont donné de faibles coefficients de régression, ce qui indique que l'adsorption n'est pas traduite par ce modèle.
- ❖ La cinétique d'adsorption est mieux décrite par le modèle de pseudo-second ordre.

- ❖ Le modèle Weber et Morris indique que la diffusion s'effectue en deux étapes.
- ❖ Les valeurs des paramètres thermodynamiques révèlent que le processus d'élimination est de nature chimique, spontanée.

## Références

- [1] M. Gueye, Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau, Institut International de l'ingénierie de l'eau et de l'environnement (2iE), 2015.
- [2] P. Basu, Chapitre: 5 Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812992-0/00005-4>.
- [3] W. Yang, H. Wang, M. Zhang, J. Zhu, J. Zhou, S. Wu, Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo, *Bioresour. Technol.* 205 (2016) 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.068>.
- [4] M. Abdelraoof, M.S. Hasanin, H. El-Saied, Ecofriendly green conversion of potato peel wastes to high productivity bacterial cellulose, *Carbohydr. Polym.* 211 (2019) 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.095>.
- [5] H. Xia, S. Cheng, L. Zhang, J. Peng, Utilization of walnut shell as a feedstock for preparing high surface area activated carbon by microwave induced activation : effect of activation agents, *Green Process Synth* 2016; 5 (2016) 7–14. <https://doi.org/10.1515/gps-2015-0054>.
- [6] S. Li, K. Han, J. Li, M. Li, C. Lu, Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation, *Microporous Mesoporous Mater.* 243 (2017) 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.052>.
- [7] Z. Xue, P. Chen, L. He, Z. Zhang, Q. Yang, B. Cheng, Preparation of potato starch-based carbon particles by low-temperature carbonization in oil, *Int. J. Mater. Res.* 106 (2015) 1196–1201. <https://doi.org/10.3139/146.111295>.
- [8] A.I. Osman, J. Blewitt, J.K. Abu-dahrieh, C. Farrell, A.H. Al-muhtaseb, J. Harrison, D.W. Rooney, D.W. Rooney, Production and characterisation of activated carbon and carbon nanotubes from potato peel waste and their application in heavy metal removal ., *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 37228–37241. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06594-w>.
- [9] N.M. Mahmoodi, M. Taghizadeh, A. Taghizadeh, Mesoporous activated carbons of low-cost agricultural bio-wastes with high adsorption capacity: Preparation and artificial neural network modeling of dye removal from single and multicomponent (binary and ternary) systems, *J. Mol. Liq.* 269 (2018) 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.07.108>.
- [10] K. Alvani, X. Qi, R.F. Tester, C.E. Snape, Physico-chemical properties of potato

- starches, *Food Chem.* 125 (2011) 958–965. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.09.088>.
- [11] N. Punsuwan, C. Tangsathitkulchai, T. Takarada, Low Temperature Gasification of Coconut Shell with CO<sub>2</sub> and KOH : Effects of Temperature , Chemical Loading , and Introduced Carbonization Step on the Properties of Syngas and Porous Carbon Product, *Int. J. Chem. Eng.* 2015 (2015) 1–16. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2015/481615>.
- [12] M. Sevilla, A.B. Fuertes, R. Mokaya, High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 1400–1410. <https://doi.org/10.1039/c0ee00347f>.
- [13] J. Díaz-Terán, D.M. Nevskaja, J.L.G. Fierro, A.J. López-Peinado, A. Jerez, Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD, *Microporous Mesoporous Mater.* 60 (2003) 173–181. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00338-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00338-X).
- [14] J.S. Clemente, S. Beauchemin, Y. Thibault, T. Mackinnon, D. Smith, Differentiating Inorganics in Biochars Produced at Commercial Scale Using Principal Component Analysis, *ACS Omega.* 3 (2018) 6931–6944. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00523>.
- [15] J. Zhao, B. Guan, C. Ma, B. Hu, H. Zhang, Effect of elemental sulfur in precursors on the pore structure and surface chemical characteristics of high-surface area activated carbon Effect of elemental sulfur in precursors on the pore structure and surface chemical characteristics, *J. Saudi Chem. Soc.* 21 (2017) 691–697. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2017.03.001>.
- [16] K.C. Bedin, A.L. Cazetta, I.P.A.F. Souza, O. Pezoti, L.S. Souza, P.S.C. Souza, J.T.C. Yokoyama, V.C. Almeida, Porosity enhancement of spherical activated carbon : Influence and optimization of hydrothermal synthesis conditions using response surface methodology, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 991–999. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.069>.
- [17] S.E.M. Pourhosseini, O. Norouzi, H. Reza, Biomass and Bioenergy Study of micro / macro ordered porous carbon with olive-shaped structure derived from *Cladophora glomerata* macroalgae as efficient working electrodes of supercapacitors, *Biomass and Bioenergy.* 107 (2017) 287–298. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.10.025>.
- [18] M. Idrees, V. Rangari, S. Jeelani, Sustainable packaging waste-derived activated carbon for carbon dioxide capture, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 26 (2018) 380–387.

- <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.016>.
- [19] A.A. Ronix, O. Pezoti, L.S. Souza, P.A.F. Souza, K.C. Bedin, S.C. Souza, S.A.R. Melo, L. Cazetta, V.C. Almeida, Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 4841–4849. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.035>.
- [20] K.K. Beltrame, A.L. Cazetta, P.S.C. De Souza, L. Spessato, T.L. Silva, V.C. Almeida, Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 147 (2018) 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.034>.
- [21] J.-J. Kong, Q.-Y. Yue, P. Zhao, Q. Li, Y. Wang, H.H. Ngo, W.-S. Guo, Comparative study on microstructure and surface properties of keratin- and lignocellulosic-based activated carbons, *Fuel Process. Technol.* 140 (2015) 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.08.025>.
- [22] F. Suo, X. Liu, C. Li, M. Yuan, B. Zhang, J. Wang, Y. Ma, Z. Lai, M. Ji, Mesoporous activated carbon from starch for superior rapid pesticides removal, *Int. J. Biol. Macromol.* 121 (2018) 806–813. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.132>.
- [23] M.A.A. El-kawi, A.M. Hafez, I.G.A. Rashed, E.E. Aboelnaga, Removal of reactive blue 19 from aqueous solution using rice straw fly ash, 7 (2016) 1023–1036.
- [24] S. Keerthanan, M. Suranga, T. Lukáš, V. Meththika, Caffeine removal by *Gliricidia sepium* biochar: Influence of pyrolysis temperature and physicochemical properties, *Environ. Res.* 189 (2020) 109865. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109865>.
- [25] R. Chatterjee, B. Sajjadi, W. Chen, D.L. Mattern, N. Hammer, Effect of Pyrolysis Temperature on PhysicoChemical Properties and Acoustic-Based Amination of Biochar for Efficient CO<sub>2</sub> Adsorption, *Front. Energy Res.* 8 (2020) 1–18. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00085>.
- [26] Y. Wu, J. Cao, X. Zhao, Z. Hao, Q. Zhuang, J. Zhu, X. Wang, X. Wei, Preparation of porous carbons by hydrothermal carbonization and KOH activation of lignite and their performance for electric double layer capacitor, *Electrochim. Acta.* 252 (2017) 397–407. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.176>.
- [27] B. Bayartsengel, N. Erdene-Ochir, S. Battulga, S. Tyeliubek, E. Jantsanpurev, B. Chuluun, Corrigendum to “Characterization of Biochars Produced from Various Biowastes,” *Proc. 5th Int. Conf. Chem. Investig. Util. Nat. Resour.* 2 (2021) 73–81. <https://doi.org/10.2991/ahcps.k.211004.024>.
- [28] C. Sim, S.R. Majid, N.Z. Mahmood, Electrochemical Performance of Activated Carbon

- Derived from Treated Food-Waste, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 10157–10172. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)11250-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)11250-8).
- [29] J. Saleem, U. Bin Shahid, M. Hijab, H. Mackey, G. McKay, Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones, *Biomass Convers. Biorefinery*. 9 (2019) 775–802. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00473-7>.
- [30] K. Toumi, Y. Benguerba, A. Erto, G.L. Dotto, M. Khalfaoui, S. Nacef, A. Amrane, Molecular modeling of cationic dyes adsorption on agricultural Algerian olive cake waste, 264 (2018) 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.05.045>.
- [31] T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, H. Zhu, D. Wu, Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 90 (2012) 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.10.019>.
- [32] M. Ghaedi, H. Mazaheri, S. Khodadoust, S. Hajati, M.K. Purkait, Application of central composite design for simultaneous removal of methylene blue and Pb<sup>2+</sup> ions by walnut wood activated carbon, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 135 (2014) 479–490. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.138>.
- [33] S. Zhao, C.W. Å, M. Chen, J. Wang, Z. Shi, Potato starch-based activated carbon spheres as electrode material for electrochemical capacitor, *J. Phys. Chem. Solids*. 70 (2009) 1256–1260. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2009.07.004>.
- [34] X. Yang, E.E. Kwon, X. Dou, M. Zhang, K. Kim, Fabrication of spherical biochar by a two-step thermal process from waste potato peel *Science of the Total Environment* Fabrication of spherical biochar by a two-step thermal process from waste potato peel, *Sci. Total Environ.* 626 (2018) 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.052>.
- [35] D. Chen, S. Xie, C. Chen, H. Quan, L. Hua, Activated biochar derived from pomelo peel as a high-capacity sorbent for removal of carbamazepine from aqueous solution †, *RSC Adv.* 7 (2017) 54969–54979. <https://doi.org/10.1039/C7RA10805B>.
- [36] J. Wang, S. Kaskel, KOH activation of carbon-based materials for energy storage, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23710–23725. <https://doi.org/10.1039/c2jm34066f>.
- [37] Y. Wu, J. Cao, X. Zhao, Z. Hao, Q. Zhuang, J. Zhu, X. Wang, X. Wei, Preparation of porous carbons by hydrothermal carbonization and KOH activation of lignite and their performance for electric double layer capacitor, *Electrochim. Acta.* 252 (2017) 397–407. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.176>.
- [38] O. Bag, K. Tekin, S. Karagoz, Microporous activated carbons from lignocellulosic

- biomass by KOH activation, Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures. 28 (2020) 1030–1037. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1794850>.
- [39] N. Shawal, M. Jibril, M. Abbas, A. Zaini, R. Mohsin, H. Usman, Synthesis and Characterization of Green Porous Carbons with Large Surface Area by Two Step Chemical Activation with KOH, *J. Teknol. (Science Eng. 4 (2014) 25–28*. <https://doi.org/10.11113/jt.v67.2787>.
- [40] S. Mopoung, P. Moonsri, W. Palas, S. Khumpai, Characterization and Properties of Activated Carbon Prepared from Tamarind Seeds by KOH Activation for Fe ( III ) Adsorption from Aqueous Solution, *Sci. World J. 2015 (2015) 9*. <https://doi.org/10.1155/2015/415961>.
- [41] M. El-azazy, A.S. El-shafie, A.A. Issa, M. Al-sulaiti, J. Al-yafie, B. Shomar, K. Al-saad, Potato Peels as an Adsorbent for Heavy Metals from Aqueous Solutions : Eco-Structuring of a Green Adsorbent Operating Plackett – Burman Design, *J. Chem. 2019 (2019)*. <https://doi.org/10.1155/2019/4926240>.
- [42] İ. Demiral, C.A. Şamdan, Preparation and characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *J. Sci. Technol. A- Appl. Sci. Eng. 2016. 17 (2016) 125–138*. <https://doi.org/10.18038/btda.64281>.
- [43] A. Subratti, J. Ladeira, L.J. Lalgee, F.M. Kerton, N.K. Jalsa, Preparation and characterization of biochar derived from the fruit seed of *Cedrela odorata* L and evaluation of its adsorption capacity with methylene blue, *Sustain. Chem. Pharm. 21 (2021) 100421*. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2021.100421>.
- [44] L. Luo, T. Chen, Z. Li, Z. Zhang, W. Zhao, M. Fan, Heteroatom self-doped activated biocarbons from fir bark and their excellent performance for carbon dioxide adsorption, *J. CO<sub>2</sub> Util. 25 (2018) 89–98*. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.03.014>.
- [45] A. Kumar, H.M. Jena, Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut ( *Euryale ferox* ) shell by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *Results Phys. 6 (2016) 651–658*. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.09.012>.
- [46] J. Pallarés, A. González-cencerrado, I. Arauzo, Biomass and Bioenergy Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam, *Biomass and Bioenergy. 115 (2018) 64–73*. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015>.
- [47] A. Kumar, H.M. Jena, Results in Physics Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut ( *Euryale ferox* ) shell by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *Results Phys. 6 (2016) 651–658*.

- <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.09.012>.
- [48] H. Tran, H. Chao, Activated Carbons from Golden Shower upon Different Chemical Activation Methods : Synthesis and Characterizations Activated carbons from golden shower upon different chemical activation methods : Synthesis and characterizations, *Adsorpt. Sci. Technol.* 36 (1–2) (2018) 95–113. <https://doi.org/10.1177/0263617416684837>.
- [49] F. Sichen, Y. Sun, Y. Tianhua, Y. Chen, B. Yan, R. Lib, G. Chen, Biochar derived from corn stalk and polyethylene co-pyrolysis: Characterization and Pb(ii) removal potential, *RSC Adv.* 10 (2020) 6362–6376. <https://doi.org/10.1039/c9ra09487c>.
- [50] S. Jiang, T.A.H. Nguyen, V. Rudolph, H. Yang, D. Zhang, Characterization of hard- and softwood biochars pyrolyzed at high temperature, *Environ. Geochem. Health.* 39 (2016) 403–415. <https://doi.org/10.1007/s10653-016-9873-6>.
- [51] W. Chen, M. Gong, K. Li, M. Xia, Z. Chen, H. Xiao, Y. Fang, Y. Chen, H. Yang, H. Chen, Insight into KOH activation mechanism during biomass pyrolysis : Chemical reactions between O-containing groups and KOH, *Appl. Energy.* 278 (2020) 115730. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115730>.
- [52] C. Liu, H. Wang, P. Northwest, J. Sun, Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Chem Soc Rev.* 43 (2014) 7594–7623. <https://doi.org/10.1039/c3cs60414d>.
- [53] T. Selmi, G. Enaïme, A. Kesraoui, A. Baçaoui, M. Seffen, Dye removal by activated carbon produced from Agave americana fibers: stochastic isotherm and fractal kinetic studies, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10768-2>.
- [54] G.Z. Kyzas, E.A. Deliyanni, K.A. Matis, Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels : Cobalt ions removal by adsorption, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 490 (2016) 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.038>.
- [55] T. Guimarães, A.F. De Oliveira, R.P. Lopes, A.P. De Carvalho Teixeira, Biochars obtained from arabica coffee husks by a pyrolysis process: Characterization and application in Fe(ii) removal in aqueous systems, *New J. Chem.* 44 (2020) 3310–3322. <https://doi.org/10.1039/c9nj04144c>.
- [56] L.G. Fraga, J. Silva, S. Teixeira, D. Soares, M. Ferreira, J. Teixeira, Thermal Conversion of Pine Wood and Kinetic Analysis under Oxidative and Non-Oxidative Environments at Low Heating Rate, *Proceedings.* 58 (2020) 23. <https://doi.org/10.3390/wef-06921>.

- [57] X. Liu, Y. Sun, J. Liu, C. Sun, H. Liu, Q. Xue, E. Smith, C. Snape, Potassium and Zeolitic Structure Modified Ultra-microporous Adsorbent Materials from a Renewable Feedstock with Favorable Surface Chemistry for CO<sub>2</sub> Capture, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 26826–26839. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06665>.
- [58] B. Sajjadi, T. Zubatiuk, D. Leszczynska, J. Leszczynski, W.Y. Chen, Chemical activation of biochar for energy and environmental applications : a comprehensive review, *Rev Chem Eng.* 35 (2019) 777–815. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/revce-2018-0003>.
- [59] N. Khanh, N. Quach, W. Yang, Z. Chung, H.L. Tran, The Influence of the Activation Temperature on the Structural Properties of the Activated Carbon Xerogels and Their Electrochemical Performance, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2017 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1155/2017/8308612>.
- [60] J. Jiang, L. Zhang, X. Wang, N. Holm, K. Rajagopalan, F. Chen, S. Ma, *Electrochimica Acta* Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta.* 113 (2013) 481–489. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.121>.
- [61] X. Yang, E.E. Kwon, X. Dou, M. Zhang, K. Kim, D.C.W. Tsang, Y. Sik, Science of the Total Environment Fabrication of spherical biochar by a two-step thermal process from waste potato peel, *Sci. Total Environ.* 626 (2018) 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.052>.
- [62] M.C. Silva, L. Spessato, T.L. Silva, K.P. Greice, H.G. Zanella, J.T.C. Yokoyama, L. André, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated carbon fibers of high surface area from banana tree pseudo-stem fibers: Adsorption studies of methylene blue dye in batch and fixed bed systems, *J. Mol. Liq.* (2020) 114771. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114771>.
- [63] Y. Betancur, A.E. Sanchez, A. Bueno-lópez, D.P. Lopez, Potassium catalytic effect on gasification reactions of coal and coal/biomass blends under oxy- combustion conditions. an isotopic study using <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> isotopic, *Energy Fuels* Is Publ. by Am. Chem. Soc. 32 (2018) 1–39. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03399>.
- [64] J. Hou, Y. Liu, S. Wen, W. Li, R. Liao, L. Wang, Sorghum-Waste-Derived High-Surface Area KOH-Activated Porous Carbon for Highly Efficient Methylene Blue and Pb(II) Removal, *Am. Chem. Soc. Omega.* 5 (2020) 13548–13556. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04452>.
- [65] Z. Tai, Q. Zhang, Y. Liu, H. Liu, S. Dou, Activated carbon from the graphite with increased rate capability for the potassium ion battery, *Carbon* N. Y. 123 (2017) 54–61.

- <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.041>.
- [66] M.H. Rodriguez, J. Yperman, R. Carleer, J. Maggen, D. Dadi, G. Gryglewicz, B. Van Der Bruggen, J. Falcón, A. Otero, Adsorption of Ni ( II ) on spent coffee and coffee husk based activated carbon, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 1161–1170. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.045>.
- [67] Y. Huang, G. Zhao, Preparation and characterization of activated carbon fibers from liquefied wood by KOH activation, *Holzforschung.* (2015). <https://doi.org/10.1515/hf-2015-0051>.
- [68] Y.C. Chiang, Y. Chen, C. Wu, Effect of Relative Humidity on Adsorption Breakthrough of CO<sub>2</sub> on Activated Carbon Fibers, *Materials (Basel).* 10 (2017) 1296. <https://doi.org/10.3390/ma10111296>.
- [69] U. Kamran, J.R. Choi, S. Park, S. Park, A Role of Activators for Efficient CO<sub>2</sub> Affinity on Polyacrylonitrile-Based Porous Carbon Materials, *Front. Chem.* 8 (2020) 1–18. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00710>.
- [70] A. Elmouwahidi, B.-G. Esther, F.P.-C. Agustín, J.M.-H. Francisco, C.-M. Francisco, Activated carbons from KOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activation of olive residues and its application as supercapacitorelectrodes, *Electrochim. Acta.* 229 (2017) 219–228. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.152>.
- [71] H. Teng, Y. Lin, L. Hsu, H. Teng, Y. Lin, L. Hsu, Production of Activated Carbons from Pyrolysis of Waste Tires Impregnated with Potassium Hydroxide PAPER Production of Activated Carbons from Pyrolysis of Waste Tires Impregnated with Potassium Hydroxide, *Air Waste Manag. Assoc. ISSN.* 50 (2011) 1940–1946. <https://doi.org/10.1080/10473289.2000.10464221>.
- [72] H. Guo, Q. Gao, Cryogenic hydrogen uptake of high surface area porous carbon materials activated by potassium hydroxide, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 7547–7554. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.169>.
- [73] N.A. Rashidi, S. Yusup, Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption, *J. Clean. Prod.* 168 (2017) 474–486. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.045>.
- [74] O. Fasakin, J.K. Dangbegnon, D.Y. Momodu, M.J. Madito, K.O. Oyedotun, M.A. Eleruja, N. Manyala, Synthesis and characterization of porous carbon derived from activated banana peels with hierarchical porosity for improved electrochemical performance, *Electrochim. Acta.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.028>.

- [75] J.C. Moreno-piraján, L. Giraldo, Activated carbon obtained by pyrolysis of potato peel for the removal of heavy metal copper ( II ) from aqueous solutions, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 90 (2011) 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.10.004>.
- [76] A.C. Arampatzidou, E.A. Deliyanni, Comparison of activation media and pyrolysis temperature for activated carbons development by pyrolysis of potato peels for effective adsorption of endocrine disruptor bisphenol-A, *J. Colloid Interface Sci.* 466 (2016) 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.003>.
- [77] C. Lunardi, A. Gomes, F. Rocha, J. Tommaso, G. Patience, Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential, *Can. J. Chem. Engineering*. 99 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1002/cjce.23914>.
- [78] X. He, J. Jiang, Z. Hong, X. Pan, Y. Dong, R. Xu, Effect of aluminum modification of rice straw-based biochar on arsenate adsorption, *J. Soils Sediments*. 20 (2020) 3073–3082. <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02595-2>.
- [79] J. Cao, M. Wang, Y. She, A.M.A. El-aty, A. Hac, J. Wang, M. Yan, S. Hong, S. Lao, Y. Wang, Rapid colorimetric determination of the pesticides carbofuran and dichlorvos by exploiting their inhibitory effect on the aggregation of peroxidase-mimicking platinum nanoparticles, *Microchim. Acta.* (2019). <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3485-7>.
- [80] M. Zhao, Y. Dai, M. Zhang, C. Feng, B. Qin, W. Zhang, N. Zhao, Mechanisms of Pb and/or Zn adsorption by different biochars: Biochar characteristics, stability, and binding energies, *Sci. Total Environ.* 717 (2020) 136894. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136894>.
- [81] L. Zhao, X. Cao, W. Zheng, Q. Wang, F. Yang, Endogenous minerals have influences on surface electrochemistry and ion exchange properties of biochar, *Chemosphere*. 136 (2015) 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.053>.
- [82] C. Zhao, J. Ma, Z. Li, H. Xia, H. Liu, Y. Yang, Highly enhanced adsorption performance of tetracycline antibiotics on KOH-activated biochar derived from reed plants, *RSC Adv.* 10 (2020) 5066–5076. <https://doi.org/10.1039/c9ra09208k>.
- [83] S. Jiang, T.A.H. Nguyen, V. Rudolph, H. Yang, D. Zhang, Characterization of hard- and softwood biochars pyrolyzed at high temperature Characterization of hard- and softwood biochars pyrolyzed at high temperature, *Environ. Geochem. Health.* (2017). <https://doi.org/10.1007/s10653-016-9873-6>.
- [84] P. Zheng, T. Liu, J. Zhang, L. Zhang, Y. Liu, J. Huang, S. Guo, Sweet potato-derived carbon nanoparticles as anode for lithium ion battery, *RSC Adv.* 5 (2015) 40737–

40741. <https://doi.org/10.1039/C5RA03482E>.
- [85] A.C. Lua, T. Yang, Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell, *J. Of Colloid Interface Sci.* 274 (2004) 594–601. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.001>.
- [86] G. Felix, D. Oliveira, R. Carlos, D. Andrade, M. Aparecido, G. Trindade, H.M. Carvalho, Thermogravimetric and spectroscopic study (TG–DTA/FT–IR) of activated carbon from the renewable biomass source babassu, *QUIM Nov.* 40 (2017) 284–292. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160191>.
- [87] J. Li, B. Michalkiewicz, J. Min, C. Ma, X. Chen, Selective Preparation of Biomass-Derived Porous Carbon with Controllable Pore Sizes toward Highly Efficient CO<sub>2</sub> Capture Selective preparation of biomass-derived porous carbon with controllable pore sizes toward highly efficient CO<sub>2</sub> capture, *Chem. Eng. J.* 360 (2018) 250–259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.204>.
- [88] M. Lay, A. Rusli, M. Khalil, Z. Ain, A. Hamid, R. Khimi, Converting dead leaf biomass into activated carbon as a potential replacement for carbon black filler in rubber composites, *Compos. Part B.* 201 (2020) 108366. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108366>.
- [89] V. Sudha, S. Murugesan, S. Kumar, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces Hierarchical porous carbon derived from waste amla for the simultaneous electrochemical sensing of multiple biomolecules, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 177 (2019) 529–540. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.01.029>.
- [90] M. Wei, Q. Yu, W. Duan, Z. Zuo, L. Hou, J. Dai, CO<sub>2</sub> Adsorption and Desorption Performance of Waste Ion-Exchange Resin-Based Activated Carbon, *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 2 (2017) 703–711. <https://doi.org/10.1002/ep.12743>.
- [91] H. Huang, J. Tang, K. Gao, R. He, D. Werner, Characterization of KOH modified biochars from different pyrolysis temperatures and enhanced adsorption of antibiotics†, *RSC Adv.* 7 (2017) 14640–14648. <https://doi.org/10.1039/c6ra27881g>.
- [92] X. Wu, Z. Tian, L. Hu, S. Huang, J. Cai, Macroalgae-derived nitrogen-doped hierarchical porous carbons with high performance for H<sub>2</sub> storage and supercapacitors, *RSC Adv.* 7 (2017) 32795–32805. <https://doi.org/10.1039/c7ra05355j>.
- [93] X. Chen, X. Wang, D. Fang, A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials, *Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures.* 0 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1794851>.

- [94] M. Hossain, W. Wu, W. Xu, M. Chowdhury, A. Jhavar, D. Machin, P. Charpentier, High-Surface-Area Mesoporous Activated Carbon from Hemp Bast Fiber Using Hydrothermal Processing, *Carbon Res.* 4 (2018) 38. <https://doi.org/10.3390/c4030038>.
- [95] P. Zhang, S. Zheng, J. Liu, B. Wang, F. Liu, Surface properties of activated sludge-derived biochar determine the facilitating effects on *Geobacter* co-cultures, *Water Res.* 142 (2018) 441–451. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.058>.
- [96] D. Saha, B. Taylor, N. Alexander, D.F. Joyce, G.I. Faux, Y. Lin, V. Shteyn, G. Orkoulas, One-step conversion of agro-wastes to nanoporous carbons: Role in separation of greenhouse gases, *Bioresour. Technol.* 256 (2018) 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.026>.
- [97] M. Waqas, A. Aburizaiza, R. Miandad, M. Rehan, Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies, *J. Clean. Prod.* 188 (2018) 477–488. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.017>.
- [98] V.K. Gupta, A. Mittal, A. Malviya, J. Mittal, Journal of Colloid and Interface Science Adsorption of carmoisine A from wastewater using waste materials — Bottom ash and deoiled soya, *J. Colloid Interface Sci.* 335 (2009) 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.056>.
- [99] M.J. Saad, M.S. Sajab, S. Misran, S. Zakaria, Comparative Adsorption Mechanism of Rice Straw Activated Carbon Activated with NaOH and KOH Comparative Adsorption Mechanism of Rice Straw Activated Carbon Activated with NaOH and KOH, *Sains Malaysiana.* 49 (2020) 2721–2734. <https://doi.org/10.17576/jsm-2020-4911-11>.
- [100] V.O. Njoku, K.Y. Foo, M. Asif, B.H. Hameed, Preparation of activated carbons from rambutan (*Nephelium lappaceum*) peel by microwave-induced KOH activation for acid yellow 17 dye adsorption, *Chem. Eng. J.* 250 (2014) 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.115>.
- [101] S. Basu, G. Ghosh, S. Saha, Adsorption characteristics of phosphoric acid induced activation of bio-carbon: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and batch adsorber design, *Process Saf. Environ. Prot.* 117 (2018) 125–142. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.04.015>.
- [102] R. Abdelbaki, Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Université mentouri-constatine, 2010.
- [103] A.M. Aljeboree, A.N. Alshirifi, A.F. Alkaim, Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon, *Arab. J. Chem.* 10 (2017)

- S3381–S3393. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.020>.
- [104] D. Xu, L. Zhang, Adsorption Behavior of Three-Dimensional Magnetic Hollow Porous Ni-Ferrites Microsphere for Dyes Removal, 2691 (2017). <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1326126>.
- [105] Q. Chen, Q. Zhang, Y. Yang, Q. Wang, Y. He, N. Dong, Case Studies in Thermal Engineering Synergetic effect on methylene blue adsorption to biochar with gentian violet in dyeing and printing wastewater under competitive adsorption mechanism, Case Stud. Therm. Eng. 26 (2021) 101099. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.101099>.
- [106] D. Pathania, S. Sharma, P. Singh, Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast, Arab. J. Chem. 10 (2017) S1445–S1451. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.021>.
- [107] M. Bendjelloul, Conception d'adsorbants a proprietes de surface modulables par des procedes de modifications chimiques pour l'elimination de colorants acides en solution aqueuses, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, 2017.
- [108] B. Meroufel, O. Benali, M. Benyahia, Y. Benmoussa, M.A. Zenasni, Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin: Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies, J. Mater. Environ. Sci. 4 (2013) 482–491. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:51805818>.
- [109] G.Z. Kyzas, A.C. Mitropoulos, Zero - Cost Agricultural Wastes as Sources for Activated Carbons Synthesis : Lead Ions Removal from Wastewaters †, Proceedings. 2 (2018) 13–21. <https://doi.org/10.3390/proceedings2110652>.
- [110] F. Marrakchi, M. Auta, W.A. Khanday, B.H. Hameed, High-surface-area and nitrogen-rich mesoporous carbon material from fishery waste for effective adsorption of methylene blue, Powder Technol. 321 (2017) 428–434. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.08.023>.
- [111] W. Qu, T. Yuan, G. Yin, S. Xu, Q. Zhang, H. Su, Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption, Fuel. 249 (2019) 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.058>.
- [112] C.E. de F. Silva, B.M.V. da Gama, A.H. da S. Gonçalves, J.A. Medeiros, A.K. de S. Abud, Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength, J. King Saud Univ. - Eng. Sci. 32 (2020) 351–359. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2019.04.006>.
- [113] M. Leulescu, A. Rotaru, A. Moanță, G. Iacobescu, I. Pălărie, N. Cioateră, Azorubine : physical , thermal and bioactive properties of the widely employed food ,

pharmaceutical and cosmetic red azo dye material, *J. Therm. Anal. Calorim.* 143 (2021) 3945–3967. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10618-4>.

# **Conclusions générales et perspectives**

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation de la Biomasse végétale pour produire des matériaux nanostructurés. Cette valorisation présente un intérêt majeur à l'échelle économique et industrielle. La production de ces matériaux utilisant des matériaux de faible coût comme les déchets lignocellulosique est vraiment un défi majeur.

Les matériaux nanostructurés à base de carbone sont l'un des matériaux les plus prometteurs dont la structure ou la surface est à l'échelle nanométrique. Notre objectif est d'optimiser les conditions de synthèse et d'étudier son efficacité dans le domaine du traitement des eaux.

La préparation de ces matériaux a été réalisée à partir de l'épluchure de la pomme de terre par une méthode physico-chimique en utilisant l'hydroxyde de potassium comme un agent activant. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à optimiser les facteurs de synthèse afin d'obtenir un matériau nanostructuré de bonne qualité par rapport aux autres travaux de recherches.

Parmi ces paramètres de synthèses nous nous sommes intéressés à l'influence de l'agent activant avec son pourcentage et l'effet de la température. Les différents résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature.

La caractérisation de ces matériaux a été faite par des techniques physico-chimiques avec une activation en deux étapes, permettant de déterminer les propriétés texturales, morphologiques, structurales, et chimiques.

Les résultats montrent que l'agent activant et la température d'activation ont un effet positif sur la synthèse des matériaux nanostructurés. En ce qui concerne la caractérisation texturale, les études ont montré que la surface spécifique augmente en augmentant le rapport Bio/KOH, et varie de 1.29 m<sup>2</sup>/g en l'absence de l'agent activant et à 2394 m<sup>2</sup>/g avec un rapport de 1/4. Les résultats de l'analyse texturales coïncident avec la morphologie de surface et varie en fonction du rapport Bio/KOH. Une nanostructure ou une surface micro-mésoporeuse est liée à une surface spécifique élevée.

Du point de vue chimique, ces matériaux synthétisés sont riches en carbone avec quelques traces inorganiques. Au cours de la synthèse, plusieurs types de groupements sont formés et la surface devient plus réactive et contient beaucoup de sites actifs qui agissent

mieux aux réactions de surface et donnent des résultats encourageants au processus d'adsorption.

De plus, nous avons réalisé une étude sur l'effet de la température sur les propriétés des matériaux synthétisés. Les résultats révèlent que la température d'activation a un effet négatif si elle atteint 800°C en présence d'un rapport élevée Bio/KOH :1/4. Alors, la surface spécifique diminue à moitié par rapport à 600°C. Avec un rapport Bio/KOH :1/1.

Pour ce fait, le matériau adéquat qui présente les meilleures propriétés est utilisé comme un adsorbant pour éliminer deux types de colorants : (cationique : Bleu de méthylène, anionique : azorubine).

Une étude détaillée a été réalisé sur l'élimination de l'azorubine sur un adsorbant choisis qui est le BEPT-1/4.

L'étude de l'effet de masse de l'adsorbant nous a permis de conclure que 25mg suffit à fixer l'adsorbat.

Le phénomène d'adsorption est bien favorisé dans un milieu acide de pH=2.2.

La vitesse d'agitation à un effet positif sur le phénomène d'adsorption.

Pour l'effet de la température, on note qu'une meilleure rétention du colorant est atteinte à 50°C. Ceci indique que le processus d'adsorption est endothermique.

Une très bonne efficacité est montrée par notre matériau nanostructuré pour éliminer le colorant anionique azorubine. Les résultats obtenus correspondent bien au modèle de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale associée à ce modèle est de 293 mg/g avec une faible masse d'adsorbant : 25mg. Ce qui indique la formation d'une monocouche de l'adsorbat.

Nous avons réussi à suivre la cinétique avec l'étude thermodynamique au cours du phénomène d'adsorption :

- ❖ Le modèle de Langmuir est le modèle le plus adapté pour modéliser les paramètres de synthèse avec une capacité d'adsorption maximale de 293 mg/g.
- ❖ L'étude cinétique révèle que le modèle du PSO est le mieux adapté.

- ❖ L'adsorption d'azorubine est spontanée et thermodynamiquement favorable, avec une bonne affinité entre l'interface adsorbat/adsorbant.

On peut dire que nos résultats sont très encourageants, originaux car ils mettent un accent d'une part sur la valorisation des déchets et d'autres part, apportent une solution au problème de pollution de l'environnement.

En continuité à ces travaux, il serait intéressant d'étudier la régénération de l'adsorbant pour avoir leur durée de vie à l'échelle industrielle. De plus il serait souhaitable de tester tous les produits élaborés pour éliminer d'autres polluants tels que les polluants pharmaceutiques. Il serait aussi souhaitable d'utiliser nos produits comme une électrode pour la détection des polluants par voie électrochimique.