



ED 653 - Sciences et Ingénierie (SI)

Eau et Environnement Limoges  
(E2Lim) UR 24133

**Spécialité : Eau, Sol, Environnement**



ED 732 – Sciences, Technologies,  
Ingénierie et Santé (STIS)

Gestion, Traitement et Valorisation  
des Déchets (GTVD)

**Spécialité : Chimie de l'Eau et de  
l'Environnement**

Thèse en cotutelle pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université de Limoges et de l'Université de Lomé**

Présentée et soutenue par  
**Taba To'ora KAGA**

Le 12 décembre 2024

**Etude de l'abattement des charges organiques et minérales des  
eaux chargées de type lixiviats par adsorption sur un composite  
argile – charbon actif**

Thèse dirigée par Geneviève FEUILLADE et Kwamivi Nyonuwasro SEGBEAYA

**JURY :**

**Rapporteurs**

M. Momar NDIAYE, Professeur, LCPOAE, Université Cheikh Anta Diop de Dakar

M. Younes ABOULIATIM, Professeur, LIPE, Université Hassan II de Casablanca

**Examineurs**

Mme. Virginie PALLIER, Maître de Conférences HDR, E2Lim, Université de Limoges

M. Komi Edem KOLEDZI, Professeur, GTVD, Université de Lomé

M. Kwamivi Nyonuwasro SEGBEAYA, Maître de Conférences, LaCOSE, Université de Kara

Mme. Geneviève FEUILLADE, Professeure, E2Lim, Université de Limoges

**Président du jury**

M. Gnon BABA, Professeur, GTVD, Université de Lomé

Je dédie ce travail :

A la mémoire de mon cher père ;

A celle qui m'a éclairci le chemin de la vie, ma très chère mère ;

A ma fiancée Aimée Malaguihèwa pour son infaillible soutien et ses encouragements durant la réalisation de ce travail ;

A mes frères Maoumba et Bahouga ;

A tous mes amis ;

Que ce document soit pour vous un honneur, quel que soit là où vous êtes !!!

*« Le déchet est une erreur de conception ; la nature ne connaît que des cycles de régénération. »*

**Michael Braungart**

## Remerciements

---

Avant tout, je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Dieu pour la santé, la patience, le courage et la détermination qu'il m'a accordés tout au long de mes années d'étude.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'une cotutelle entre l'Université de Limoges (France) et l'Université de Lomé (Togo). Les travaux ont été réalisés au sein du Laboratoire Eau et Environnement de l'Université de Limoges (E2Lim), du Laboratoire de Chimie Organique Sciences de l'Environnement (LaCOSE) de l'Université de Kara et du Laboratoire Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD) de l'Université de Lomé. Je tiens donc à remercier les Directeurs de ces laboratoires respectifs : Professeur Gilles GUIBAUD, Docteur Kwamivi N. SEGBEAYA (Maitre de Conférences) et Professeur Gado TCHANGBEDJI qui ont facilité les travaux au sein de leurs laboratoires.

Cette thèse a été financée par le Gouvernement Français à travers le Service de Coopération et d'Action Culturelle (SCAC) de l'ambassade de France au Togo et le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique au Togo à travers la Direction des Bourses et Stages (DBS). Un sincère merci à tout le personnel du SCAC et de la DBS à Lomé.

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances au Professeure Geneviève FEUILLADE, ma Directrice de thèse à l'Université de Limoges. Pour moi, vous avez été une directrice exceptionnelle. Vous m'avez accueilli à Limoges, pas comme un étudiant, mais comme un fils. Vous avez su me mettre à l'aise en m'offrant un environnement de vie et de travail agréable et stimulant. Vos compétences scientifiques, vos encouragements et votre rigueur m'ont permis de mener à bien ce travail. Votre influence positive m'a été très bénéfique. Je vous serai toujours reconnaissant.

A vous, Kwamivi N. SEGBEAYA (Maitre de Conférences), mon Directeur de thèse à l'Université de Lomé, je vous adresse mes sincères remerciements pour les facilités administratives, votre encadrement exceptionnel, votre suivi et les multiples conseils et orientations tout au long de ce travail. J'ai appris énormément à travers vos remarques aussi bénéfiques que pertinentes, vos compétences et votre expérience pour accomplir cette thèse.

A vous, Virginie PALLIER (Maitre de conférences HDR), je me réjouis de l'occasion qui m'est offerte pour vous exprimer toute ma gratitude pour votre intérêt et votre disponibilité permanente surtout pour les analyses de laboratoire au COT-mètre. Un grand merci pour tout l'investissement pour la bonne marche de ce travail. J'ai apprécié grandement la qualité de nos relations.

Je remercie chaleureusement les membres du jury, le Professeur Gnon BABA, le Professeur Komi Edem KOLEDZI et Docteure Virginie PALLIER (Maitre de Conférences HDR) qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail ; les Professeurs Younes ABOULIATIM et Momar NDIAYE pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je vous remercie pour votre lecture attentive de ce manuscrit et vos remarques constructives.

La majeure partie du travail expérimental a été réalisé au sein des locaux de l'ENSIL-ENSCI et à la FST du campus la Borie de l'Université de Limoges. Un sincère merci à vous chercheurs, enseignants, personnel administratif et technique qui m'avez conseillé, soutenu et aidé dans toutes mes démarches. Un merci particulier à Christophe LE NINIVEN (Ingénieur) pour les heures passées pour l'initiation à l'utilisation du diffractomètre à rayons X, du microscope électronique à balayage ; à Séverine BARCINA (Assistante Ingénieur) pour toutes les analyses au spectroscope infrarouge, à la mesure des surfaces spécifiques et aux

analyses thermogravimétriques ; à Patrice FONDANECHÉ (Ingénieur) pour les analyses élémentaires et le dosage des cations métalliques. A vous, Youssef EL HAFIANE (Maitre de conférences HDR), Directeur adjoint de l'ENSIL-ENSCI, recevez mes remerciements pour la confiance et les différentes facilités d'accès et de travail dans les locaux de l'IRCER. A vous Karine CLERIES (Assistante Ingénieur), Lourdès FERREIRA (Assistante gestionnaire), Sabrina BRUGIER (Assistante de gestion administrative), Professeure Véronique DELUCHAT (Directrice adjointe de l'école doctorale Science et Ingénierie), Robin GUIBAL (Maitre de conférences) merci pour l'accueil, les orientations et les facilités techniques et administratives qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Merci à vous Laura PORTAL (Technicienne de recherche et formation), Corinne MAFTAH (Assistante Ingénieur), David CHAISEMARTIN (Ingénieur d'étude) pour vos accompagnements le long de cette thèse.

Merci à vous Professeur Christophe DAGOT, Professeur Emérite Guy MATEJKA pour ces moments de partages et d'échanges. Ce fut un immense honneur pour moi de vous revoir durant mes séjours à Limoges pendant lesquels vous m'avez non seulement conseillé, mais aussi pour le partage de certains souvenirs de vos séjours au Togo.

J'adresse mes remerciements à tout le personnel du laboratoire GTVD pour leur franche participation à la réalisation de ce travail. Merci aux Professeurs Gnon BABA et Ibrahim TCHAKALA pour leurs divers conseils et directives pour la réalisation de ce travail.

Un merci très amical à tous mes collègues thésards du laboratoire E2Lim (Edgar GODET, Océane SCHWING, Ibrahim EL ABBADI) et à ceux du laboratoire LaCOSE (Kossi Jorge KOMLAN, Séraphin N'TSULE, Kodzovi YAKAOU). Un merci sincère au Docteur Ogouvidé AKPAKI (Maitre de conférences). Aux Docteurs Batcha OUADJA, Nitale KROU, Agbessi Koffi SODOMON, Xossou DANSOU, Moudassirou SEDOU, Pyabalo KODOM, Bouwédéo TOÏ-BISSANG, grand merci.

A vous maman Marie – Stella, Paternelle, Aimée, Amina, Claire, Lomba, Boka, je vous adresse vivement mes remerciements pour tout le soutien que vous m'avez apporté au cours de la préparation de mes voyages. Vous êtes plus qu'une famille pour moi.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance et mon affection à ma famille, mes amis ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont soutenu durant ces années de labeur.

## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



## Table des matières

|                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introduction .....                                                                                                                   | 20 |
| Chapitre I. Etude bibliographique .....                                                                                              | 22 |
| I.1. Les déchets agroalimentaires et le lixiviat de déchets ménagers et assimilés dans le<br>contexte de l'économie circulaire ..... | 22 |
| I.1.1. Généralités sur le lixiviat de déchets ménagers et assimilés .....                                                            | 22 |
| I.1.1.1. Définition et origine .....                                                                                                 | 22 |
| I.1.1.2. Composition et classification des lixiviats .....                                                                           | 22 |
| I.1.1.3. Procédés de traitement de la matière organique des lixiviats .....                                                          | 25 |
| I.1.1.3.1. Procédés biologiques .....                                                                                                | 26 |
| I.1.1.3.2. Procédés physico-chimiques .....                                                                                          | 26 |
| I.1.1.3.3. Procédés membranaires.....                                                                                                | 26 |
| I.1.2. Lixiviats des centres d'enfouissement technique ; cas du Togo .....                                                           | 30 |
| I.1.3. Valorisation des ressources locales ; économie circulaire .....                                                               | 30 |
| I.1.3.1. Déchets agroalimentaires et économie circulaire .....                                                                       | 30 |
| I.1.3.2. Valorisation des déchets agroalimentaires .....                                                                             | 32 |
| I.1.3.2.1. Valorisation matière des déchets agroalimentaires.....                                                                    | 32 |
| I.1.3.2.2. Valorisation énergétique des déchets agroalimentaires .....                                                               | 32 |
| I.1.3.3. Valorisation des avocats et de leurs noyaux .....                                                                           | 33 |
| I.1.3.4. Argiles et minéraux argileux.....                                                                                           | 34 |
| I.1.3.4.1. Généralités sur les argiles .....                                                                                         | 34 |
| I.1.3.4.2. Structure des minéraux argileux .....                                                                                     | 34 |
| I.1.3.4.3. Classification des minéraux argileux.....                                                                                 | 35 |
| I.1.3.4.4. Utilisations des argiles.....                                                                                             | 37 |
| I.2. Adsorption, matériaux adsorbants et outils de caractérisation.....                                                              | 37 |
| I.2.1. Généralités sur l'adsorption .....                                                                                            | 37 |
| I.2.1.1. Définition.....                                                                                                             | 37 |
| I.2.1.2. Types d'adsorption.....                                                                                                     | 37 |
| I.2.1.2.1. Adsorption physique ou physisorption .....                                                                                | 37 |
| I.2.1.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption .....                                                                                | 37 |
| I.2.1.3. Mécanisme d'adsorption .....                                                                                                | 38 |
| I.2.1.4. Cinétique d'adsorption .....                                                                                                | 39 |
| I.2.1.4.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....                                                                             | 39 |
| I.2.1.4.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre .....                                                                             | 39 |
| I.2.1.4.3. Modèle de la diffusion intra particulaire.....                                                                            | 40 |
| I.2.1.5. Isothermes d'adsorption.....                                                                                                | 40 |
| I.2.1.5.1. Classification des isothermes d'adsorption .....                                                                          | 40 |
| I.2.1.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption .....                                                                            | 41 |
| I.2.1.5.2.1. Isotherme de Langmuir .....                                                                                             | 42 |
| I.2.1.5.2.2. Isotherme de Freundlich.....                                                                                            | 42 |
| I.2.1.6. Etude thermodynamique de l'adsorption .....                                                                                 | 43 |
| I.2.2. Matériaux adsorbants pour l'élimination des polluants en solution aqueuse .....                                               | 43 |
| I.2.3. Principaux adsorbants .....                                                                                                   | 44 |
| I.2.3.1. Alumine activée.....                                                                                                        | 44 |
| I.2.3.2. Gel de silice .....                                                                                                         | 44 |
| I.2.3.3. Zéolithes .....                                                                                                             | 45 |
| I.2.3.4. Argiles.....                                                                                                                | 45 |

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.2.3.5. Charbons actifs .....                                                           | 45 |
| I.2.3.5.1. Etape de carbonisation .....                                                  | 45 |
| I.2.3.5.2. Etape d'activation .....                                                      | 46 |
| I.2.3.5.2.1. Activation physique .....                                                   | 46 |
| I.2.3.5.2.2. Activation chimique .....                                                   | 46 |
| I.2.3.5.3. Différentes formes de charbons actifs.....                                    | 48 |
| I.2.4. Matériaux composites et traitement des eaux.....                                  | 49 |
| I.2.4.1. Mise en forme des matériaux composites par granulation.....                     | 49 |
| I.2.4.1.1. Granulation par voie sèche .....                                              | 50 |
| I.2.4.1.2. Granulation par voie humide.....                                              | 50 |
| I.2.4.2. Adsorption des polluants sur les matériaux composites .....                     | 50 |
| I.2.4.3. Encapsulation des matériaux adsorbants.....                                     | 51 |
| I.2.4.4. Mise en forme des matériaux adsorbants par consolidation thermique .....        | 52 |
| I.2.4.5. Mise en forme pour des applications membranaires .....                          | 53 |
| I.2.4.6. Propriétés de quelques liants utilisés dans la formulation des composites ..... | 53 |
| I.2.4.6.1. Alcool polyvinylique (PVA).....                                               | 53 |
| I.2.4.6.2. Carbonate de calcium.....                                                     | 54 |
| I.2.4.6.3. Amidon .....                                                                  | 54 |
| I.2.4.6.4. Ethylcellulose .....                                                          | 55 |
| I.2.4.6.5. Psyllium .....                                                                | 55 |
| I.2.5. Outils de caractérisation des adsorbants .....                                    | 56 |
| I.2.5.1. Caractérisation chimique.....                                                   | 56 |
| I.2.5.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....                               | 56 |
| I.2.5.1.2. Analyse par fluorescence X (FX) .....                                         | 57 |
| I.2.5.1.3. Etude de l'analyse élémentaire CHONS .....                                    | 57 |
| I.2.5.1.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) .....   | 57 |
| I.2.5.1.5. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/TD) .....            | 57 |
| I.2.5.1.6. Etude du potentiel zêta par zétamétrie .....                                  | 58 |
| I.2.5.1.7. Etude des quantités de groupements fonctionnels de surface .....              | 58 |
| I.2.5.1.8. pH au point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ).....                               | 58 |
| I.2.5.1.9. Indice d'iode et indice de bleu de méthylène .....                            | 59 |
| I.2.5.1.10. Capacité d'échange cationique.....                                           | 59 |
| I.2.5.2. Caractérisation physique et texturale .....                                     | 60 |
| I.2.5.2.1. Etude de la surface spécifique par la méthode du BET.....                     | 60 |
| I.2.5.2.2. Etude de la structure poreuse.....                                            | 61 |
| I.2.5.2.3. Etude de la microscopie électronique à balayage (MEB) .....                   | 61 |
| I.2.5.2.4. Densité des adsorbants .....                                                  | 62 |
| I.3. Mise en œuvre de l'adsorption .....                                                 | 62 |
| I.3.1. Lit filtrant en installation de traitement des eaux .....                         | 62 |
| I.3.2. Etude de l'adsorption en laboratoire : réacteur agité.....                        | 63 |
| I.3.3. Colonnes d'adsorption.....                                                        | 63 |
| Chapitre II. Approche méthodologique .....                                               | 65 |
| II.1. Méthodes de caractérisation des matériaux .....                                    | 67 |
| II.1.1. Echantillonnage des sols argileux.....                                           | 69 |
| II.1.2. Détermination du pH au point de charge zéro ( $pH_{PCZ}$ ) .....                 | 70 |
| II.1.3. Analyse par diffraction des rayons X .....                                       | 70 |
| II.1.4. Analyse par spectrométrie de fluorescence X.....                                 | 70 |
| II.1.5. Analyse élémentaire CHNS/O .....                                                 | 71 |

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1.6. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) .....                        | 71 |
| II.1.7. Détermination des fonctions chimiques de surface (dosage de Boehm) .....                           | 71 |
| II.1.8. Etude du potentiel zêta par zétamétrie .....                                                       | 72 |
| II.1.9. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) .....                                      | 72 |
| II.1.10. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/TD) .....                                | 72 |
| II.1.11. Détermination de la structure poreuse par la méthode BET .....                                    | 72 |
| II.1.12. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....                                       | 73 |
| II.1.13. Détermination de la densité absolue des matériaux .....                                           | 73 |
| II.1.14. Détermination de l'indice d'iode .....                                                            | 73 |
| II.1.15. Détermination de l'indice de bleu de méthylène .....                                              | 73 |
| II.2. Mise en forme des matériaux .....                                                                    | 74 |
| II.2.1. Synthèse des charbons actifs .....                                                                 | 75 |
| II.2.1.1. Activation chimique à l'acide orthophosphorique .....                                            | 75 |
| II.2.1.2. Carbonisation .....                                                                              | 75 |
| II.2.1.3. Méthodologie de l'optimisation de la synthèse des charbons actifs .....                          | 75 |
| II.2.2. Synthèse des composites argile-charbon actif .....                                                 | 77 |
| II.2.2.1. Préparation des liants .....                                                                     | 78 |
| II.2.2.2. Mise en forme des composites .....                                                               | 79 |
| II.2.2.2.1. Mise en forme par mélange de poudre .....                                                      | 79 |
| II.2.2.2.2. Mise en forme par granulation voie humide .....                                                | 80 |
| II.3. Réactivité des matériaux face aux polluants en solution aqueuse .....                                | 82 |
| II.3.1. Choix des effluents pour les tests d'adsorption .....                                              | 82 |
| II.3.1.1. Solutions synthétiques de phénol et d'acide salicylique .....                                    | 82 |
| II.3.1.2. Dosage des effluents par spectroscopie UV - visible .....                                        | 82 |
| II.3.1.3. Effluents réels : lixiviats d'ordures ménagères .....                                            | 83 |
| II.3.2. Dispositifs expérimentaux .....                                                                    | 84 |
| II.3.2.1. Mise en œuvre des tests d'adsorption en mode batch .....                                         | 85 |
| II.3.2.1.1. Etude de la cinétique d'adsorption .....                                                       | 85 |
| II.3.2.1.2. Etude des isothermes d'adsorption .....                                                        | 85 |
| II.3.2.1.3. Etude de l'influence de la masse d'adsorbant .....                                             | 85 |
| II.3.2.1.4. Etude de l'influence du pH de l'adsorbat .....                                                 | 86 |
| II.3.2.1.5. Etude de l'influence de la température de l'adsorbat .....                                     | 86 |
| II.3.2.1.6. Suivi de la turbidité, du pH, de la conductivité et de l'absorbance UV 254 des lixiviats ..... | 86 |
| II.3.2.1.7. Suivi de l'évolution de la demande chimique en oxygène des lixiviats ....                      | 86 |
| II.3.2.1.8. Suivi de l'évolution du carbone organique total des lixiviats .....                            | 88 |
| II.3.2.1.9. Suivi de l'évolution des concentrations des éléments métalliques .....                         | 88 |
| II.3.2.2. Mise en œuvre des tests d'adsorption en colonne .....                                            | 88 |
| II.3.2.2.1. Montage expérimental .....                                                                     | 88 |
| II.3.2.2.2. Détermination des capacités d'adsorption .....                                                 | 89 |
| Chapitre III. Résultats et discussion .....                                                                | 90 |
| III.1. Etude de la prédisposition des matériaux à l'adsorption .....                                       | 90 |
| III.1.1. Prédisposition des argiles à l'adsorption .....                                                   | 90 |
| III.1.1.1. Analyse à partir des paramètres globaux .....                                                   | 90 |
| III.1.1.2. Analyse à partir des paramètres spécifiques .....                                               | 92 |
| III.1.2. Prédisposition des charbons actifs à l'adsorption .....                                           | 98 |
| III.1.2.1. Analyse à partir des caractéristiques de la biomasse : grains d'avocats .....                   | 98 |
| III.1.2.2. Effets des conditions de synthèse .....                                                         | 98 |

|                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.1.2.2.1. Température de carbonisation et temps de séjour .....                                                             | 98  |
| III.1.2.2.2. Influence de la concentration de l'agent activant : $H_3PO_4$ .....                                               | 99  |
| III.1.2.3. Analyse à partir des fonctions de surface et du pH au point de charge nulle .....                                   | 100 |
| III.1.2.4. Analyse à partir des paramètres spécifiques .....                                                                   | 102 |
| III.1.2.4.1. Utilisation des spectres infrarouge et de l'analyse élémentaire .....                                             | 102 |
| III.1.2.4.2. Utilisation des surfaces spécifiques et des images au microscope électronique.....                                | 105 |
| III.1.2.4.3. Utilisation des réponses à la diffractions aux rayons X .....                                                     | 106 |
| III.1.2.4.4. Réponses aux tests thermogravimétriques / thermodifférentiels .....                                               | 107 |
| III.1.3. Prédiposition des composites argile – charbon actif à l'adsorption.....                                               | 109 |
| III.1.3.1. Composites de mise en forme par mélange de poudres .....                                                            | 109 |
| III.1.3.1.1. Utilisation des spectres infrarouge .....                                                                         | 109 |
| III.1.3.1.2. Utilisation des surfaces spécifiques (MEB et BET) .....                                                           | 110 |
| III.1.3.1.3. Réponses aux tests thermogravimétriques / thermodifférentiels .....                                               | 111 |
| III.1.3.2. Composites de mise en forme par granulation voie humide .....                                                       | 113 |
| III.1.3.2.1. Utilisation des surfaces spécifiques (MEB et BET) .....                                                           | 113 |
| III.1.3.2.2. Utilisation des réponses à la DRX.....                                                                            | 114 |
| III.1.3.2.3. Réponses aux tests thermogravimétriques / thermodifférentiels .....                                               | 115 |
| III.2. Analyse de la réactivité des matériaux .....                                                                            | 117 |
| III.2.1. Réactivité des argiles face à une eau usée synthétique .....                                                          | 117 |
| III.2.1.1. Effet de la dose d'argile sur l'adsorption du phénol .....                                                          | 118 |
| III.2.1.2. Effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol .....                                                          | 118 |
| III.2.1.3. Cinétique d'adsorption du phénol sur les argiles .....                                                              | 119 |
| III.2.1.4. Isothermes d'adsorption du phénol sur les argiles.....                                                              | 121 |
| III.2.2. Réactivité du charbon actif face à une eau usée synthétique .....                                                     | 123 |
| III.2.2.1. Influence de la masse de charbon actif sur l'élimination du phénol .....                                            | 123 |
| III.2.2.2. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol par le charbon actif.....                         | 124 |
| III.2.2.3. Influence du pH initial sur l'adsorption du phénol par le charbon .....                                             | 124 |
| III.2.2.4. Cinétique de l'adsorption du phénol par le charbon actif .....                                                      | 125 |
| III.2.2.5. Isotherme de l'adsorption du phénol sur le charbon actif.....                                                       | 128 |
| III.2.3. Réactivité des argiles et du charbon actif face à aux lixiviats.....                                                  | 129 |
| III.2.3.1. Effet de la dose d'adsorbant sur l'abattement de la DCO des lixiviats .....                                         | 130 |
| III.2.3.2. Effet du temps de contact sur l'abattement de la DCO des lixiviats .....                                            | 131 |
| III.2.3.3. Cinétique d'abattement de la DCO des lixiviats.....                                                                 | 132 |
| III.2.3.4. Isothermes de l'abattement de la DCO des lixiviats.....                                                             | 135 |
| III.2.4. Réactivité des grains composites : tests de tenue mécanique et capacité de rétention de micropolluant organique ..... | 137 |
| III.2.4.1. Evolution du pH et de la conductivité .....                                                                         | 138 |
| III.2.4.2. Evolution de la turbidité et du taux d'élimination de l'acide salicylique.....                                      | 138 |
| III.2.4.3. Optimisation de la masse de psyllium .....                                                                          | 141 |
| III.3. Etude du comportement des composites en colonne .....                                                                   | 142 |
| III.3.1. Analyse des données de la colonne à lit fixe .....                                                                    | 143 |
| III.3.2. Analyse de la courbe de percée de l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes composites CAKP3 .....           | 144 |
| III.3.3. Modélisation de la courbe de percée .....                                                                             | 146 |
| III.3.3.1. Modèle de Thomas .....                                                                                              | 146 |

|                                           |     |
|-------------------------------------------|-----|
| III.3.3.2. Modèle de Yoon et Nelson ..... | 146 |
| Conclusion .....                          | 149 |
| Références bibliographiques .....         | 152 |
| Productions scientifiques.....            | 176 |
| Serment d'intégrité scientifique.....     | 189 |

## Liste des sigles, acronymes et symboles

---

|                   |                                                                                                              |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\mu$ CAG         | Charbon actif en micrograin                                                                                  |
| 3R                | Réduire – réemployer – réutiliser                                                                            |
| AD                | Argile de Dapaong                                                                                            |
| AFNOR             | Association Française de Normalisation                                                                       |
| AGV               | Acides gras volatils                                                                                         |
| AK                | Argile de Kara                                                                                               |
| AS                | Argile de Sokodé                                                                                             |
| ATG/TD            | Analyse thermogravimétrique thermodifférentielle                                                             |
| BET               | Brunauer-Emmet-Teller                                                                                        |
| BOAD              | Banque Ouest Africaine de Développement                                                                      |
| C                 | Epaisseur de la couche limite                                                                                |
| CA                | Charbon actif                                                                                                |
| CAG               | Charbon actif en grain                                                                                       |
| CAKP              | Composite argile-charbon actif                                                                               |
| CAKx              | Composite d'argile de Kara, de charbon actif optimal et de liant x                                           |
| CAP               | Charbon actif en poudre                                                                                      |
| CAT               | Charbon actif en tissu                                                                                       |
| $CA_T-\Delta t-x$ | Charbon actif préparé par imprégnation à x% d'acide phosphorique, carbonisé à T °C pendant $\Delta t$ heures |
| Ce                | Concentration de l'adsorbat à l'équilibre                                                                    |
| CEC               | Capacité d'Echange Cationique                                                                                |
| Co                | Concentration initiale                                                                                       |
| COT               | Carbone Organique Total                                                                                      |
| COV               | Composés Organiques Volatils                                                                                 |
| DBO <sub>5</sub>  | Demande Biologique en Oxygène 5 jours                                                                        |
| DBS               | Direction des Bourses et Stages                                                                              |
| DCO               | Demande Chimique en Oxygène                                                                                  |
| DRX               | Diffraction des rayons X                                                                                     |
| E2Lim             | Laboratoire Eau et Environnement Limoges                                                                     |
| EDX               | Energy Dispersive X-ray                                                                                      |
| ENSIL-ENSCI       | Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges – Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle    |
| ETM               | Eléments Traces Métalliques                                                                                  |
| FRX               | Spectrométrie de fluorescence X                                                                              |
| FTIR              | Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier                                                            |

|                   |                                                                     |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------|
| GTVD              | Laboratoire Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets         |
| HAP               | Hydrocarbures aromatiques polycycliques                             |
| IUPAC             | International Union of Pure and Applied Chemistry                   |
| $k_1$             | Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre     |
| $K_F$             | Constante de Freundlich                                             |
| LaCOSE            | Laboratoire de Chimie Organique Sciences de l'Environnement         |
| MBR               | Membrane Biological Reactor                                         |
| MEB               | Microscopie Electronique à Balayage                                 |
| MF                | Microfiltration                                                     |
| MP-AES            | Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy                       |
| MVS               | Matières Volatiles en Suspension                                    |
| n                 | Intensité de l'adsorption                                           |
| NaCl              | Chlorure de sodium                                                  |
| NAKx              | Composite d'argile de Kara, de grains d'avocat activé et de liant x |
| NaOH              | Hydroxyde de sodium                                                 |
| NF                | Nanofiltration                                                      |
| PAF               | Perte au feu                                                        |
| PCB               | Polychlorobiphényles                                                |
| PE                | Polyéthylène                                                        |
| PED               | Pays en développement                                               |
| pH <sub>f</sub>   | pH final                                                            |
| pH <sub>i</sub>   | pH initial                                                          |
| pH <sub>PCN</sub> | pH au point de charge nulle                                         |
| POPs              | Polluants Organiques Persistants                                    |
| PP                | Polypropylène                                                       |
| PS                | Polystyrène                                                         |
| PVA               | Alcool polyvinylique                                                |
| q <sub>e</sub>    | Quantité adsorbée à l'équilibre                                     |
| q <sub>t</sub>    | Quantité adsorbée à l'instant t                                     |
| RO                | Osmose inverse                                                      |
| S <sub>BET</sub>  | Surface spécifique par méthode Brunauer-Emmet-Teller                |
| SBR               | Sequencing Batch Reactor                                            |
| SCAC              | Service de Coopération et d'Action Culturelle                       |
| SUVA              | Specific Ultra-Violet Absorbance                                    |
| THM               | Trihalométhanes                                                     |
| tp                | Temps de percée                                                     |
| U <sub>e</sub>    | Mobilité électrophorétique                                          |

|            |                                                        |
|------------|--------------------------------------------------------|
| UF         | Ultrafiltration                                        |
| US EPA     | Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis |
| UV         | Ultra-violet                                           |
| $\Delta G$ | Enthalpie libre                                        |
| $\Delta H$ | Chaleur d'adsorption                                   |
| $\Delta S$ | Entropie                                               |
| Z          | Potentiel électrocinétique zêta                        |
| $k_d$      | Constante de diffusion intra particule                 |

## Table des illustrations

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1 : Mécanisme de production de lixiviats .....                                                             | 22 |
| Figure 2 : L'économie circulaire.....                                                                             | 31 |
| Figure 3 : Représentation des couches tétraédriques et octaédriques.....                                          | 34 |
| Figure 4 : (a) Modèle schématique et (b) composition chimique de la couche kaolinite .....                        | 35 |
| Figure 5 : (a) Modèle schématique et (b) composition chimique de la smectite .....                                | 36 |
| Figure 6 : (a) Modèle schématique et (b) composition chimique de l'illite .....                                   | 36 |
| Figure 7 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à la surface solide/liquide ..... | 38 |
| Figure 8 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .....                | 38 |
| Figure 9 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption .....                                                 | 41 |
| Figure 10 : Différents types d'adsorbants pour l'élimination de polluants en solution aqueuse .....               | 44 |
| Figure 11 : Représentation schématique de la structure de l'amylose (a) et de l'amylopectine (b) .....            | 54 |
| Figure 12 : Représentation chimique de l'éthylcellulose .....                                                     | 55 |
| Figure 13 : Structure chimique de l'arabinose (a) et du xylose (b) .....                                          | 55 |
| Figure 14 : Principe de l'analyse par la DRX .....                                                                | 56 |
| Figure 15 : Epuisement pendant l'adsorption en lit fixe.....                                                      | 64 |
| Figure 16 : Démarche expérimentale globale de l'étude .....                                                       | 66 |
| Figure 17 : Cartographie des sites d'échantillonnage des sols argileux .....                                      | 69 |
| Figure 18 : Démarche expérimentale de mise en forme des matériaux .....                                           | 74 |
| Figure 19 : Diagramme d'opérations des procédés pour la synthèse des charbons actifs ....                         | 77 |
| Figure 20 : Démarche expérimentale de mise en forme des matériaux composites .....                                | 77 |
| Figure 21 : Préparation du gel de psyllium dans le broyeur planétaire Pulverisette 5 FRITSCH .....                | 79 |
| Figure 22 : Assiette granulatrice de l'atelier CERAM .....                                                        | 80 |
| Figure 23 : Mélangeur KENWOOD.....                                                                                | 81 |
| Figure 24 : Démarche de mise en œuvre des tests d'adsorption en mode batch.....                                   | 85 |
| Figure 25 : Four thermostat LANGE LT200 (a) et spectrophotomètre LANGE DR3900 (b) ..                              | 87 |
| Figure 26 : Configuration de la mise en œuvre du procédé d'adsorption en colonne.....                             | 89 |
| Figure 27 : Variations du potentiel zêta des argiles en fonction du pH de la suspension. ....                     | 91 |
| Figure 28 : Images MEB des argiles AD (a), AK (b) et AS (c) .....                                                 | 93 |
| Figure 29 : Diagrammes de diffraction des rayons X des argiles AD (a), AK (b) et AS (c) ....                      | 94 |

|                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 30 : Spectres IR des argiles AD, AK et AS .....                                                                                                                                                                | 95  |
| Figure 31 : Courbes d'analyse thermogravimétriques/thermodifférentielle des argiles AD (a), AK (b) et AS (c) .....                                                                                                    | 97  |
| Figure 32 : Cercles de corrélations entre les variables et les facteurs .....                                                                                                                                         | 100 |
| Figure 33 : Composition élémentaire minéralogique des charbons actifs synthétisés comparé au noyau d'avocat non activé .....                                                                                          | 102 |
| Figure 34 : Spectres IR pour quelques charbons actifs comparé au noyau d'avocat non activé .....                                                                                                                      | 102 |
| Figure 35 : Spectres IR de charbons actifs carbonisés à différentes températures.....                                                                                                                                 | 104 |
| Figure 36 : Images MEB des charbons actifs carbonisés à différentes températures CA <sub>400</sub> -2-65 (a), CA <sub>500</sub> -2-65 (b), CA <sub>600</sub> -2-65 (c), CA <sub>700</sub> -2-65 (d) .....             | 104 |
| Figure 37 : Images MEB du charbon actif CA <sub>500</sub> -2-65 (b) et du noyau d'avocat non activé (a) .....                                                                                                         | 105 |
| Figure 38 : Diffractogramme du charbon actif CA <sub>500</sub> -2-65 (b) comparé au noyau d'avocat non activé (a) .....                                                                                               | 107 |
| Figure 39 : Courbes d'analyse thermogravimétriques/thermodifférentielle des charbons actifs CA <sub>400</sub> -2-65 (a), CA <sub>400</sub> -3-50 (b), CA <sub>500</sub> -2-50 (c) et CA <sub>500</sub> -2-65 (d)..... | 108 |
| Figure 40 : Photographie illustrant les billes composites sèches mises en forme par mélange de poudres. ....                                                                                                          | 109 |
| Figure 41 : Spectres IR des composites mis en forme par mélange de poudres.....                                                                                                                                       | 109 |
| Figure 42 : Images MEB de la surface des composites mis en forme par mélange de poudres CAK (a), CAK450 (b), CAKp450 (c), CAKp850 (d) et CAKpCa450 (e).....                                                           | 110 |
| Figure 43 : Courbes d'analyse thermogravimétriques/thermodifférentielle des composites CAK (a), CAK450 (b), CAKp450 (c), CAKp850 (d) et CAKpCa450 (e).....                                                            | 111 |
| Figure 44 : Photographie illustrant les grains de charbon actif (a) et les billes composites sèches mises en forme par mélange granulation (b) et (c) .....                                                           | 113 |
| Figure 45 : Images MEB de l'argile AK chauffée AKC (a), du charbon actif en grain CAG (b), et du composite argile-charbon actif CAKP (c) .....                                                                        | 114 |
| Figure 46 : Diffractogramme de l'argile AK chauffée AKC (a) et du composite argile-charbon actif CAKP (b). ....                                                                                                       | 115 |
| Figure 47 : Thermogrammes ATD/TG du charbon actif en grain CAG (a), de l'argile AK chauffée AKC (b) et du composite argile-charbon actif CAKP (c) .....                                                               | 116 |
| Figure 48 : Evolution de la capacité d'adsorption du phénol en fonction de la dose d'argile .....                                                                                                                     | 118 |
| Figure 49 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur les argiles .....                                                                                                                                 | 120 |
| Figure 50 : Isothermes d'adsorption du phénol sur les argiles .....                                                                                                                                                   | 121 |
| Figure 51 : Isothermes linéaires de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur les argiles...                                                                                                                           | 121 |
| Figure 52 : Isothermes linéaires de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur les argiles.                                                                                                                           | 122 |
| Figure 53 : Effet du chauffage des argiles sur l'adsorption de l'acide salicylique .....                                                                                                                              | 123 |

|                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figure 54 : Evolution de la capacité d'adsorption du phénol en fonction de la dose de charbon actif .....                                          | 123 |
| Figure 55 : Evolution de la capacité d'adsorption du phénol en fonction de la concentration initiale du phénol .....                               | 124 |
| Figure 56 : Evolution de la capacité d'adsorption du phénol en fonction du pH de la solution .....                                                 | 125 |
| Figure 57 : Modélisation linéaire de la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif .....                                                | 127 |
| Figure 58 : Isotherme d'adsorption de phénol par le charbon actif.....                                                                             | 128 |
| Figure 59 : Modélisation des isothermes d'adsorption de phénol.....                                                                                | 128 |
| Figure 60 : Evolution du taux d'abattement de la DCO des lixiviats Evolis 23 (a) et Alvéol 87 (b) en fonction de la dose d'adsorbant.....          | 131 |
| Figure 61 : Cinétique d'abattement de la DCO du lixiviat Evolis 23 .....                                                                           | 133 |
| Figure 62 : Cinétique d'abattement de la DCO du lixiviat Alvéol 87 .....                                                                           | 134 |
| Figure 63 : Isothermes d'adsorption de la DCO des lixiviats Evolis 23 (a) et Alvéol 87 (b)..                                                       | 135 |
| Figure 64 : Isothermes linéaires de Langmuir (a), (b) et Freundlich (c), (d) pour l'abattement de la DCO des lixiviat Evolis 23 et Alvéol 87 ..... | 136 |
| Figure 65 : Evolution du pH et de la conductivité lors de l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes composites .....                      | 139 |
| Figure 66 : Evolution de la turbidité et du taux d'élimination de l'acide salicylique sur les billes composites.....                               | 140 |
| Figure 67 : Effets de la dose de psyllium sur les paramètres d'adsorption de l'acide salicylique .....                                             | 141 |
| Figure 68 : Représentation de la courbe de percée de concentration 10 mg.L <sup>-1</sup> d'acide salicylique sur les grains composites CAKP3 ..... | 145 |
| Figure 69 : Représentation de la régression linéaire des modèles de Thomas (a) et Yoon - Nelson (b).....                                           | 147 |

## Table des tableaux

|                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau I : Composition des lixiviats d'ordures ménagères .....                                                                               | 23 |
| Tableau II : Classification des lixiviats selon l'âge.....                                                                                    | 24 |
| Tableau III : Abattement de quelques polluants contenus dans les lixiviats par divers procédés de traitement .....                            | 25 |
| Tableau IV : Procédés classiques de traitement de la pollution organique et minérale des lixiviats .....                                      | 27 |
| Tableau V : Quelques combinaisons de procédés pour le traitement des lixiviats .....                                                          | 29 |
| Tableau VI : Exemples d'activation des charbons actifs .....                                                                                  | 48 |
| Tableau VII : Classification des formes des charbons actifs .....                                                                             | 49 |
| Tableau VIII : Capacité d'échange cationique de quelques types d'argiles .....                                                                | 59 |
| Tableau IX : Principaux adsorbants industriels .....                                                                                          | 60 |
| Tableau X : Valeurs de la surface spécifique de quelques familles de minéraux argileux .....                                                  | 61 |
| Tableau XI : Exemples de mise en œuvre d'adsorption de polluants en réacteur agité .....                                                      | 63 |
| Tableau XII : Principales techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des matériaux .....                                        | 68 |
| Tableau XIII : Coordonnées géographiques des points de prélèvement des sols argileux.....                                                     | 70 |
| Tableau XIV : Facteurs variables et conditions d'optimisation des charbons actifs .....                                                       | 76 |
| Tableau XV : Coordonnées : Principales caractéristiques des matières premières utilisées pour la mise en forme des matériaux composites.....  | 78 |
| Tableau XVI : Proportions des matières premières dans la formulation par mélange de poudres .....                                             | 80 |
| Tableau XVII : Proportions des matières premières dans la formulation par granulation voie humide .....                                       | 81 |
| Tableau XVIII : Principales caractéristiques des molécules de phénol et d'acide salicylique .....                                             | 82 |
| Tableau XIX : Méthodes d'analyse des principaux paramètres caractéristiques des effluents étudiés .....                                       | 84 |
| Tableau XX : Conditions générales des tests d'adsorption sur les différents matériaux adsorbants .....                                        | 84 |
| Tableau XXI : Principales conditions de mise en œuvre de la colonne d'adsorption.....                                                         | 89 |
| Tableau XXII : Quelques valeurs des paramètres de caractérisation des argiles.....                                                            | 91 |
| Tableau XXIII : Composition chimique des argiles brutes exprimée en pourcentage massique d'oxyde.....                                         | 92 |
| Tableau XXIV : Composition centésimale massique (%) des éléments C, H, N des argiles.....                                                     | 93 |
| Tableau XXV : Fréquences (cm <sup>-1</sup> ) des principales bandes d'absorption caractéristiques des spectres des argiles AD, AK et AS ..... | 96 |
| Tableau XXVI : Rendements massiques et indices d'iode des charbons actifs.....                                                                | 98 |

|                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau XXVII : Comparaisons avec d'autres charbons actifs.....                                                                                                       | 99  |
| Tableau XXVIII : Corrélations entre les variables et les facteurs.....                                                                                                | 99  |
| Tableau XXIX : Corrélations entre les variables et les facteurs après rotation Varimax .....                                                                          | 100 |
| Tableau XXX : Fonctions de surface et pH au point de charge nulle de quelques échantillons .....                                                                      | 101 |
| Tableau XXXI : Comparaison à la littérature des compositions élémentaires (en %) de quelques charbons actifs et de la biomasse (O* est déterminé par différence)..... | 103 |
| Tableau XXXII : Surfaces spécifiques des charbons actifs synthétisés.....                                                                                             | 105 |
| Tableau XXXIII : Comparaison avec quelques charbons actifs de la littérature .....                                                                                    | 106 |
| Tableau XXXIV : Surfaces spécifiques et volumes poreux des composites mis en forme par mélange de poudres.....                                                        | 111 |
| Tableau XXXV : Surfaces spécifiques et volumes poreux du charbon actif en grain CAG, de l'argile AK chauffée AKC et du composite argile-charbon actif CAKP .....      | 113 |
| Tableau XXXVI : Vitesses d'adsorption du phénol sur les argiles étudiées.....                                                                                         | 118 |
| Tableau XXXVII : Comparaisons de la cinétique d'adsorption du phénol sur les argiles brutes à la littérature .....                                                    | 119 |
| Tableau XXXVIII : Résultats de la cinétique d'adsorption du phénol sur les argiles .....                                                                              | 119 |
| Tableau XXXIX : Paramètres de modélisation d'isothermes d'adsorption du phénol sur les argiles .....                                                                  | 122 |
| Tableau XL : Paramètres cinétiques d'adsorption du phénol par le charbon actif .....                                                                                  | 126 |
| Tableau XLI : Paramètres associés aux isothermes des modèles de Langmuir et Freundlich .....                                                                          | 129 |
| Tableau XLII : Valeurs des paramètres physico-chimiques des lixiviats étudiés .....                                                                                   | 130 |
| Tableau XLIII : Comparaison du taux d'abattement obtenu avec quelques données de la littérature .....                                                                 | 131 |
| Tableau XLIV : Paramètres de modélisation de la cinétique d'abattement de la DCO des lixiviats par les argiles et le charbon actif.....                               | 132 |
| Tableau XLV : Paramètres de la modélisation des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de la DCO des lixiviats .....                                  | 137 |
| Tableau XLVI : Données des paramètres de suivi de la solution d'acide salicylique .....                                                                               | 137 |
| Tableau XLVII : Synthèse des principaux résultats de l'étude de la réactivité des adsorbants face à l'acide salicylique .....                                         | 142 |
| Tableau XLVIII : Conditions de mise en œuvre des essais en colonne.....                                                                                               | 144 |
| Tableau XLIX : Paramètres opérationnels de la colonne à lit fixe pour une solution d'acide salicylique 10 mg.L <sup>-1</sup> .....                                    | 146 |
| Tableau L : Valeurs des paramètres des modèles de Thomas et Yoon – Nelson .....                                                                                       | 147 |

## Introduction

---

L'importance de l'eau dans tous les secteurs d'activités n'est plus à démontrer. Dans le monde, 80% des eaux souillées sont rejetées dans l'environnement sans traitement. Plus spécifiquement, les pays à faible revenu rejettent près de 92% des eaux usées dans l'environnement sans traitement préalable. Même les pays les plus prospères rejettent environ 30% de leurs eaux usées brutes **(1)**. La forte utilisation des pesticides, des engrais, des herbicides ainsi que les rejets d'effluents industriels ou ménagers constituent les principales sources de contamination des eaux **(2)**. Le plus grand risque lié au rejet des eaux usées dans la nature est la contamination des eaux souterraines. Cela conduit à une pollution des puits d'eau de consommation. Au Togo, des études ont montré que l'insuffisance de la distribution d'eau potable à toute la population a conduit certains ménages à faire recours à ces puits pour s'approvisionner en eau de consommation. Le risque sanitaire est donc bien réel. Dans certaines situations, la pollution peut être engendrée par des phénomènes naturels, mais dans la majorité des cas, ce sont les activités humaines qui sont responsables de la pollution des eaux **(3)**. L'enfouissement mal contrôlé des déchets et la mauvaise gestion des lixiviats peuvent contaminer les sols et les sources d'eau, et donc constituer un élément polluant tant par leur aspect qualitatif que quantitatif. Ils peuvent provoquer des perturbations physiques et chimiques des milieux récepteurs qui se traduisent par une détérioration de la qualité des sols et des eaux. Ces dysfonctionnements peuvent se traduire par une prolifération intempestive des micro-organismes autotrophes qu'ils soient procaryotes (cyanobactéries) ou eucaryotes (micro algues) en raison d'une forte concentration en éléments biogènes des rejets **(4)**. Toutes ces raisons justifient la nécessité de traiter les eaux usées et les lixiviats avant leurs rejets dans l'environnement. Le traitement de la pollution des eaux doit tenir compte à la fois de débits élevés et des normes de plus en plus strictes tout en maintenant un coût réduit. Parmi les nombreuses techniques de traitement des eaux usées, l'adsorption est largement adoptée, car elle est reconnue comme une solution à la fois très efficace et simple d'utilisation pour l'élimination des polluants organiques et minéraux. Les charbons actifs sont les matériaux les plus utilisés pour éliminer les polluants par adsorption. D'autres matériaux solides à savoir les argiles, les alumines activées, les zéolithes, la biomasse, les biopolymères, les résidus agricoles, ... peuvent être utilisés dans les processus d'adsorption de polluants contenus dans les eaux usées, mais de façon plus limitée et plus spécifique.

La valorisation des déchets agroalimentaires représente un défi majeur et essentiel pour un développement industriel durable respectueux de l'environnement. C'est ainsi que plusieurs travaux se sont orientés vers la production de charbon actif à partir de matériaux contenant essentiellement du carbone d'origine végétale comme la coque de cabosse de cacao **(5)**, les coquilles de noix de coco **(6)**, les noyaux de dattes **(7)**, les déchets de thé **(8)**, le blé et le riz **(9)**, l'eucalyptus **(10)**, des noyaux d'avocats **(11–14)**, ...

Par ailleurs, l'utilisation des argiles représente un choix judicieux en tant que matériau précurseur. Leurs excellentes propriétés de surface, tant interne qu'externe, ainsi que leur grande capacité d'échange cationique, de même que la possibilité de les modifier ou de les fonctionnaliser par diverses voies, font des argiles une source inépuisable de matière première naturelle, peu coûteuse et écologique ; elles pourraient devenir un adsorbant prisé par l'industrie **(15)**.

Cette thèse a pour objectif de formuler un matériau adsorbant qui combinerait les propriétés des charbons actifs et celles des argiles en un composite innovant pour l'adsorption d'une pollution organique et minérale des eaux chargées de type lixiviat. Les eaux usées sont

chargées d'une grande variété de polluants ce qui nécessite de trouver un adsorbant capable de couvrir un large spectre de polluants. L'objectif est aussi de valoriser un déchet agroalimentaire, les noyaux d'avocats et les argiles extraites au Togo.

Dans le chapitre I, est présenté la synthèse bibliographique qui résume les généralités sur les lixiviats, la valorisation des ressources locales en insistant sur les noyaux d'avocats et les argiles dans un contexte d'économie circulaire. Dans cette partie sont également abordés les propriétés générales de l'adsorption, les différents matériaux adsorbants et les outils de caractérisation disponibles dans la littérature. Les différentes mises en forme des charbons actifs et des matériaux composites ainsi que les modes de mise en œuvre de l'adsorption sont présentés.

Le second chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées pour préparer les charbons actifs et les matériaux composites ainsi que les différents outils pour leur caractérisation. Les protocoles opératoires pour l'étude de la réactivité des argiles, des charbons actifs et des composites en solution aqueuse sont également présentés.

Enfin, la troisième partie est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Cette partie aborde les résultats de la caractérisation des adsorbants, les résultats de l'étude de la réactivité des argiles, des charbons actifs et des composites et pour terminer, les résultats des essais d'adsorption en colonne sur un lit de grains composite argile – charbon actif.

## Chapitre I. Etude bibliographique

Ce travail porte sur la formulation d'un nouveau matériau composite destiné à l'adsorption des polluants des eaux chargées de type lixiviats. Il est donc question dans ce premier chapitre d'aborder les différents aspects liés aux lixiviats et aux généralités sur le phénomène de l'adsorption. Un regard particulier est porté sur les charbons actifs et les argiles, ainsi que les éventuelles voies de formulation des matériaux composites destinés à l'adsorption des polluants.

### I.1. Les déchets agroalimentaires et le lixiviat de déchets ménagers et assimilés dans le contexte de l'économie circulaire

#### I.1.1. Généralités sur le lixiviat de déchets ménagers et assimilés

##### I.1.1.1. Définition et origine

Le lixiviat est un effluent liquide provenant de la percolation de l'eau à travers les déchets (figure 1). Il y a formation de lixiviat lorsque la teneur en humidité dépasse la valeur maximale de rétention qui est définie comme la quantité de liquide qui peut être retenue par un milieu poreux sans générer de percola (16).

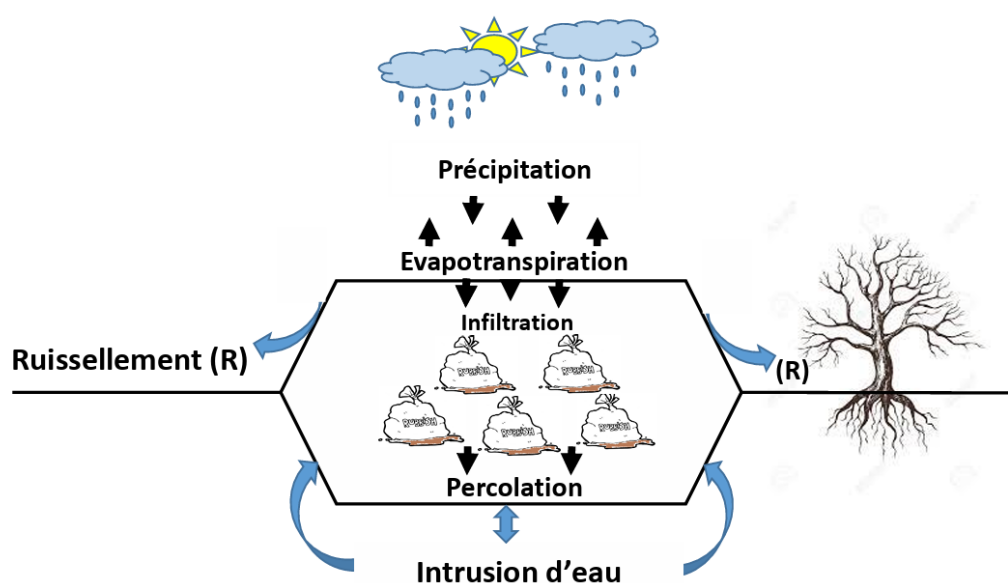


Figure 1 : Mécanisme de production de lixiviats

Source : (17)

##### I.1.1.2. Composition et classification des lixiviats

En général, la composition globale du lixiviat évolue avec l'âge des déchets, les débits du lixiviat et les conditions d'enfouissement. Il est difficile de donner une composition moyenne d'un lixiviat issu des déchets ménagers à cause de la diversité des origines. Mais on retrouve généralement des composés organiques majeurs tels que les acides gras volatils (AGV), les substances de type humiques et fulviques, des hydrocarbures ; des composés minéraux majeurs à l'état d'ions tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , ...et des métaux ou métalloïdes complexés ou non avec des ligands minéraux ou organiques (18). Une plage de valeurs des principaux paramètres et teneurs en éléments majeurs contenus

dans les lixiviats a été établie à l'issus de nombreux travaux menés dans des centres de stockage d'ordures ménagères (Tableau I).

Tableau I : Composition des lixiviats d'ordures ménagères

Source : **(19)**

| Paramètres                                | Gamme de valeurs | Paramètres                      | Gamme de valeurs |
|-------------------------------------------|------------------|---------------------------------|------------------|
| pH                                        | 4,5-9            | Ammonium (mg.L <sup>-1</sup> )  | 50-2200          |
| Conductivité (µS.cm <sup>-1</sup> )       | 2500-3500        | Calcium (mg.L <sup>-1</sup> )   | 10-7200          |
| Matières sèches (mg.L <sup>-1</sup> )     | 2000-60000       | Magnésium (mg.L <sup>-1</sup> ) | 30-15000         |
| COT (mg.L <sup>-1</sup> )                 | 30-29000         | Fer (mg.L <sup>-1</sup> )       | 3-5500           |
| DCO (mg.L <sup>-1</sup> )                 | 140-152000       | Manganèse (mg.L <sup>-1</sup> ) | 0,03-1400        |
| DBO <sub>5</sub> (mgO.L <sup>-1</sup> )   | 10-57000         | Arsenic (mg.L <sup>-1</sup> )   | 0,01-1           |
| DBO <sub>5</sub> /DCO                     | 0,02-0,8         | Cadmium (mg.L <sup>-1</sup> )   | 0,0001-0,4       |
| Azote inorganique (mg.L <sup>-1</sup> )   | 14-2500          | Chrome (mg.L <sup>-1</sup> )    | 0,02-1,5         |
| Phosphore total (mg.L <sup>-1</sup> )     | 0,1-23           | Cobalt (mg.L <sup>-1</sup> )    | 0,005-1,5        |
| Chlorure (mg.L <sup>-1</sup> )            | 150-4500         | Cuivre (mg.L <sup>-1</sup> )    | 0,005-10         |
| Sulfate (mg.L <sup>-1</sup> )             | 8-7750           | Plomb (mg.L <sup>-1</sup> )     | 0,001-5          |
| Hydrogénocarbonates (mg.L <sup>-1</sup> ) | 610-7320         | Mercure (mg.L <sup>-1</sup> )   | 0,00005-0,16     |
| Sodium (mg.L <sup>-1</sup> )              | 70-7700          | Nickel (mg.L <sup>-1</sup> )    | 0,015-13         |
| Potassium (mg.L <sup>-1</sup> )           | 50-3700          | Zinc (mg.L <sup>-1</sup> )      | 0,03-1000        |

D'après Renou (2008), la variabilité de la composition du lixiviat au cours du temps a permis de classer les lixiviats en lixiviat jeune, lixiviat intermédiaire et lixiviat âgé en tenant compte du stade de l'évolution biologique des déchets. Les paramètres de cette classification sont résumés dans le tableau II. On peut distinguer :

- Les lixiviats jeunes (< 5 ans) : ils sont caractérisés par une charge organique élevée **(20)** relativement biodégradable constituée principalement d'acides gras volatils. Ces lixiviats peuvent être chargés en métaux (jusqu' à 2 µg/l) du fait de leur pH relativement bas (< 6,5).
- Les lixiviats intermédiaires (entre 5 à 10 ans) : au fur et à mesure que la décharge se stabilise, la charge organique diminue ou la teneur en DCO diminue pour atteindre la valeur

comprise entre 4 et 10 g/l avec une biodégradabilité moyenne. En plus, les lixiviats sont caractérisés par une teneur en  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  proche de 0,4 g/l et une teneur en ETM très faible (< 50 mg/l) du fait de leur pH voisin de la neutralité (6,5-7,5) **(21)**.

- Les lixiviats stabilisés (> 10 ans) : ils sont caractérisés par une faible charge organique, composée essentiellement de substances de type humiques (acides fulviques et humiques) de haut poids moléculaire (la teneur en DCO peut atteindre une valeur de 4 g/l), une faible biodégradabilité ( $\text{DBO}_5/\text{DCO} < 0,1$ ), des teneurs en  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  supérieures à 0,4 g/l et des concentrations en ETM faibles (< 50 mg/l) du fait de leur pH relativement basique **(22,23)**.

Tableau II : Classification des lixiviats selon l'âge  
Source : **(24–26)**

|                            | Jeune          | Intermédiaire                                | Stabilisé                         |
|----------------------------|----------------|----------------------------------------------|-----------------------------------|
| Age (ans)                  | < 5            | 5-10                                         | > 10                              |
| pH                         | < 6,5          | 6,5-7,5                                      | > 7,5                             |
| DCO ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | > 10000        | 4000-10000                                   | < 4000                            |
| Biodégradabilité           | Importante     | Moyenne                                      | Faible                            |
| $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  | > 0,3          | 0,1- 0,3                                     | < 0,1                             |
| Composés organiques        | 80% AGV        | 5-30% AGV + Acide fulviques+ Acides humiques | Acide fulviques + Acides humiques |
| Métaux lourds              | Faible-Moyenne | Faible                                       | Faible                            |

Généralement, il est reconnu que les lixiviats issus de déchets non dangereux contiennent de nombreux polluants organiques et minéraux :

- Les éléments traces métalliques (ETM) : la présence des métaux lourds peut être d'origine naturelle ou anthropique. Plusieurs métaux lourds peuvent être identifiés dans les lixiviats à de faibles concentrations. Il s'agit du Cd, Cr, Co, Pb, Ni, Cu, As, Hg, Zn, Fe, Mg. Au fil des années, les métaux lourds présents dans les déchets peuvent migrer en formant des complexes très stables avec la matière organique et la matière colloïdale présente dans les lixiviats. Par exemple, avec les sulfates en milieu réducteur anaérobie, il y a formation de sulfures métalliques. Les ETM sont très toxiques même à l'état de traces. En effet, certains parmi eux (As, Cd, Pd, Cr, Pb, Hg) sont classés comme cancérigènes **(27,28)**. D'autres comme le Cu, Pb, Mg, Mn, Hg affectent le système neurologique **(29–31)**, reproductif (32), gastro-intestinal et cardiovasculaire de l'homme **(29)**.
- Les polluants organiques persistants (POPs) : les POPs regroupent plusieurs familles chimiques bien distinctes. Leur introduction dans le milieu environnemental se fait soit par diffusion (lessivage du sol, retombées atmosphériques) ou soit par voie ponctuelle (rejets industriel et municipal,...) **(21)**. Les POPs regroupent les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène dont la structure des molécules comprend au moins deux noyaux aromatiques condensés, les polychlorobiphényles (PCB) industriellement synthétisés par chloration des biphényles, les phtalates qui sont des esters d'acides dicarboxyliques, les phénols et leurs dérivés, les résidus de médicaments.

Chez les êtres-vivants, les POPs vont s'accumuler de préférence dans les tissus adipeux et cette accumulation peut se faire en trois étapes : la bioconcentration, la bioaccumulation et la bioamplification **(21)**. La littérature admet que la plupart de ces polluants sont classés comme polluants prioritaires par l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US EPA) du fait de leur toxicité, mutagénicité, carcinogénicité **(33–35)**.

De façon résumée, les lixiviats d'une décharge stabilisée sont globalement moins chargés comparativement à ceux récemment mis en décharge mais doivent être traités différemment. En effet, le choix de la filière de traitement du lixiviat dépend fortement de l'âge du lixiviat et de sa composition en matière organique.

### I.1.1.3. Procédés de traitement de la matière organique des lixiviats

De nombreuses méthodes de traitement de la pollution organique et minérale des eaux sont abordées dans la littérature. Il s'agit entre autres, de l'adsorption, de la photocatalyse, de la coagulation, des procédés biologiques, des procédés membranaires, de l'échange ionique dont les performances sont présentées (Tableau III).

Tableau III : Abattement de quelques polluants contenus dans les lixiviats par divers procédés de traitement

| Procédés                     | Polluant                      | Concentration (mg/L) | Abattement (%) | Références  |
|------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------|-------------|
| Aérobie                      | DCO                           | ≈ 75000              | 88             | <b>(36)</b> |
|                              | NTK                           | 30                   | 44,2           |             |
| Anaérobie                    | DCO                           | 55000                | 44             | <b>(37)</b> |
|                              |                               | 32544                | 83             | <b>(38)</b> |
|                              | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 272                  | 78             |             |
| Coagulation/Floculation      | DCO                           | 22000                | 50             | <b>(39)</b> |
|                              | DBO <sub>5</sub>              | 8500                 | 99             |             |
| Adsorption sur charbon actif | DCO                           | 2253                 | 77             | <b>(40)</b> |
|                              | DCO                           | 2700                 | 79,93          | <b>(41)</b> |
|                              | DCO                           | 6660                 | 68,5           | <b>(42)</b> |
|                              | DCO                           | 1113                 | 67,2           | <b>(43)</b> |
|                              | NH <sub>3</sub> -N            | 97,6                 | 58,3           |             |
|                              | NTK                           | 115,5                | 48,4           |             |
|                              | Co <sup>2+</sup>              | 113,3                | 72             | <b>(44)</b> |
|                              | Fe                            | 9,31                 | 95,14          | <b>(45)</b> |
|                              | B                             | 7,5                  | 93,56          |             |
| Filtration membranaire       | DCO                           | 28800                | 90             | <b>(46)</b> |
|                              | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | 28,9                 | > 90           |             |
|                              | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 16,57                | > 90           |             |
|                              | Pb                            | 1,8                  | 95-100         |             |
|                              | Cd                            | 0,92                 | 96,5-100       |             |

Le choix du procédé de traitement dépend d'une part de l'objectif (réduction partielle ou élimination totale de la charge polluante), d'autre part des équipements techniques dont il dispose, mais aussi des caractéristiques des lixiviats (jeune, intermédiaire, âgé). Cependant,

l'adsorption et la photocatalyse sont les plus prometteurs pour la simplicité de leur mise en œuvre et retiennent l'attention de nombreux travaux dans le domaine du traitement de la matière organique (47). Aussi, le procédé par adsorption constitue l'une des techniques les plus importantes et est très largement utilisée dans de nombreuses applications industrielles, pharmaceutiques et environnementales. C'est pourquoi dans le cadre de cette thèse, ce procédé est utilisé.

#### **I.1.1.3.1. Procédés biologiques**

De nombreux travaux de la littérature soulignent que ces procédés sont très utilisés pour le traitement de la majeure partie du lixiviat contenant des concentrations élevées en DBO compte tenu de leur simplicité et de leur fiabilité (48–50) ; ces procédés sont donc prioritaires pour les lixiviats jeunes et très biodégradables. Différents traitements peuvent être réalisés dans des conditions aérobie ou anaérobie ou combinées anaérobie/aérobie. Le traitement, la qualité, l'adaptabilité des micro-organismes et le type de réacteur sont des paramètres clés pour l'efficacité de l'élimination (51,52).

#### **I.1.1.3.2. Procédés physico-chimiques**

Un traitement physico-chimique réalise la transformation d'un déchet par des procédés physiques de séparation ou par des méthodes utilisant des réactions chimiques. Dans le cas d'un effluent, l'objectif des traitements physico-chimiques est la séparation des particules solides, des huiles, des acides gras, etc... (1). Les traitements physico-chimiques fréquemment utilisés englobent la coagulation/floculation, la précipitation chimique, l'adsorption sur charbon actif, la filtration membranaire. Ils sont appliqués sur des lixiviats peu biodégradables ou après une étape préalable de biodégradation.

#### **I.1.1.3.3. Procédés membranaires**

La filtration membranaire a la capacité de fonctionner en combinaison avec d'autres traitements d'effluents. Cette méthode n'est pas seulement limitée aux contaminants organiques et aux micro-organismes présents dans les eaux usées mais aussi aux sels. Les types de filtration membranaire courants sont la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (RO). Le choix du procédé membranaire est influencé par la qualité requise de l'effluent final (53,54).

L'ensemble des avantages et inconvénients de ces différents procédés de traitement sont résumés dans le tableau IV.

Tableau IV : Procédés classiques de traitement de la pollution organique et minérale des lixiviats  
Source : (24,26,55,56)

| Méthodes                          | Avantages                                                                                                                           | Inconvénients                                                                                                                                                |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Procédés biologiques</b>       |                                                                                                                                     |                                                                                                                                                              |
| Aérobie                           | Peu onéreux ;<br>Elimine une part de charge biodégradable et des $\text{NH}_3\text{-N}$ .                                           | Production importante de boues ;<br>Inefficace en présence de polluants toxiques et non biodégradables.                                                      |
| Anaérobie                         | Elimine les très fortes charges biodégradables ;<br>Faible production de boues.                                                     | Très faible abattement des $\text{NH}_3\text{-N}$ ;<br>Temps de digestion important ;<br>Inefficace en présence de polluants toxiques et non biodégradables. |
| <b>Procédés physico-chimiques</b> |                                                                                                                                     |                                                                                                                                                              |
| Flottation                        | Abattement des flottants tels que les colloïdes, les substances huileuses et graisseuses, des fibres, des microorganismes, des EMS. | Pas d'abattement de la DCO.                                                                                                                                  |
| Coagulation-floculation           | Technique peu onéreuse ;<br>Elimine la matière organique bio-récalcitrante.                                                         | Grande consommation de produits chimiques ;<br>Production importante de boues.                                                                               |
| Précipitation chimique            | Méthode simple et peu coûteuse ;<br>Abattement des $\text{NH}_3\text{-N}$ , EMS et des composés organiques non biodégradables.      | Grande consommation de précipitant chimique ;<br>MO maltraitée/précipitée ;<br>Production importante de boues.                                               |
| Adsorption sur charbon actif      | Elimine une grande variété de polluants organiques et inorganiques ;<br>Mise en œuvre simple.                                       | Colmatage possible du charbon (poudre) ;<br>Efficacité trop dépendante du pH ;<br>Technique onéreuse.                                                        |
| Echange ionique                   | Abattement de la fraction hydrophile de la matière organique ;<br>Abattement des $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ , EMS.           | Technique onéreuse.                                                                                                                                          |

Tableau IV : Procédés classiques de traitement de la pollution organique et minérale des lixiviats

Source : (24,26,55,56) (suite)

| Méthodes                          | Avantages                                                                                                                                                                   | Inconvénients                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Procédés physico-chimiques</b> |                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                               |
| Stripping à l'air                 | Efficace pour l'élimination de $\text{NH}_3\text{-N}$ ;<br>Bon abattement du $\text{CH}_4$ et des COV.                                                                      | Nécessite un traitement de l'air rejeté ;<br>Dépôt de calcaire dans les installations ;<br>Abattement limité de la DCO.                                                                                                       |
| <b>Procédés oxydatifs</b>         |                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                               |
| Oxydation chimique                | Abattement de polluants spécifiques organiques et inorganiques.                                                                                                             | Méthode énergivore et onéreuses ;<br>Grandes quantités d'oxydant requises ;<br>Substances intermédiaires produites susceptibles d'augmenter la toxicité des lixiviats ;<br>Relargage possible de $\text{O}_3$ à l'atmosphère. |
| Oxydation avancée                 | Efficacité pour l'élimination de composés organiques de composition très variables ;<br>Absence de déchets secondaires ;<br>Utilisation de produits facilement dégradables. | Efficacité influencée par des réactions parasites.                                                                                                                                                                            |
| <b>Procédés membranaires</b>      |                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                               |
| Nanofiltration                    | Elimination des composés organiques récalcitrants et des métaux lourds ;<br>Abattement des composés à haut poids moléculaire.                                               | Colmatage possible de la membrane ;<br>Technique onéreuse.                                                                                                                                                                    |
| Osmose inverse                    | Abattement efficace de la DCO et des métaux lourds.                                                                                                                         | Faible rétention de petites molécules ;<br>Colmatage possible ;<br>Procédé énergivore et onéreux.                                                                                                                             |

D'après la littérature, en raison de leurs teneurs élevées en azote ammoniacal et en demande chimique en oxygène que contiennent les lixiviats, les procédés individuels conventionnels de traitement des eaux usées ne sont pas privilégiés pour le traitement des lixiviats de décharges (57). Etant donné que les procédés biologiques sont économiquement efficaces pour l'abattement de la DCO et de l'azote ammoniacal, ils constituent donc la base du processus de traitement des lixiviats (58). Cependant, avec la présence de la matière organique bio-réfractaire et des éléments très toxiques dans les lixiviats, les traitements biologiques se révèlent insuffisants, ce qui nécessite donc des traitements par combinaison d'autres procédés. Il faut noter que selon les auteurs, une corrélation faite entre l'efficacité des traitements par ces différents processus et l'âge des décharges pour l'élimination de la matière organique contenue dans les lixiviats montre que les procédés traditionnels perdent leur efficacité dès lors que les lixiviats se stabilisent (21,46). Pour cela, plusieurs travaux publiés ont montré l'intérêt de combiner certaines méthodes dans l'élimination des polluants. Quelques données (Tableau V) des travaux de Babaei et al. (59) ont permis de résumer des publications sur les études combinées des procédés de traitement des lixiviats.

Tableau V : Quelques combinaisons de procédés pour le traitement des lixiviats

Source : (59)

| Procédés de traitement combinés                                        | Polluant           | Concentration initiale (mg/L) | Abattement (%) | Références |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------|----------------|------------|
| Combinaison des traitements physico-chimiques (sur lixiviat stabilisé) |                    |                               |                |            |
| Stripping à l'air/Coagulation-floculation/Adsorption                   | DCO                | 2235                          | 90             | (60)       |
|                                                                        | DBO <sub>5</sub>   | 683,2                         | 95,8           |            |
|                                                                        | NH <sub>3</sub> -N | 1265                          | 96,3           |            |
|                                                                        | Hg                 | 2,4                           | 95,8           |            |
| Stripping à l'air/Coagulation-floculation/Fenton                       | DCO                | 2550                          | 90,8           | (61)       |
|                                                                        | DBO <sub>5</sub>   | 918                           | 98             |            |
|                                                                        | NH <sub>3</sub> -N | 1346                          | 97,6           |            |
|                                                                        | Hg                 | 1,15                          | 82,68          |            |
| Adsorption/ozonation                                                   | DCO                | 2480                          | 82             | (62)       |
|                                                                        | NH <sub>4</sub> -N | 950                           | 75             |            |
| Ozonation/Adsorption                                                   | DCO                | 2480                          | 80             |            |
|                                                                        | NH <sub>4</sub> -N | 1080                          | 71             |            |
| Combinaison des traitements biologiques et physico-chimiques           |                    |                               |                |            |
| Electrocoagulation/Boues activées anaérobies                           | DCO                | 6400                          | 92             | (63)       |
| SBR aérobie/Adsorption                                                 | DCO                | 3200                          | 43             | (64)       |
| Photo-Fenton/MBR                                                       | DCO                | 24000                         | 96,2           | (65)       |

### **I.1.2. Lixiviats des centres d'enfouissement technique ; cas du Togo**

La majorité des villes togolaises se sont arrimées aux modes de consommation des sociétés modernes. La conséquence immédiate qui en découle est l'augmentation de la consommation et de la production de déchets. Selon un rapport de la Banque Ouest Africaine de Développement (BOAD), la production de déchets solides ménagers au Togo en 2022 est estimée à plus de 0,5 Kg par habitant par jour **(66)**, soit plus de 4,5 millions de Kg de déchets solides ménagers quotidiens. Cependant, environ 83,5% des déchets solides générés au Togo ne sont pas gérés de manière optimum même si des efforts sont consentis ces dernières années dans la plupart des villes togolaises. Comparativement aux pays développés, dans les pays en développement comme le Togo, étant donné qu'il n'existe pas souvent une stratégie clairement définie en matière d'assainissement, la gestion efficiente et pérenne des déchets demeure problématique **(67)**. C'est pour cela que la technique la plus simple retenue par la plupart des pays en développement (PED) pour le traitement des déchets solides ménagers est la mise en décharge ou l'enfouissement.

Au Togo, depuis 2018, certaines décharges des villes togolaises sont fermées pour cause de saturation faisant place à l'opérationnalisation de nouveaux centres d'enfouissements techniques créés ou en cours de construction. C'est l'exemple du centre d'enfouissement technique d'Aképe situé à 20 Km de la ville de Lomé, accueillant tous les déchets solides ménagers produits dans le Grand-Lomé. Des publications récentes estiment à environ 323 000 tonnes de déchets solides municipaux reçus dans ce centre en 2022 **(68)**. Généralement, les centres d'enfouissement techniques concentrent des déchets organiques ou inorganiques entassés. Et donc la production de lixiviat est inévitable en raison de la percolation de l'eau produite par l'infiltration ou par l'activité bactérienne à travers les matières organiques ou inorganiques présentes dans le gisement **(69)**. Comme mentionné précédemment, les lixiviats sont chargés en polluants et nécessitent donc un traitement adapté avant leur rejet dans l'environnement.

Malgré les connaissances sur le degré de toxicité des lixiviats riches en matières organiques et minérales, il faut noter que pour le cas du centre d'enfouissement technique d'Aképe, les lixiviats produits ne subissent que de simples opérations de prétraitement (décantation, filtration) et une opération d'aération qui permet leur stabilisation. Dans la littérature, plusieurs types de traitement in situ sont envisagées selon les caractéristiques du lixiviat. Pour des lixiviats jeunes ou frais avec d'importantes concentrations de matières facilement biodégradables et des métaux lourds, les traitements biologiques sont de meilleures alternatives mais avec le vieillissement des lixiviats, les traitements physico-chimiques sont adaptés pour l'élimination des composés réfractaires et moins biodégradables **(26,70)**. Le centre d'enfouissement technique d'Aképe est fonctionnel depuis 2018 et donc, il est possible de présumer que les lixiviats sont d'âge moyen avec une charge organique relativement élevée et une biodégradabilité moyenne. Par conséquent, les traitements physico-chimiques par adsorption peuvent être proposés pour déterminer la charge polluante du lixiviat de ce centre.

### **I.1.3. Valorisation des ressources locales ; économie circulaire**

#### **I.1.3.1. Déchets agroalimentaires et économie circulaire**

Les déchets agroalimentaires regroupent souvent tous les déchets d'origine domestique et industrielle tels que : les restes de fruits et légumes pourris, les résidus agricoles, etc. Ces déchets provenant des habitations, des restaurants, des commerces, des établissements

scolaires et des entreprises industrielles peuvent se caractériser par une toxicité pouvant être réduite par leur valorisation dans une démarche d'économie circulaire. En effet, l'accumulation de ces déchets agroalimentaires peut entraîner l'émission des gaz à effet de serre lorsqu'ils entrent dans des systèmes de combustion et la pollution des sols et des eaux. L'économie circulaire est un système qui donne plus de respects à l'environnement par rapport à l'économie linéaire basée sur l'idée d'une planète possédant des réserves et ressources naturelles infinies (71). Cette économie est mobilisée depuis une dizaine d'années par les pouvoirs publics comme un cadre d'évolution des sociétés contemporaines vers un développement durable concentré sur la nécessité d'une plus grande sobriété de l'utilisation des ressources naturelles. Cet objectif de durabilité rendu possible par le bouclage des cycles de matière et d'énergie, permet par l'instauration d'un circuit fermé de circulation, de limiter des prélèvements dans les réserves naturelles. La gestion des déchets prend donc une importance toute particulière, car elle permet, via des politiques de valorisation fondées sur les « 3R » (Réduire – Réemployer – Réutiliser), de limiter les besoins en ressources naturelles (72).

Plusieurs études soulignent l'importance d'adopter des approches d'économie circulaire au sein du système agroalimentaire. Ces approches permettent de réduire les quantités de déchets générés, en valorisant et en ajoutant de la valeur aux déchets et sous-produits agricoles ou alimentaires, en recyclant les nutriments et en adoptant les modes de production et de consommation plus durables et efficaces (73). Par ailleurs, Candelier (74) souligne que l'utilisation et la valorisation des biomasses ligneuses présentent de nombreux enjeux environnementaux (contribution à la limitation du réchauffement climatique), économiques (ressources faibles et disponibles), géopolitique (contribution à l'autonomie énergétique), et sociétal (aménagement du territoire, emploi, développement local et rural), pour le futur de la population mondiale et de la planète. Les principes sur lesquels repose l'économie circulaire sont synthétisés à la figure 2 (75).

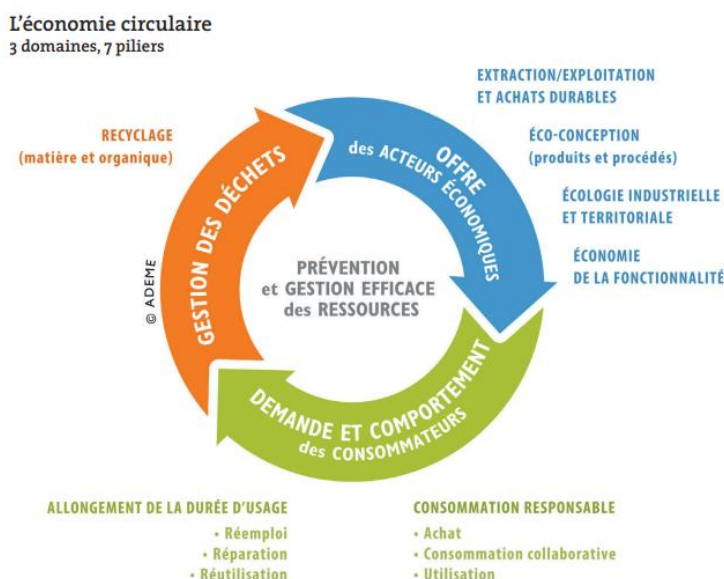


Figure 2 : L'économie circulaire  
Source : (75)

En Afrique, la valorisation des déchets agroalimentaires peut offrir d'importantes opportunités pour un développement durable par la réduction de la pollution et la promotion de la durabilité

environnementale **(76)**, la transformation des déchets en ressources utiles **(77,78)**, la création d'emplois et de revenus **(79)**.

Les déchets agroalimentaires proviennent de diverses sources et leur nature est influencée par le type de biomasse et l'étape de la chaîne de production à laquelle ils sont générés. Déniel **(80)** distingue les principaux constituants des résidus agroalimentaires comme suit :

- Les fibres qui sont des macromolécules de structure des parois cellulaires végétales et principalement formées de trois biopolymères : la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Ils contribuent de manière importante à la teneur en matière organique.
- Les protéines qui sont des polymères d'acides aminés reliés entre eux par des liaisons peptidiques, et présentes en grande quantité dans les résidus agroalimentaires principalement dans les résidus animaliers.
- Les lipides qui désignent une variété importante de substances parmi lesquelles les graisses, les huiles, les cires ou encore les phospholipides et galactolipides constitutifs des membranes cellulaires.
- L'amidon, les flavonoïdes et les tanins condensés.
- Les espèces inorganiques, communément appelées les « cendres » obtenues après traitement thermique.

#### **I.1.3.2. Valorisation des déchets agroalimentaires**

L'article L541-1-1 du code de l'environnement en France définit la valorisation comme toute opération dont le résultat principal est que des déchets servent à des fins utiles en substitution à d'autres substances, matières ou produits qui auraient été utilisés à une fin particulière, ou que des déchets soient préparés pour être utilisés à cette fin, y compris par le producteur de déchets **(81)**. Dans le cas des déchets valorisables, l'objectif est d'extraire de ces déchets, soit un potentiel énergétique, soit un retour dans le cas des biodéchets ou encore un potentiel dit de matière dans le cas des déchets recyclables **(82)**.

##### **I.1.3.2.1. Valorisation matière des déchets agroalimentaires**

La valorisation matière consiste à introduire en entier ou en partie de la matière déjà existante dans un nouveau processus de production **(83)**. La valorisation matière est le principal traitement actuel des résidus agroalimentaires. Ainsi, certains résidus agroalimentaires peuvent être utilisés à des fins d'alimentation animale grâce à leur forte valeur nutritive **(84)**. L'épandage sur des terres agricoles, ainsi que le compostage sont deux autres exemples de valorisation matière. Ces méthodes sont particulièrement utilisées pour l'élimination des déchets organiques, des boues et des effluents **(80)**. La valorisation matière couvre la récupération, la réutilisation, la régénération et le recyclage des matériaux extraits des déchets.

##### **I.1.3.2.2. Valorisation énergétique des déchets agroalimentaires**

La valorisation énergétique est généralement faite à travers l'incinération. L'incinération consiste à brûler à l'aide d'un incinérateur les déchets collectés, souvent sans tri préalable **(85)**. La valorisation énergétique des résidus agroalimentaires permet d'envisager le couplage de l'élimination des déchets à la production de l'énergie sous forme de chaleur, électricité, combustibles ou même carburants renouvelables. Seules les techniques de méthanisation

(s'opérant souvent à des températures voisines de 60°C) et d'incinération (s'opérant à des températures pouvant atteindre 1200°C) sont appliquées aujourd'hui, permettant de distinguer deux catégories de procédés : les procédés biologiques et les procédés thermochimiques **(80)**. Bien que cette forme de valorisation offre plusieurs avantages, il est important de souligner qu'elle produit des fumées et des cendres souvent toxiques qui doivent être traités et stockés en centres de stockage de déchets ultimes **(86)**. Bien que la méthanisation soit le mode de valorisation de plus en plus appliqué surtout dans le monde agricole, Déniel et al. (2016) précise aussi la production d'un résidu humide appelé digestat, souvent valorisé par épandage (fertilisation, amendement des sols) mais parfois difficile à valoriser compte tenu de sa composition.

### **I.1.3.3. Valorisation des avocats et de leurs noyaux**

L'avocat est le fruit de l'avocatier (*Persea americana*) originaire du Mexique et de l'Amérique centrale, il est l'un des fruits les plus consommés au monde. Le Mexique demeure le premier producteur mondial d'avocats avec une production de plus de 45% (soit 2,18 millions de tonnes par an) de la production totale en 2020 **(87,88)**. Au Togo, l'avocat est cultivé majoritairement à Kpalimé dans la région des Plateaux. L'avocat Hass est la variété la plus cultivée au Togo. Sa culture réalisée dans les plantations se fait sur des sols labourés et nivelés avec incorporation de compost ou de fumier pour améliorer la fertilité. Ensuite les semis déjà élevés en pépinières pendant 6 à 12 mois, devenus jeunes plants sont transplantés dans des trous d'environ 50 cm de profondeur. L'arrosage régulier (surtout en saison sèche), l'entretien et la protection sont nécessaires pour assurer la maturité des fruits qui peuvent être récoltés 6 à 9 mois environ après la floraison. L'avocat entre dans de nombreuses applications dont la plus importante est la consommation que ce soit en salade ou en accompagnement de plats locaux, dans la préparation des jus frais et des smoothies appréciés pour leur saveur crémeuse et leurs apports en nutriments essentiels. Aussi, les travaux de Salgado et al. **(89)** ont montré que certaines variétés d'avocats offraient la possibilité d'extraire des huiles d'avocats de qualité similaire à celle de l'huile d'olive. L'avocat est couramment intégré dans la fabrication des crèmes hydratantes, des masques capillaires et des produits de soins de visage. Quant à la graine de ce fruit, communément appelée « noyau d'avocat », elle sert le plus souvent au renouvellement des plantations. Malgré ces nombreuses applications, tout au long du processus de sa transformation et de sa consommation, l'avocat produit des quantités énormes de déchets notamment par son enveloppe et son noyau. Le noyau représente environ 15 à 16% du poids du fruit **(90)**. Environ 170 000 tonnes par an de la production d'avocats est destinée au guacamole, ce qui représente 25 000 tonnes de déchets par an **(88)**. Ces déchets d'avocats doivent être correctement gérés pour maintenir un environnement sain et durable. En valorisant les déchets d'avocats que ce soit pour l'extraction d'huile ou pour d'autres applications, cela créerait de la valeur ajoutée et des avantages économiques, environnementaux et sociétaux. Un exemple typique est celui de l'entreprise Mexicaine Biofase qui collecte les noyaux d'avocats auprès des producteurs d'huile d'avocat et les utilise pour fabriquer des ustensiles de cuisine bioplastiques de tailles et de formes variées présentant l'avantage de se décomposer naturellement après un an d'utilisation **(91,92)**. Cette innovation en remplacement des applications de polymères (PE, PP, PS) ouvre de nouvelles perspectives pour les entreprises de transformations de plastiques qui souhaitent développer de nouvelles unités commerciales orientées vers la durabilité. Elle tire parti du noyau d'avocat qui représente le déchet de l'industrie de l'avocat, en le réintégrant dans une chaîne de production et en le transformant en résine bioplastique par des méthodes conventionnelles de transformation des matières premières **(93)**. En effet, la valeur ajoutée de ces bioplastiques

issus des déchets d'avocats permet d'offrir de nouvelles alternatives écologiques aux plastiques conventionnels dérivés du pétrole, par conséquent permet de réduire la dépendance aux ressources fossiles. Valoriser les noyaux d'avocats constitue un moyen de réduire les quantités de déchets organiques à gérer en décharge, réduisant ainsi les émissions de méthane, de mettre en place des unités de transformation pour créer des emplois et des sources de revenus, et donc de contribuer à une meilleure santé publique en créant des produits plus durables.

#### I.1.3.4. Argiles et minéraux argileux

##### I.1.3.4.1. Généralités sur les argiles

L'argile désigne un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieur à 2  $\mu\text{m}$ ). Sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. Grace à divers propriétés physico-chimiques comme la surface spécifique, la plasticité, la capacité d'absorption d'eau et de gonflement et la perméabilité, les argiles peuvent être utilisées dans plusieurs domaines comme la fabrication des matériaux de construction, la cosmétique, la dépollution des eaux ou le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires (94).

##### I.1.3.4.2. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont caractérisés par leur structure en feuillets appelés phyllosilicates. Leur organisation minérale (95) se base sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . Ces anions occupent les sommets des assemblages octaédriques ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ) et tétraédriques  $\text{O}^{2-}$  (figure 3).

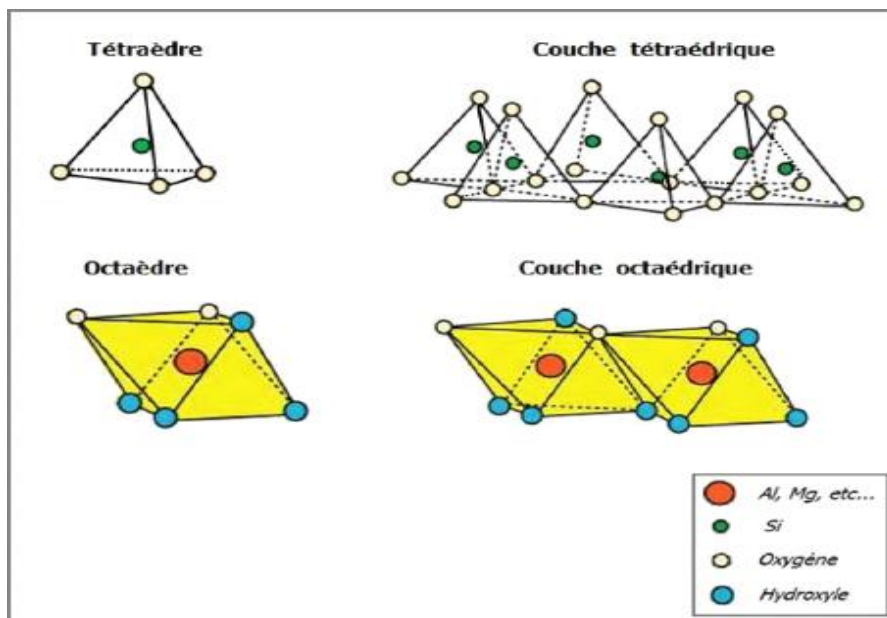


Figure 3 : Représentation des couches tétraédriques et octaédriques

Source : (94)

Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent pour constituer des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) qui s'agencent pour constituer des feuillets dont l'épaisseur varie de 7 à 14 Å. Les feuillets sont séparés par des espaces dits espaces interfoliaires dans lesquels se placent divers cations.

#### I.1.3.4.3. Classification des minéraux argileux

Il existe différentes classifications des minéraux argileux. Les plus courantes sont celles basées sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes de minéraux argileux **(96–98)** :

- Minéraux à 7Å : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1, correspondent au groupe de la kaolinite.
- Minéraux à 10Å : le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1, cas des smectites et des vermiculites.
- Minéraux à 14Å : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires, le cas des chlorites.
- Minéraux interstratifiés : l'épaisseur de feuillet est variable. Ces minéraux résultent d'un mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les smectites et les illites **(99)**.

##### • Les kaolinites

La kaolinite est une argile T:O dioctaédrique constituée d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique siliceuse en alternance avec une couche octaédrique alumineuse (Figure 4). On la trouve sous forme hydratée ou non. Sa formule chimique est  $\text{SiAl}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ .

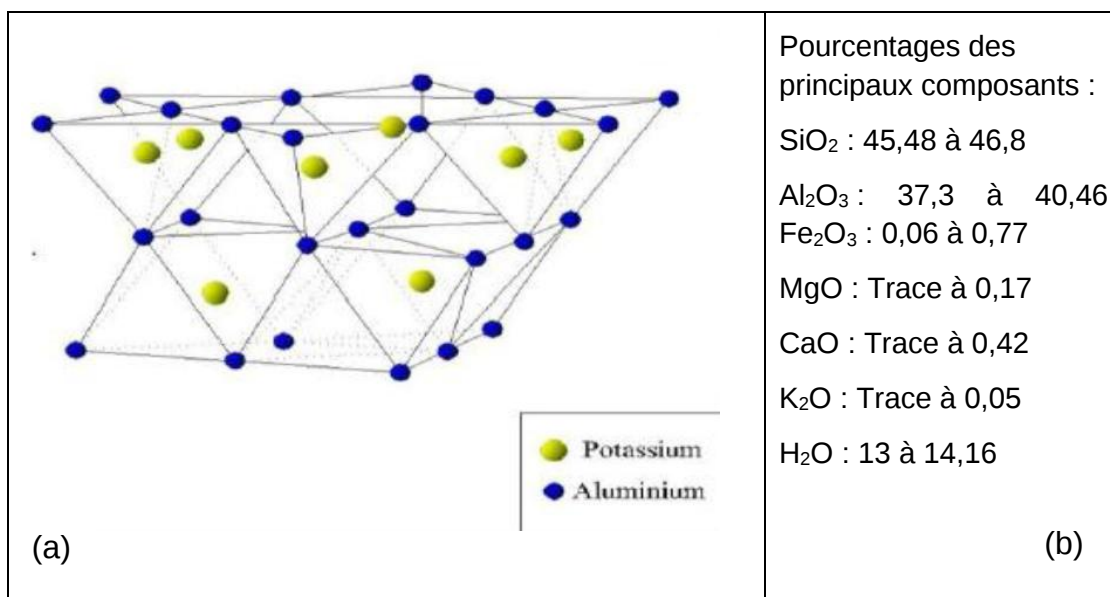


Figure 4 : (a) Modèle schématique et (b) composition chimique de la couche kaolinite

Source : **(100)**

##### • Les smectites

Les smectites sont des phyllosilicates de type 2:1 (T:O:T) constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (Figure 5). Ce type de minéraux est caractérisé par une capacité d'échange ionique très élevée due à des substitutions isomorphiques. Cette charge négative est compensée par des cations qui vont se placer dans

l'espace interfoliaire. L'attraction électrostatique entre les feuillets est faible, ce qui permet à ce type d'argile d'incorporer les molécules d'eau dans leur espace interfoliaire. Les smectites sont des argiles gonflantes. L'épaisseur est donc tributaire du taux d'hydratation des cations compensateurs **(94)**.

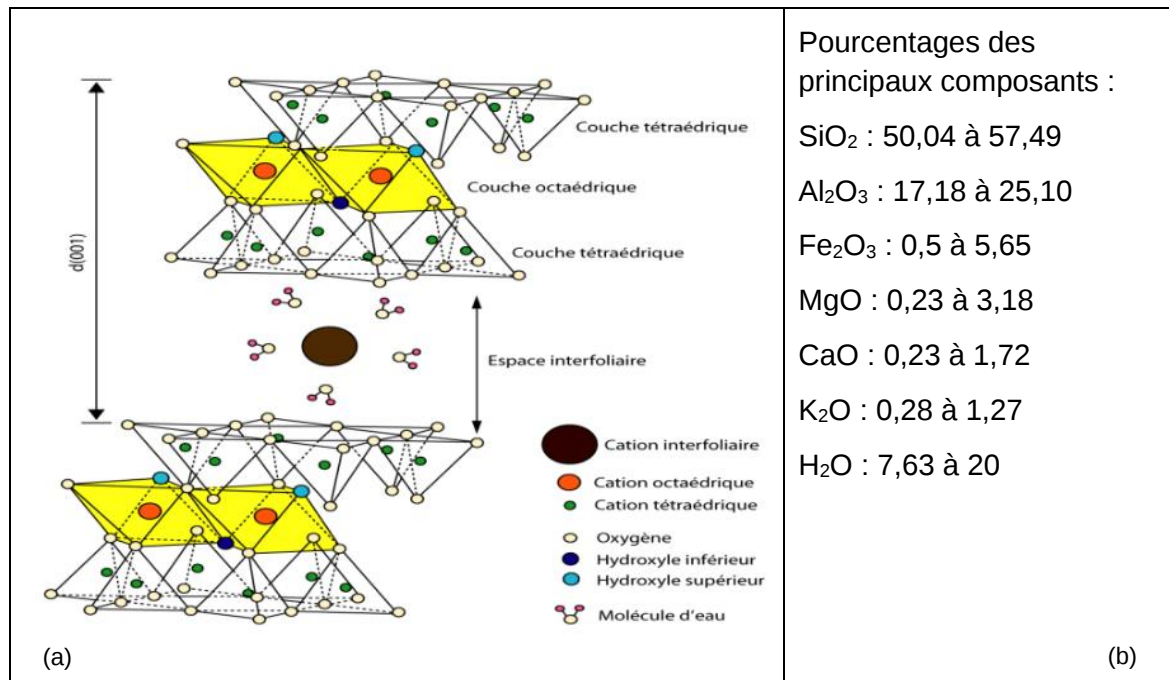


Figure 5 : (a) Modèle schématique et (b) composition chimique de la smectite

Source : **(100)**.

### • Les illites

Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2:1 (Figure 6).

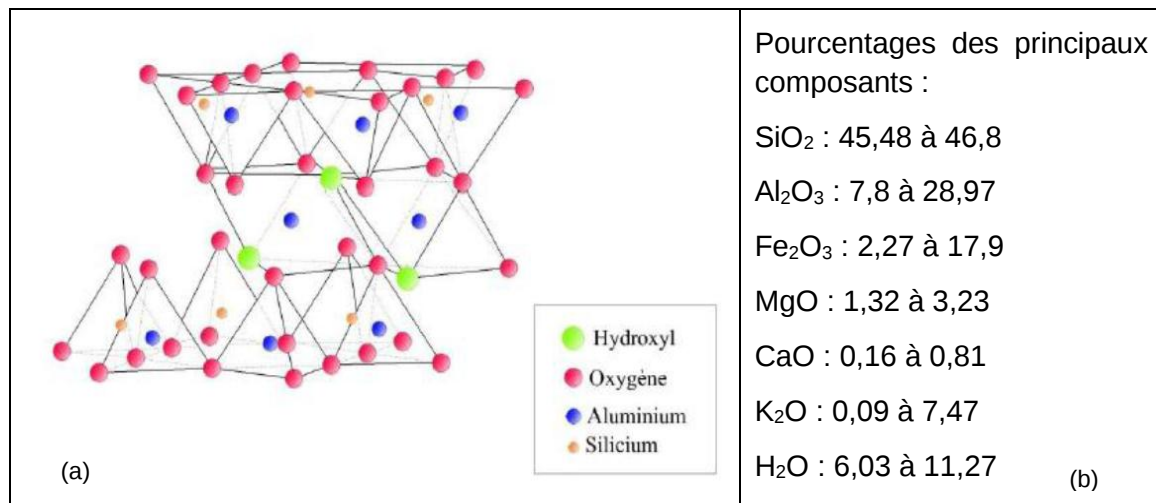


Figure 6 : (a) Modèle schématique et (b) composition chimique de l'illite

Source : **(100)**

Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires **(99)**.

#### **I.1.3.4.4. Utilisations des argiles**

Selon les variétés, on peut distinguer plusieurs applications des argiles **(101)** : les argiles sont largement utilisées en industrie céramiques et comme matériaux adsorbants pour la dépollution des eaux. Ils entrent dans la fabrication des briques, des tuiles et des poteries. La fabrication du ciment implique l'utilisation des argiles. Elles sont utilisées par les géologues pour obtenir des informations sur les conditions environnementales. De même, en génie civil, les argiles sont utilisées comme matériel industriel. En agronomie, les ingénieurs étudient les caractéristiques d'hydratation et d'adsorption des argiles pour élaborer des fertilisants.

### **I.2. Adsorption, matériaux adsorbants et outils de caractérisation**

#### **I.2.1. Généralités sur l'adsorption**

##### **I.2.1.1. Définition**

L'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous les cas, l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions **(101)**. Elle est donc favorisée par des matériaux ayant des surfaces spécifiques importantes.

##### **I.2.1.2. Types d'adsorption**

L'adsorption s'explique par des forces d'attractions intermoléculaires, de nature et d'intensités variées. Selon la valeur et la nature de l'énergie de liaison adsorbat/adsorbant, on distingue l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) **(2,102)**.

###### **I.2.1.2.1. Adsorption physique ou physisorption**

L'adsorption physique est un phénomène réversible **(103)**, et rapide dû à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type Van der Waals et aux liaisons hydrogènes. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes et de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/mol.

###### **I.2.1.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption**

L'adsorption chimique (Figure 7) est un phénomène lent et irréversible dû à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attraction élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent des énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol **(104)**.

Habituellement la chimisorption est une adsorption activée, mais l'existence d'une énergie d'activation n'est pas un critère nécessaire de cette adsorption, car elle peut se produire sans elle. De plus, l'absence d'une énergie d'activation n'est pas un indice nécessaire de l'adsorption physique (adsorption non activée). L'adsorption activée se distingue de l'adsorption non activée, par le fait que le système consomme une certaine quantité d'énergie ( $E$  d'activation) qui est par la suite restituée quand l'adsorption a lieu. En l'absence d'énergie

d'activation, les deux types d'adsorption sont distingués par le caractère de leur cinétique **(105)**.

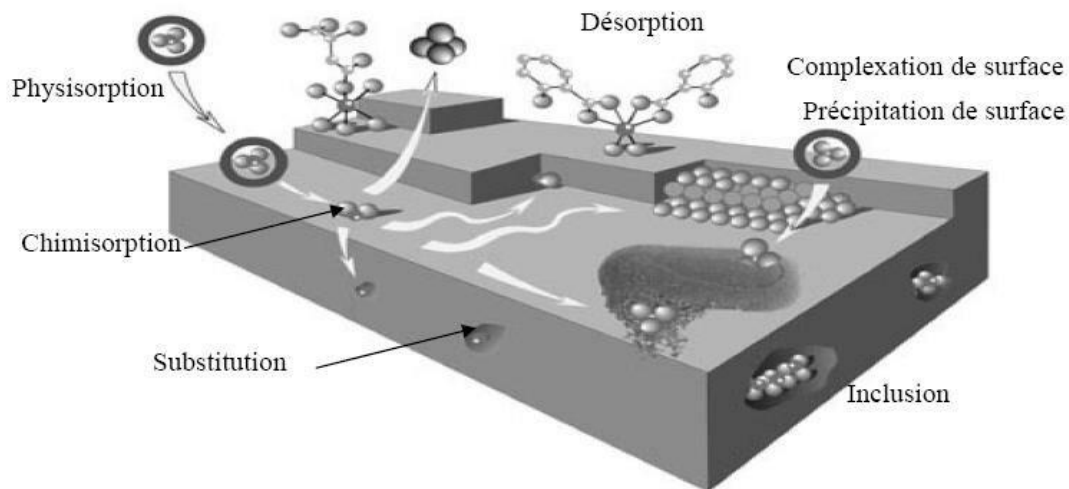


Figure 7 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à la surface solide/liquide  
Source : **(103)**

### I.2.1.3. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se traduit de façon globale par la baisse de la concentration en un ou plusieurs éléments de la phase liquide ; elle est aussi le résultat de la succession de plusieurs étapes intermédiaires. En effet, pour que l'adsorbat termine son parcours fixé à un site adsorbant, il faut qu'il ait franchi au moins quatre étapes **(106)**. Ces étapes sont énumérées à la figure 8.

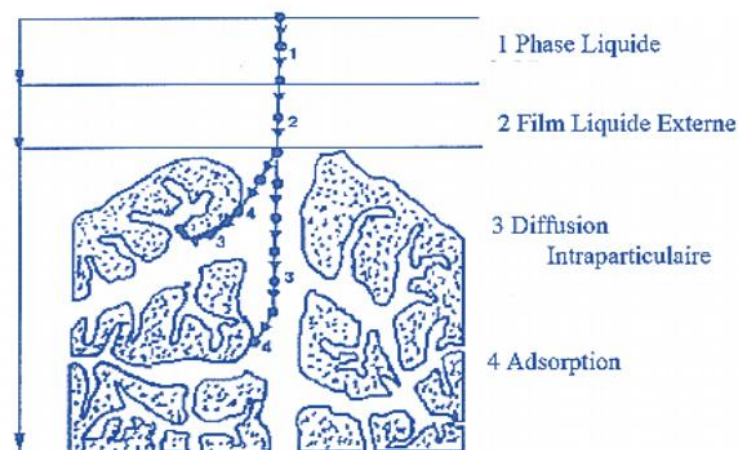


Figure 8 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux  
Source : **(107)**

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

#### I.2.1.4. Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant permet entre autres d'évaluer l'influence du temps de contact sur sa rétention. La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible (108).

L'étude cinétique communique des informations relatives au mécanisme de l'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à l'intérieur des particules du solide. Cette étude permet de déterminer également les paramètres cinétiques tels que les constantes de vitesses et les quantités maximales adsorbées à l'état d'équilibre.

Parmi les plus connus dans la littérature, trois modèles seront cités dans ce travail : le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intra particulaire.

##### I.2.1.4.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Ce modèle ou modèle de Lagergen (109) a été établi pour l'adsorption en phase liquide et s'applique dans plusieurs systèmes solide-liquide. Le modèle du pseudo-premier ordre suppose que la vitesse de sorption à un instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la quantité adsorbée à cet instant ( $q_t$ ). Il n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption est réversible (110,111). La forme différentielle suivante permet d'exprimer ce modèle.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \text{ (équation 1)}$$

Où  $k_1$  est la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) et  $q_t$  la quantité adsorbée à l'instant t ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (1) pour les conditions limites ( $q_t=0$  à  $t=0$  et  $q_t=q_t$  à  $t=t$ ) conduit à l'équation (2) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \text{ (équation 2)}$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle sont déterminés en traçant la droite :

$$\ln(q_e - q_t) = f(t) \text{ (équation 3)}$$

##### I.2.1.4.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle est fréquemment utilisé en adsorption, et s'applique l'adsorption sur charbon actif, sur argiles et autres adsorbants. Le modèle du pseudo-second ordre est basé sur les hypothèses suivantes (112) :

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées,

- La vitesse de sorption est négligeable devant celle de désorption,
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats à la surface de l'adsorbant.

La cinétique de la chimisorption pseudo-second ordre peut être exprimée selon l'équation 4 :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \text{ (équation 4)}$$

Où  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) représente la constante de vitesse de la cinétique du pseudo second ordre,  $q_e$  et  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  respectivement.

En intégrant l'équation 4 entre les instants initiaux et finaux, on obtient l'équation 5 :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \text{ (équation 5)}$$

En représentant la droite  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de  $t$ , on peut obtenir les paramètres cinétiques du modèle.

#### **I.2.1.4.3. Modèle de la diffusion intra particulaire**

Le modèle de la diffusion intra particulaire est proposé par Weber et Morris **(113)**. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route, elle s'équilibre localement le long de la paroi des pores, par adsorption.

Ce modèle est représenté par l'équation 6 :

$$q_t = k_d t^{0,5} + c \text{ (équation 6)}$$

Avec  $k_d$  la constante de diffusion intra particule ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$ ) et  $c$  l'épaisseur de la couche limite.

#### **I.2.1.5. Isothermes d'adsorption**

Les courbes des isothermes décrivent la relation qui existe à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée.

##### **I.2.1.5.1. Classification des isothermes d'adsorption**

Les isothermes peuvent prendre plusieurs formes (Figure 9), connues sous le nom de type L, type H, type S et type C **(114,115)**.

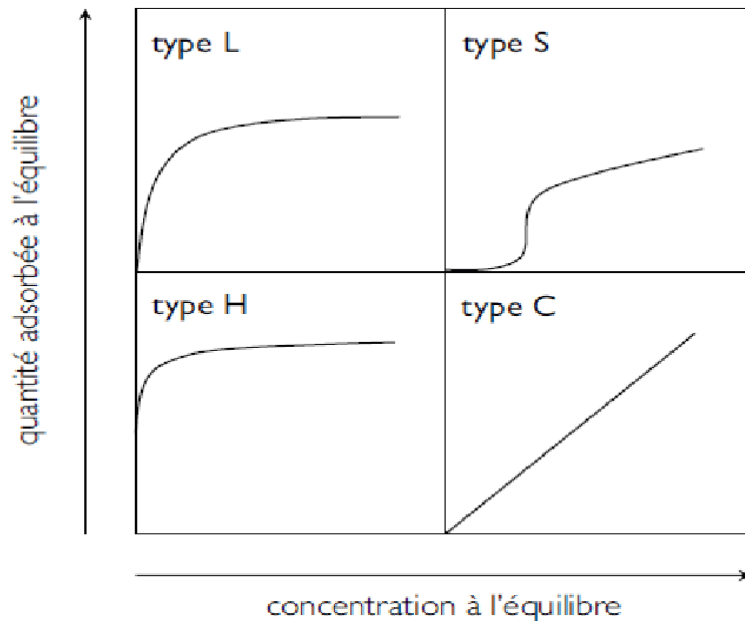


Figure 9 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption  
Source : (116)

- Type L : les isothermes de classe L présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat.
- Type S : les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut, avec un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée favorisant ainsi l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires.
- Type H : la partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.
- Type C : les isothermes de ce type se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de ce type sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

#### I.2.1.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

La relation entre la quantité d'adsorbant fixée et la concentration de la solution à l'équilibre est souvent décrite par de nombreux modèles théoriques ou empiriques. Ces relations non cinétiques appelées isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer ceux à deux paramètres (Langmuir et Freundlich) et ceux à trois paramètres (Liu, Redlich-Peterson, Khan) (117).

#### I.2.1.5.2.1. Isotherme de Langmuir

Ce modèle très répandu est basé sur des hypothèses réactionnelles **(118)**. Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée  $q_m$  liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche monomoléculaire). Les isothermes d'adsorption suivent le modèle de Langmuir selon l'équation 7 :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \text{ (équation 7)}$$

Avec  $C_e$  (mg.l<sup>-1</sup>) la concentration de l'adsorbat à l'équilibre,  $q_m$  (mg.g<sup>-1</sup>) la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_m$  (mg.g<sup>-1</sup>) la capacité maximale d'adsorption et  $K_L$  la constante d'équilibre.

La transformée linéaire de Langmuir utilisée est l'équation 8 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \text{ (équation 8)}$$

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes **(119)** :

- La surface de l'adsorbant est uniforme, c'est-à-dire que tous les emplacements d'adsorption sont égaux (énergétiquement homogènes) ;
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas les unes sur les autres ;
- Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme ;
- A l'adsorption maximale, seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées ;
- Le nombre de sites d'adsorption à la surface est limité ;
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- La réaction d'adsorption est réversible.

#### I.2.1.5.2.2. Isotherme de Freundlich

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum.

C'est une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption **(120)**.

L'isotherme de Freundlich est décrite par l'équation (équation 9) :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \text{ (équation 9)}$$

Avec  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) la capacité d'adsorption,  $C_e$  (mg.l<sup>-1</sup>) la concentration de l'adsorbat à l'équilibre,  $n$  est l'intensité de l'adsorption et  $1/n$  le facteur d'hétérogénéité ou constante de Freundlich associé à l'affinité de l'adsorption.  $K_F$  est une constante de Freundlich qui donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque  $K_F$  augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

L'utilisation des logarithmes permet d'obtenir une forme linéaire de l'équation 9 sous la forme de l'équation 10 :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \text{ (équation 10)}$$

Selon la valeur de  $n$ , on distingue les différents cas suivants **(121)** :

- $1/n = 1$  l'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$  l'isotherme est convexe de type S ;
- $1/n < 1$  l'isotherme est concave de type L ;
- $1/n \ll 1$  l'isotherme est de type H.

Par ailleurs, les auteurs ont rapporté que si **(122,123)** :

- $n$  est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- $n$  est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- $n$  est inférieur à 1, l'adsorption est faible.

#### **I.2.1.6. Etude thermodynamique de l'adsorption**

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs a deux composantes : l'enthalpie ( $\Delta H$ ) exprimant les énergies d'interactions entre les molécules et les surfaces absorbantes ; l'entropie ( $\Delta S$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La faisabilité d'une réaction est définie par la variation d'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) qui doit être négative.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (équation 11)}$$

Généralement, le phénomène d'adsorption s'accompagne d'un processus thermique qui peut être soit endothermique ( $\Delta H < 0$ ) soit exothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  reste le principal critère pour différencier la chimisorption de la physisorption. En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre -20 et 0  $\text{kJ.mol}^{-1}$  tandis que celle de la chimisorption est de -80  $\text{kJ.mol}^{-1}$  **(124)**.

#### **I.2.2. Matériaux adsorbants pour l'élimination des polluants en solution aqueuse**

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir des intérêts pratiques. De nombreux adsorbants sont utilisés pour éliminer la pollution contenue dans les eaux et leurs mécanismes ont été étudiés dans plusieurs travaux de recherche et de synthèse. Le schéma représenté à la figure 10 résume les différents types d'adsorbants retrouvés dans la littérature pour l'élimination des polluants en phase aqueuse.

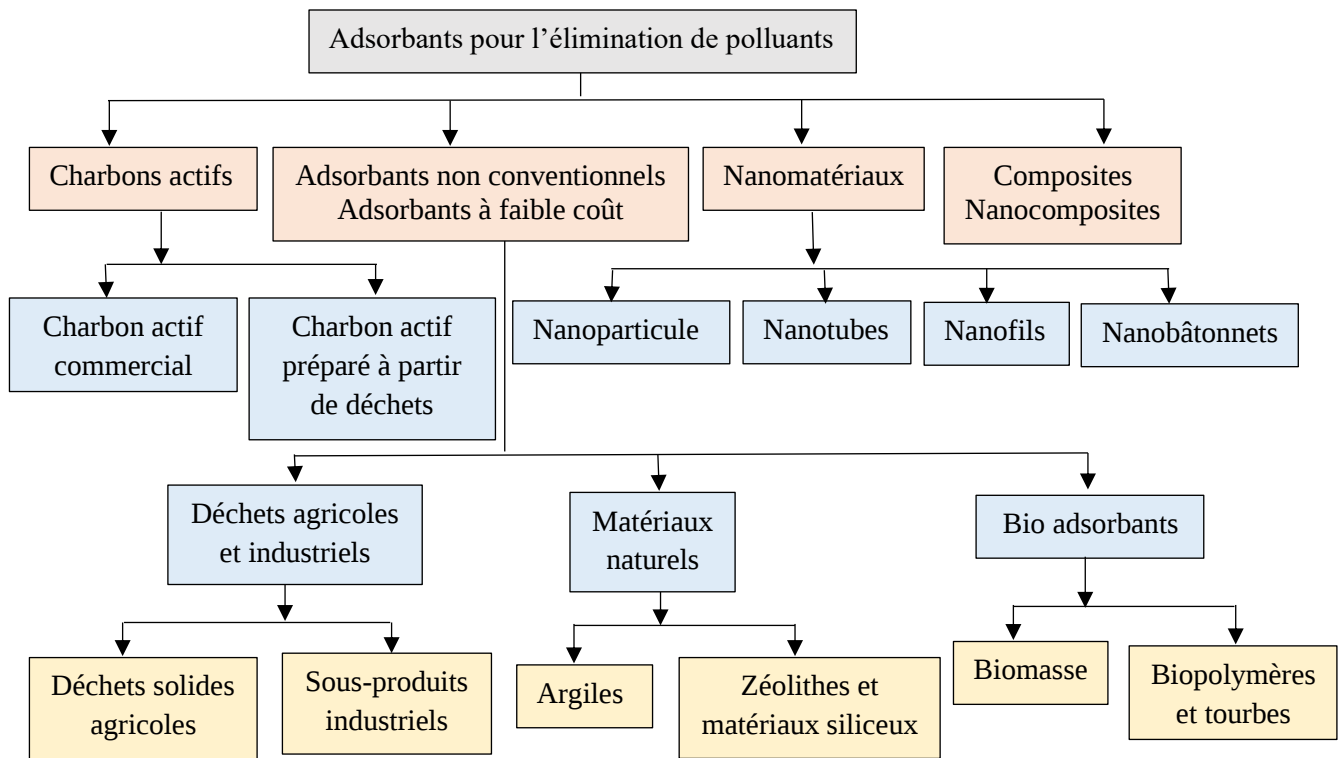


Figure 10 : Différents types d'adsorbants pour l'élimination de polluants en solution aqueuse  
Source : (125).

### I.2.3. Principaux adsorbants

#### I.2.3.1. Alumine activée

Cet adsorbant est une forme poreuse d'oxyde d'aluminium de formule chimique  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . La fabrication industrielle est réalisée par déshydratation thermique ou activation de l'aluminium trihydraté ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) ou gibbsite. La gibbsite est activée sous air à  $400^\circ\text{C}$  pour former la  $\gamma/\eta$ -Alumina qui possède une surface spécifique autour de  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (126). L'alumine activée est principalement utilisée pour la déshydratation de gaz et de l'air, mais elle a été remplacée par des matériaux zéolitiques dans différentes applications commerciales (127).

#### I.2.3.2. Gel de silice

La silice est un ensemble de solides minéraux de formule  $\text{SiO}_2$ , constitués de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  liés par les sommets. C'est un matériau présent à l'état naturel dans les minéraux et dans les plantes. Cependant, pour son usage industriel, la silice synthétique est très souvent amorphe (128). Les gels de silice ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) peuvent être obtenus par précipitation de la silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé (104). Leur surface spécifique peut varier de  $300$  à  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (129). Le gel de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie en phase liquide, il peut être également utilisé comme desséchant ou comme réactif (130).

### I.2.3.3. Zéolithes

Les zéolithes sont des matériaux aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchainements de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  **(131)**. La surface spécifique des zéolithes ne dépasse pas  $900 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , ce qui limite leur capacité d'adsorption. Leur formule empirique est  $\text{M}_{2/n}.\text{Al}_2\text{O}_3.x\text{SiO}_2.y\text{H}_2\text{O}$  où  $x$  est supérieur ou égal à 2,  $n$  est la valence du cation  $M$  et  $y$  représente la quantité d'eau présente dans les cavités. Cet arrangement forme un réseau cristallin ouvert où des cavités sont connectées par des fenêtres (pores, cavités + fenêtres) dans lesquelles peuvent pénétrer les molécules ainsi que des cations échangeables pour compenser la charge négative induite par la substitution du silicium par l'aluminium. Les cations peuvent être des métaux alcalins, alcalino-terreux, de transition, des protons ou des petits cations organiques **(132)**. Ces adsorbants sont utilisés pour la déshydratation de gaz, la séparation de l'adsorption des COV's, etc ...

### I.2.3.4. Argiles

En général, l'argile est définie comme étant toute fraction de sol d'aspect granulométrique de taille inférieure à  $2 \mu\text{m}$ . Cette fraction contient majoritairement des minéraux argileux mais aussi des minéraux accessoires de type quartz, oxyde de titane de très petite taille. Les argiles ont des surfaces spécifiques allant jusqu'à  $800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  **(124)**. En dehors de leurs multiples applications, les argiles sont reconnues pour leurs propriétés en adsorption dans les systèmes d'épuration des eaux.

### I.2.3.5. Charbons actifs

Le charbon actif est un matériau carboné solide sous forme granulé ou en poudre noire, ayant une porosité très développée avec une surface interne et une résistance mécanique élevée **(133)**. Le charbon actif ou carbone activé est un matériau connu pour sa forte capacité d'adsorption et fait partie des matériaux les plus couramment utilisés dans de nombreuses applications en phase liquide ou gazeuse pour ses propriétés structurales.

La préparation du charbon actif consiste habituellement en une carbonisation et une activation qui peuvent être effectuées séparément dans un processus en deux étapes ou combinées dans un processus en une seule étape **(134)**.

#### I.2.3.5.1. Etape de carbonisation

C'est la transformation d'une substance organique en charbon (ou carbone), gaz et goudron sous l'effet de la chaleur. Cette étape a pour but d'obtenir un produit parfaitement carboné avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée avec l'activation **(135)**. La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ  $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et qui n'ont pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation **(136)**. Ainsi, au cours de cette étape, les espèces autre que le carbone telles que : l'hydrogène, l'oxygène, les traces de sulfure ou d'azote, seront éliminés sous formes de produits volatils **(133)**. A cet effet, de nombreux auteurs ont étudié la carbonisation de matériaux lignocellulosiques et ont montré qu'elle se déroule en plusieurs étapes **(137)** :

- La forte dégradation du précurseur qui a lieu entre 200-350°C avec dégagement des gaz tels que : le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le méthane (CH<sub>4</sub>) et la vapeur d'eau,
- Distillation des hydrocarbures avec dégagement des goudrons entre 350-500°C,
- Au-delà de 500°C, on a le dégagement des gaz riches en hydrogène ; une diminution de la masse du précurseur indiquant que la structure de base du charbon est formée.

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysât sont **(138)** :

- La vitesse de chauffage du four (5°C.min<sup>-1</sup>, 10°C.min<sup>-1</sup> par exemple),
- La température finale de pyrolyse (300°C à 700°C),
- Le temps de résidence dans le four ou temps de séjour (1h à 4h),
- La nature du matériau de départ,
- La taille des particules (0,4mm à 3mm),
- La décomposition thermique des composants chimiques,
- Le traitement préalable réalisé dans les matériaux originaux.

#### **I.2.3.5.2. Etape d'activation**

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume, et dans une certaine mesure, d'élargir des pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents activants **(139)**. Selon la nature du précurseur (sa matière organique) et les conditions opératoires de fabrication, il est possible d'obtenir une gamme de matériaux adsorbants relativement larges, se distinguant par leur texture, leur structure poreuse et leur surface spécifique **(140)**. On distingue l'activation physique et l'activation chimique.

##### **I.2.3.5.2.1. Activation physique**

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000°C) du carbonisat par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution homogène de la taille des pores dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité **(139)**.

##### **I.2.3.5.2.2. Activation chimique**

L'activation chimique se pratique directement sur la matière brute. C'est un procédé qui met en jeu des agents très oxydants, tels que : l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), le chlorure de zinc (ZnCl<sub>2</sub>), l'hydroxyde de potassium (KOH), l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ... favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles (entre 400°C et 700°C) que dans l'activation physique **(141)**. Après réaction, le matériau est lavé

abondamment à l'eau afin d'éliminer toute trace d'agent chimique restant. Le traitement des précurseurs par cet agent chimique améliore le développement de la structure poreuse **(142)**. Cette réorganisation développe des micro et mésopores tout en gardant partiellement la porosité initiale du précurseur. L'imprégnation par des agents chimiques permet d'éviter la perte de masse trop importante et d'avoir des charbons actifs plus résistants avec une porosité mieux développée. Le choix de l'agent activant est souvent commandé par la nature des matériaux précurseurs et par les propriétés requises par le produit final **(143)**. Selon les auteurs, avec l'acide phosphorique par exemple, la microporosité du charbon actif sera prédominante, surtout pour de fortes concentrations en agent activant **(144,145)**.

Des tests d'activation chimique utilisant l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) comme agent activant ont été réalisés par différents auteurs, citons ainsi **(146–148)** qui ont obtenu des résultats prometteurs en terme d'amélioration de la surface spécifique : entre  $1264$  et  $1654 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  en utilisant les coques de noix de coco, entre  $1200$  et  $1880 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  en utilisant des coques d'argan,  $1720 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  en utilisant des noyaux de jujubes respectivement. En effet, Balogoun et al. **(146)** soutiennent que l'activation chimique avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  donne des charbons actifs avec une meilleure efficacité pour l'élimination des micropolluants organiques et inorganiques en raison d'un meilleur développement de leur porosité, surface spécifique et volume des pores. Aussi, d'autres auteurs soutiennent que l'activation chimique avec  $\text{H}_3\text{PO}_4$  présente l'avantage de la modification des groupes fonctionnels de surface et la structure des pores **(149)**, une remarquable capacité d'échange d'ions et une stabilité chimique aussi bien à des températures élevées dans les solutions aqueuses acides et basiques **(150)**.

L'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a été utilisé efficacement comme agent activant par plusieurs auteurs. La recherche menée par Cuerda-Correa et al. **(151)** où ils ont activé le bois de cèdre par imprégnation dans des solutions d'acide sulfurique à diverses concentrations de 5, 7 et  $10 \text{ mol.l}^{-1}$  et carbonisés sous flux d'azote à  $600$ ,  $700$  et  $800^\circ\text{C}$  pendant 2h a permis de développer des charbons actifs avec d'importantes surfaces spécifiques comprises entre  $874$  et  $1492 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . D'autres recherches utilisant l'acide sulfurique ont fait aussi preuve d'efficacité. Tel est le cas des travaux menés par Amibo et al. **(152)** qui ont utilisé les cosses de café comme précurseur activé dans une solution d'acide sulfurique à 3% et carbonisé dans un four à moufle à  $850^\circ\text{C}$  pendant 2h pour obtenir du charbon actif avec une surface spécifique de  $1396 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Par contre Belkharchouche et Meniai **(153)** ont développé des charbons actifs préparés à partir de cosse de fève avec une faible surface spécifique de  $38 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  avec un volume poreux de  $40,3 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  et a montré que l'activation par l'acide phosphorique semble être plus efficace que l'acide sulfurique pour la création des pores à un niveau d'activation équivalent.

L'hydroxyde de potassium (KOH) est un réactif efficace pour l'activation chimique car il a donné des résultats intéressants en matière d'amélioration de l'adsorbant. Il a été signalé dans les travaux de Narges et al. **(154)** une importante surface spécifique de  $1320 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour des charbons actifs préparés par activation d'épis de maïs dans une solution saturée d'hydroxyde de potassium pendant 1h puis carbonisés à  $550^\circ\text{C}$ . D'autres études ont comparé la production de charbons actifs à partir de pépins de raisins par activation à l'hydroxyde de potassium (KOH) ou au carbonate de potassium ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). D'après les résultats de ces travaux, les charbons actifs avec les surfaces spécifiques les plus importantes  $1238 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $1222 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  ont été obtenus à  $800^\circ\text{C}$  respectivement avec le carbonate de potassium à 50% en masse et avec l'hydroxyde de potassium à 25% en masse **(155)**.

D'autres réactifs ont aussi été utilisés pour l'activation chimique citons ainsi le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ). Benamraoui **(156)** a obtenu des charbons actifs avec des surfaces spécifiques intéressantes à partir des noyaux d'olives ( $915 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et des noyaux de nêfles ( $1093 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). C'est aussi le cas pour Boonamnuyvitaya et al. **(157)** qui ont synthétisé des charbons actifs à base de résidus de café ( $914 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Liou et al. **(158)** ont obtenu de bons résultats pour des charbons actifs à partir de bagasse de canne à sucre (entre  $1825$  et  $2289 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) et coques de graines de tournesol (entre  $1527$  et  $2240 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Daoud **(144)** précise que l'activation chimique par  $\text{ZnCl}_2$  produit des charbons actifs dont la structure dépend du rapport massique  $\text{ZnCl}_2$ /précurseur, pour un rapport inférieur à  $0,3$  on obtient une structure microporeuse. Cependant pour des rapports compris entre  $0,3 - 1$  une mésoporosité se forme en plus de la microporosité. Aussi, il rajoute que l'extraction complète du chlorure de zinc nécessite un lavage très poussé afin de rendre accessible la porosité. En effet, pour des applications de traitement des eaux, si le lavage de l'adsorbant activé au chlorure de zinc n'est pas effectif, le chlorure résiduel peut réagir avec la matière organique naturelle présente dans l'eau telle que les acides de type humiques et les fulviques pour former des trihalométhanes (THM) qui sont des composés toxiques pouvant affecter le milieu naturel.

Des exemples d'adsorbants synthétisés par activation physique ou chimique sont présentés dans le tableau VI.

Tableau VI : Exemples d'activation des charbons actifs

| Précurseur                | Activation | Conditions                                                      | Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) | Taille des pores                  | Référence    |
|---------------------------|------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------|
| Noix de coco              | Physique   | $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ;<br>$800^\circ\text{C}$ ;<br>2h-4, 5h | 522-581                                           | $20\text{\AA} - 500\text{\AA}$    | <b>(159)</b> |
| Tiges de riz              | Physique   | $\text{N}_2$ ; $700^\circ\text{C}$ ;<br>2h                      | 488,61                                            | $2\text{nm} - 269\text{nm}$       | <b>(160)</b> |
| Coquille de gland         | Physique   | $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ;<br>$850^\circ\text{C}$       | 1779                                              | $1,68\text{nm}$                   | <b>(161)</b> |
| Graine de palmier dattier | Physique   | $\text{CO}_2$ ;<br>$800^\circ\text{C}$ ; 1h                     | 666                                               | -                                 | <b>(162)</b> |
| Coquille de noix de coco  | Chimique   | $\text{H}_3\text{PO}_4$                                         | 1264-1653,7                                       | $1,85\text{nm} - 3,454\text{nm}$  | <b>(146)</b> |
| Tige de tabac             | Chimique   | $\text{KOH}$ ,<br>$\text{K}_2\text{CO}_3$ ,<br>$\text{ZnCl}_2$  | 2-1347,3                                          | $0,4 \text{ nm} - 50\text{nm}$    | <b>(163)</b> |
| Bois de cèdre             | Chimique   | $\text{H}_2\text{SO}_4$                                         | 874-1492                                          | $18,8\text{\AA} - 21,3\text{\AA}$ | <b>(151)</b> |
| Noyaux de cerise          | Chimique   | $\text{H}_3\text{PO}_4$                                         | 1119-1773                                         | $4\text{\AA} - 60\text{\AA}$      | <b>(164)</b> |

#### I.2.3.5.3. Différentes formes de charbons actifs

Contrairement aux argiles qui ne se présentent que sous formes de poudres, il est possible de présenter le charbon actif sous différentes formes : le charbon actif en poudre (CAP), le charbon actif en grain (CAG) ou en micrograins ( $\mu\text{CAG}$ ) et le charbon actif en tissu (CAT). Suivant l'application finale, chaque forme présente ses avantages et ses inconvénients (Tableau VII). Ces différentes formes des charbons actifs offrent la possibilité de formuler ou

de façonner les matériaux composites à partir d'argiles et de charbons actifs de plusieurs manières.

Tableau VII : Classification des formes des charbons actifs  
Source : (165,166)

| Types de CA          | CAP                                           | CAG                           | μCAG                                                                          | CAT                                                     |
|----------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <b>Granulométrie</b> | < 0,2 mm                                      | > 0,2 mm                      | < 100 μm                                                                      | -                                                       |
| <b>Avantages</b>     | Bonne capacité d'adsorption                   | Bon filtre                    | Grande surface spécifique<br>Cinétique rapide d'adsorption                    | Meilleure cinétique d'adsorption                        |
| <b>Inconvénients</b> | Quantité importante<br>Régénération difficile | Surfaces spécifiques réduites | Filtration difficile<br>Tendance à l'agglomération<br>Production peu couteuse | Risques de déchirement pour les débits de fluide élevés |
| <b>Applications</b>  | Traitement en phase gazeuse et aqueuse        | Traitement en phase aqueuse   | Traitement en phase gazeuse et aqueuse                                        | Traitement en phase gazeuse                             |

#### I.2.4. Matériaux composites et traitement des eaux

Le charbon actif est le principal adsorbant utilisé dans la pratique. L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface. Outre ces propriétés d'adsorption, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer de nouvelles molécules (167,168).

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires (167,169).

Ces deux matériaux (argiles et charbons actifs) ayant des capacités d'adsorption intéressantes et très différentes, leurs combinaisons pourraient permettre d'obtenir de nouveaux matériaux aux propriétés physico-chimiques complémentaires. Plusieurs articles de la littérature ont rapporté les résultats de nombreuses publications sur l'efficacité de l'élimination de la matière organique et minérale des lixiviats à partir des charbons actifs issus de déchets agroalimentaires dans les systèmes (170–176), à partir des argiles et des matériaux composites à base d'argiles ou de charbon actif (170,177).

##### I.2.4.1. Mise en forme des matériaux composites par granulation

La granulation est définie par les auteurs comme un procédé qui consiste à transformer des particules de poudres cristallisées ou amorphes en agrégats solides, plus ou moins résistants et plus ou moins poreux appelés granulés ou grains (178). Les applications les plus importantes de la granulation sont dans le domaine pharmaceutique pour la préparation des comprimés et des gélules, dans l'industrie agroalimentaire pour améliorer les propriétés physiques ou mécaniques de certains aliments, dans le traitement des eaux pour l'immobilisation des adsorbants afin de faciliter leur mise en œuvre et améliorer leur propriétés physiques (179). La mise en forme par granulation présente de nombreux avantages en

adsorption parmi lesquels la réduction de l'état pulvérulent afin de minimiser les pertes et les pollutions, l'augmentation de la densité apparente des grains afin de faciliter le stockage, le transport et la manutention, la réduction du colmatage pour des applications en lit filtrant. La littérature mentionne deux voies de granulation : la granulation par voie sèche et la granulation par voie humide ; cette dernière étant la plus utilisée **(180)**.

#### **I.2.4.1.1. Granulation par voie sèche**

Dans cette voie, les particules à granuler sont homogénéisées et subissent une compression. Pour assurer une meilleure cohésion, il est nécessaire d'ajouter à la poudre à granuler, des liants ou agglutinants sous forme de poudre sèche. A titre d'exemple, Dupe et al. **(181)** ont procédé par granulation par voie sèche pour synthétiser des pastilles destinées à rétablir l'état chimique et écologique des eaux. La préparation a été réalisée comme suit : les poudres des matières premières (zéolithe, bicarbonate de sodium, lithothamne acide citrique et sorbitol) sont mélangées de façon homogène grâce au mélangeur « Resodyn Acoustic Mixer » et compacté à l'aide d'une presse uni-axiale à différentes pressions avant d'être testées. Dans ce procédé, le sorbitol agit comme liant. Cette voie a été utilisée dans d'autres recherches, c'est le cas des travaux de Latour et al. **(182)** qui ont développé un matériau composite carbonate de calcium/charbon actif dans le but de coupler reminéralisation et adsorption appliquée au traitement des eaux. En effet, dans leurs travaux, le mélange homogène de poudres de carbonate de calcium et de charbon actif a été compacté sous forme de pastille de 13 mm de diamètre à l'aide de la presse manuelle *SPECAC*. Lors du mélange des poudres, l'alcool polyvinylique (PVA) a été légèrement pulvérisé afin de faciliter la cohésion des particules et la tenue des pastilles.

#### **I.2.4.1.2. Granulation par voie humide**

C'est une technique d'accroissement de la taille des poudres par agitation et collision, associée à la pulvérisation d'un liquide de mouillage permettant de créer des liaisons entre les particules par des « ponts liquides » qui, après séchage, donnent naissance à des ponts solides assurant la cohésion **(183)**. Lors de la formation des grains, le liant joue un rôle déterminant. Il peut être ajouté sec ou en solution dans le liquide de mouillage qui généralement est l'eau. A titre d'exemple, Chekname, (2010) a utilisé cette voie de synthèse pour préparer des grains à la fois uniformes et consistants pour l'adsorption dynamique sur lit fixe du jaune basique 28 et du vert de malachite en solution aqueuse **(184)**. La granulation a été réalisée en utilisant une argile bentonite algérienne initialement traitée et modifiée par pontage à l'aide d'un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement et du silicone comme liant. Cette voie de synthèse fut aussi explorée par Puganeshwary et al. **(185)** lors de la synthèse des billes composites charbon actif/alginate/carbonate de calcium pour l'élimination de la turbidité des eaux de rivières. Les grains ont été préparés en dispersant le mélange de ces réactifs dans de l'eau distillée par agitation mécanique sur plaque chauffante puis en l'injectant dans une solution de chlorure de calcium 0,3M.

#### **I.2.4.2. Adsorption des polluants sur les matériaux composites**

L'adsorption de polluants organiques et minéraux s'est révélée très efficace sur les charbons actifs, les argiles, les zéolites, les aluminés activées, les gels de silice. Néanmoins dans le cas de certains polluants, des surdosages de matériau adsorbant sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui peut rendre le coût de l'opération excessif. De nombreux types de matériaux et de procédés industriels les utilisant ont été testés, principalement en vue d'améliorer la

capacité d'adsorption ou les coûts de régénération des adsorbants. Les efforts de la recherche portent sur l'utilisation de nouveaux adsorbants dérivés de biomatériaux **(186)** (cellulose, chitosane,...) ainsi que sur le développement d'adsorbants sélectifs. Par ailleurs les travaux les plus récents tendent à combiner ces adsorbants entre eux ou avec des objets possédant des propriétés physiques ou chimiques originales de façon à obtenir des matériaux composites multifonctionnels **(187)**. A titre d'exemple, Rawat et al. (2021) ont étudié l'adsorption de l'arsenic As (V) sur des billes bionanocomposites. Pour ce faire, des billes d'oxyhydroxyde de fer et des billes de chitosane ont été préparées par précipitation progressive d'ions ferriques dans la matrice de gel polymère **(188)**. Les billes obtenues avaient une bonne capacité d'adsorption de l'arsenic 20,9 mg.g<sup>-1</sup>. D'après ces résultats, les billes usagées pourraient être facilement recoltées à l'aide de NaOH 0,1 M et utilisées pour plusieurs cycles sans lixiviation significative. De leur côté, Najeh et al. (2021) ont synthétisé des composites biopolymères à partir de nanocristaux de cellulose de coque d'amande **(189)**. Les composites ont été obtenus par un procédé de dissolution de nanocristaux de cellulose dans un liquide ionique vert le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium. L'étude des performances de ce composite en tant qu'adsorbant pour l'élimination des ions Cu<sup>2+</sup> en solution aqueuse en mode batch a révélé une grande capacité d'adsorption de 131,16 mg.g<sup>-1</sup>. Aussi, l'adsorbant synthétisé pourrait être régénéré à l'aide d'une solution HCl diluée (0,1M). Quant aux recherches de Tiantian en 2021, un nouveau composite photocatalytique à base de biopolymère, polyaniline/cellulose acide dicarboxylique oxyde de graphène a été synthétisé et utilisé pour éliminer le rouge brillant réactif K-2G. Ce composite a révélé une capacité d'adsorption de 447 mg.g<sup>-1</sup> **(190)**.

#### **I.2.4.3. Encapsulation des matériaux adsorbants**

D'autres travaux ont synthétisé des adsorbants composites à moindre coûts, aux propriétés mécaniques supérieures et au nombre plus élevé de groupements fonctionnels par encapsulation des particules de charbons actifs dans support polymère, principalement à base de chitosane et d'alginate **(191)**. C'est le cas des travaux de Shahim et al. en 2012 qui ont étudié l'élimination comparée du cadmium d'une solution aqueuse diluée sur du charbon actif commercial, du biosorbant chitosane et un composite chitosane/charbon actif. Pour la préparation du composite, 20g de charbon actif ont été versés dans de l'acide oxalique 0,2M pendant 4h. Après filtration, le charbon actif est lavé à l'eau déionisée et séchée à 70°C pendant 12h. 10 g de chitosane a été mélangé à 1 L de solution d'acide oxalique 0,2M sous agitation continue à 45-50°C pour faciliter la formation de gel **(192)**. Ensuite 20g du charbon actif traité ont été ajoutés lentement au gel de chitosane sous agitation pendant 16h à 45-50°C. Les billes composites sont ensuite préparées par ajout goutte à goutte du mélange gel de charbon actif dans un bain de précipitation de NaOH 0,7M puis filtrées et lavées plusieurs fois à l'eau déionisée jusqu'à un pH neutre avant d'être séchées dans un four à 50°C. Selon les résultats expérimentaux et dans les conditions optimales, 100% du cadmium a été éliminé par les trois types d'adsorbants soit une capacité d'adsorption de 10,3 mg.g<sup>-1</sup>, 10 mg.g<sup>-1</sup> et 52,63 mg.g<sup>-1</sup> respectivement. D'autres auteurs ont synthétisé des billes composites mésoporeuses alginate/charbon actif en piégeant de la poudre de charbon actif dérivé de la peau du mangoustan dans des billes d'alginate de calcium pour l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse **(193)**. Pour la préparation des billes composites, 16 g de charbon actif a été mélangé à 8 g d'alginate de sodium et une pâte a été préparée en ajoutant 400 mL d'eau distillée. L'immobilisation de la poudre de charbon actif a été réalisée dans un bécher de 1L contenant une solution de CaCl<sub>2</sub> 0,1M avec une vitesse d'agitation de 45 trs.min<sup>-1</sup>. Les billes sont ensuite laissées dans la solution de CaCl<sub>2</sub> pendant une nuit pour assurer la gélification complète, puis lavées plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer le CaCl<sub>2</sub> non lié

à la surface des billes. Enfin les billes composites sont séchées à 60°C pendant 24h avant toute utilisation. Les résultats des tests d'adsorption en batch ont révélé une capacité maximale d'adsorption de 230 mg.g<sup>-1</sup> atteinte pour 100 mg.L<sup>-1</sup> de solution. Par ailleurs, Pawar et al. (2018) ont étudié l'élimination du plomb, du cadmium et de l'arsenic à l'aide de billes composites de charbon actif et d'argiles modifiées à l'oxyde de fer à partir de solutions aqueuses. Pour la synthèse de ces billes, 8g d'alginate de sodium a été dispersé dans 650 mL d'eau distillée sous agitation continue. Après homogénéisation, 40g de poudre de charbon actif/bentonite modifiée par de l'oxyde de fer ont été ajoutés à la suspension d'alginate et l'ensemble est mélangé à l'aide d'un agitateur mécanique. Ensuite le mélange homogène est versé goutte à goutte à l'aide d'un entonnoir de séparation dans un bain de coagulation contenant 200 mL de solution à 2% de CaCl<sub>2</sub>. Les billes sphériques obtenues avec un diamètre entre 3,5 et 4 mm sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée puis séchées à 80°C et conservées pour utilisation ultérieure. Les billes composites obtenues avec une surface spécifique de 433 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ont présenté des capacités d'adsorptions 74,2 mg.g<sup>-1</sup>, 41,3 mg.g<sup>-1</sup> et 5 mg.g<sup>-1</sup> respectivement pour l'élimination du plomb, du cadmium et de l'arsenic **(194)**.

#### **1.2.4.4. Mise en forme des matériaux adsorbants par consolidation thermique**

Dans leurs travaux, Kaiser et al. (2020) ont mené des investigations sur la capacité thermique spécifique des adsorbants composites consolidés à une température de l'ordre de 30 à 120°C. Les composites ont été synthétisés comme suit : des pourcentages variés de charbon actif Maxsorb III et les nanoplaquettes de graphène sont mélangés à la solution liante d'alcool polyvinylique ou de polyvinylpyrrolidone (10% en masse). Le mélange final est ensuite consolidé à l'aide d'une machine de compression à une pression de 15 MPa **(195)**. Ensuite les adsorbants composites consolidés sont séchés à 120°C pendant 24h avant toute utilisation. Les recherches menées par Ruifeng et al. en 2010 ont permis de synthétiser des composites charbon actif-zéolithe à partir d'élutrilithe, matériau riche en kaolinite en utilisant le brai comme liant. La synthèse du composite a été réalisée via trois voies principalement : la calcination de l'élutrilithe et du brai à 850°C pendant 2h, l'activation au CO<sub>2</sub> du matériau carboné à 850 ou 900°C pendant 8 à 32h et la conversion hydrothermale dans une solution de NaOH à 3,5-5M. Ces composites obtenus ont développé des surfaces spécifiques comprises entre 36 et 325 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> **(196)**. D'autres travaux se sont investis à la synthèse de nouveaux adsorbants composites magnéto-carbone noir-argile dérivés de l'argile feldspathique et du péricarpe du fruit du gland pour éliminer le bleu de méthylène et le cadmium en solutions aqueuses. Les composites sont préparés en calcinant l'argile feldspathique, le péricarpe pulvérisé et les nanoparticules de magnétite traitée. Une solution de NaOH 1M a été ajoutée goutte à goutte pour augmenter le pH de la suspension à 10 et précipiter les nanoparticules de magnétite à la surface des argiles et du péricarpe pulvérisé. Avant calcination à 250°C pendant 4h, la solution est agitée pendant 30 min avant d'être séparée par centrifugation à 2500 trs.min<sup>-1</sup> pendant 4 min puis séchée à 110°C pendant 1h. Les capacités maximales d'élimination du bleu de méthylène et du cadmium en solutions aqueuse étaient de 14,4 mg.g<sup>-1</sup> et 17,8 mg.g<sup>-1</sup> respectivement **(197)**. Dans le but de réduire les concentrations de ciprofloxacine, des billes composites minérales de biocharbon et d'argile activée au dioxyde de carbone ont été synthétisées par Arif et al. en 2022. Ces composites ont été formulés en mélangeant 50 g de poudre de montmorillonite avec 2L d'eau déionisée et en sonifiant pendant 30 min dans un ultrasonicateur. Ensuite 250 g de biomasse constituée de cosses de riz ont été mélangées à la suspension de montmorillonite sous agitation pendant 2h. Ensuite, le mélange a été filtré puis séché pendant une nuit à 80°C. La biomasse traitée à la montmorillonite est activée sous flux de CO<sub>2</sub> par pyrolyse à 350 et 650°C. Les billes

#### I.2.4.5. Mise en forme pour des applications membranaires

Compte tenu de leurs capacités à adsorber un large spectre de polluants, l'utilisation des matériaux composites est de plus en plus fréquente permettant d'améliorer efficacement la rétention des contaminants organiques et des métaux lourds dans les eaux usées.

#### I.2.4.6. Propriétés de quelques liants utilisés dans la formulation des composites

#### I.2.4.6.1. Alcool polyvinylique (PVA)

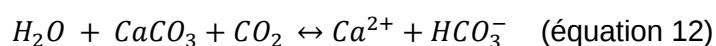
Acétate de polyvinyle
 NaOH
Alcool polyvinylique

Méthanol
 (équation 11)

Selon les auteurs, le PVA offre de multiples avantages tels une durabilité élevée, une biocompatibilité, une bonne résistance à la traction et une bonne dégradabilité. Il présente des propriétés d'adsorption en raison de la présence des groupes hydroxyles libres qui peuvent servir de sites d'adsorption pour les ions de métaux lourds, les colorants anioniques et les colorants cationiques **(202–204)**. L'alcool polyvinylique a la capacité de former un film régulier et est souvent utilisé dans les colles et les peintures. Il est également utilisé dans de nombreuses applications industrielles dans le textile et dans l'agroalimentaire.

#### I.2.4.6.2. Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est l'un des minéraux les plus abondants. On le trouve dans les calcaires massifs qui sont d'anciens dépôts sédimentaires marins d'origine chimique, dans d'anciens dépôts d'origine appelés craies, constitués d'éléments de squelettes externes de végétaux ou bien encore, dans des marbres calcaires d'origine métamorphiques issus de la transformation des roches sédimentaires sous l'effet de la température et de la pression. Dans le cas du traitement des eaux souterraines, s'appliquant sur des volumes faibles (inférieurs à 1000 m<sup>3</sup>.jour<sup>-1</sup>), la filtration/percolation sur les carbonates de calcium marins ou terrestres est utilisée dans la région Limousin. L'équilibre calco-carbonique s'exprime selon la réaction suivante (équation 12) **(182)** :



#### I.2.4.6.3. Amidon

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités de glucose C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Cette substance glucidique de réserve des plantes représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve stocké dans les organes de réserve des végétaux tels que les céréales (30-70% de la matière sèche), les tubercules (60-90%) et les légumineuses (25-50%) **(205)**. L'amidon est un mélange de deux homopolymères du glucose, l'un quasiment linéaire (l'amylose) et l'autre ramifié (l'amylopectine) (Figure 11). Purifié et séché, l'amidon se présente sous forme d'une poudre blanche composée de grains microscopiques (ou granules) denses, d'aspect et de structures caractéristiques de la plante dont ils proviennent **(206)**.

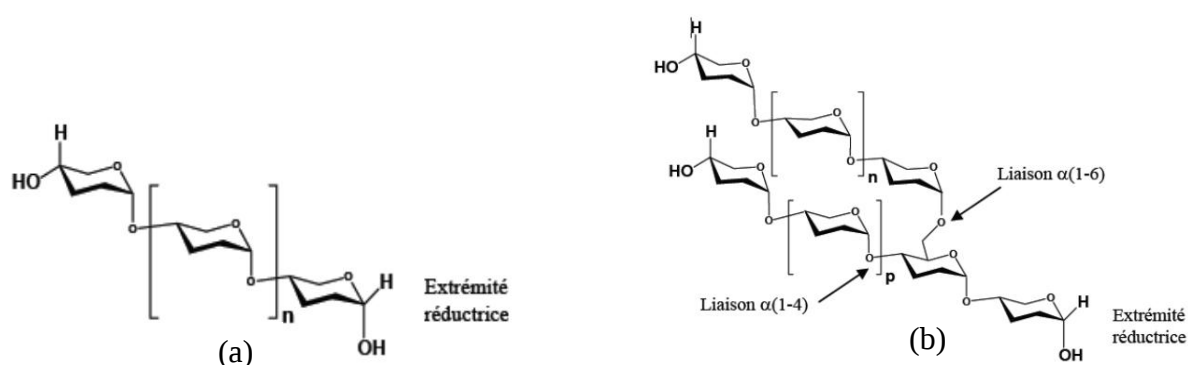


Figure 11 : Représentation schématique de la structure de l'amylose (a) et de l'amylopectine (b)

Source : **(206)**

Les matières premières les plus utilisées pour obtenir l'amidon sont le maïs et la pomme de terre qui contiennent respectivement 71 et 74% d'amidon rapporté à l'extrait sec **(207)**. L'amidon est utilisé comme agent épaississant, liant, gélifiant et comme matière sucrante. Il est responsable de la texture d'une grande diversité d'aliments (soupes, sauces, etc).

L'amidon peut également trouver des applications dans de nombreux secteurs industriels non alimentaires : production papetière, industrie pharmaceutique, cosmétique, textile, etc **(208)**. Des applications comme liant sont également possible dans le domaine des matériaux de construction **(209)**.

#### I.2.4.6.4. Ethylcellulose

L'éthylcellulose est un polymère synthétique dérivé de la cellulose. L'éthylcellulose possède la capacité de former des films lorsqu'elle est dissoute dans des solvants appropriés. Ces films peuvent être utilisés comme agents d'enrobage pour contrôler la libération de médicaments par exemple. Elle est également utilisée dans d'autres applications industrielles telles que l'alimentaire et l'industrie chimique **(210,211)**. L'éthylcellulose est une poudre blanche largement utilisée pour ses nombreuses propriétés polyvalentes telles que **(212)** :

- Un point de fusion 240-255°C ;
- Une plage de densité comprise entre 1,07 et 1,18 ;
- L'insolubilité dans l'eau mais soluble dans de nombreux solvants organiques tels que l'alcool, l'éther, les cétones et les esters ;
- Une stabilité par rapport à la lumière, à la chaleur, l'oxygène, l'humidité et les autres produits chimiques ;
- Sa non-toxicité, non irritant.

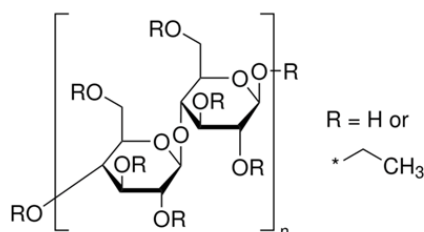


Figure 12 : Représentation chimique de l'éthylcellulose

Source : **(212)**

#### I.2.4.6.5. Psyllium

Le psyllium est une fibre soluble présente dans les cosses des graines de *Plantago ovata*, une plante herbacée originaire de l'Inde **(213)**. Les graines de psyllium sont utilisées commercialement pour la production de mucilage. Le mucilage obtenu est une matière hydrophile fibreuse blanche qui forme un gel mucilagineux clair et incolore en absorbant de l'eau. Des études physiques et chimiques de la fraction active du mucilage de psyllium montrent qu'elle contient 22,6% d'arabinose (Figure 13a) et 74,6% de xylose (Figure 13b) sur une base molaire **(214)**.



Figure 13 : Structure chimique de l'arabinose (a) et du xylose (b)

Source : (a) **(215)**, (b) **(216)**

Le psyllium trouve de nombreuses applications que ce soit pour des usages traditionnelles (comme plante médicinale contre la constipation, pour la réduction des risques de diarrhée chronique, la dysenterie et d'autres troubles intestinaux), des applications pharmaceutiques (pour réduire le taux de cholestérol sanguin et donc les facteurs de risques des maladies du système cardiovasculaire ; il favoriserait l'augmentation du nombre de globules blancs, la réduction de l'hyperglycémie dans le diabète, la régulation de la fonction intestinale). dans l'industrie agroalimentaire, le psyllium est utilisé comme stabilisateur de base des glaces, comme ingrédient des chocolats et autres produits alimentaires. Il peut être utilisé comme substitut, épaississant et liant dans les boissons, le pain, les biscuits, les gâteaux, les confitures, etc...). Dans l'industrie pharmaceutique, le psyllium est aussi utilisé comme agent épaississant lors de la formulation des capsules **(217)**.

### I.2.5. Outils de caractérisation des adsorbants

Pour des applications dans le traitement des eaux, la connaissance des caractéristiques physiques et chimiques des adsorbants est nécessaire. Outre la capacité d'échange cationique qui s'applique le plus souvent aux argiles, les outils de caractérisation détaillés dans les paragraphes suivants sont applicables aussi bien aux charbons actifs, aux argiles et par conséquent aux composites à base de ces deux matériaux.

#### I.2.5.1. Caractérisation chimique

##### I.2.5.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est un outil puissant pour l'étude de l'état solide cristallisé. Le diffractogramme X renseigne sur la composition de la roche argileuse, du charbon actif, du composite ; et la présence d'impuretés.

Le principe de la méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur les corps cristallins (Figure 14). Ces derniers sont considérés comme des assemblages de plans réticulaires, plus ou moins denses, séparés par des distances caractéristiques (distance réticulaire). Le rayonnement de longueur d'onde suffisamment faible permet d'obtenir des diffractions sur les plans réticulaires. Ainsi un faisceau de rayons X incidents de longueur d'onde ne sera réfléchi par une famille de plan (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans selon un certain angle dit angle de Bragg **(124)** :

$$2d(hkl). \sin\theta = n\lambda \quad (11) \quad (\text{équation 13})$$

Avec d la distance réticulaire ;  $\theta$  l'angle de réflexion ; n l'ordre de réflexion et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement qui dépend de la nature de l'anticathode.

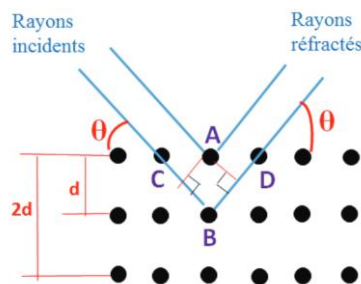


Figure 14 : Principe de l'analyse par la DRX

Source : **(124)**

#### I.2.5.1.2. Analyse par fluorescence X (FX)

La spectrométrie de fluorescence X (FX ou XRF) est une technique d'analyse élémentaire qui permet la détermination qualitative et quantitative des espèces chimiques élémentaires contenues dans un échantillon.

Le principe consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de photons X *primaires* avec une énergie suffisante. Lorsque l'énergie incidente est supérieure à l'énergie de liaison d'une sous-couche électronique A d'un atome, un électron peut être éjecté de cette sous-couche A, ce qui génère une lacune. Cette lacune est comblée lors de la relaxation atomique par un électron d'une sous-couche électronique supérieure B et un rayonnement de *fluorescence*, également dans le domaine des rayons X est émis. Ce rayonnement X secondaire est caractéristique de la transition énergétique de l'électron de la sous-couche B vers la sous-couche de la lacune de l'atome. Généralement, la notation de *Siegbahn* est utilisée pour nommer les pics de fluorescence X. L'identification des pics de fluorescence X permet de déterminer les éléments présents dans l'échantillon (aspect qualitatif). Le nombre de photons de fluorescence X émis par un élément chimique dans un volume infinitésimal du de l'échantillon est de plus proportionnel au nombre d'atomes présents de cet élément (aspect quantitatif) **(218)**.

#### I.2.5.1.3. Etude de l'analyse élémentaire CHONS

Cette analyse permet de déterminer les teneurs en éléments Carbone (C), Hydrogène (H), Azote (N), Soufre (S) et Oxygène (O) contenues dans les échantillons homogènes et secs.

L'analyse est basée sur les méthodes de Pregi et Dumas avec dosage du carbone sous forme CO<sub>2</sub>, de l'hydrogène sous forme H<sub>2</sub>O, de l'azote sous forme NO et du soufre sous forme SO<sub>2</sub> **(136)**.

#### I.2.5.1.4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

L'étude par spectroscopie infrarouge FT-IR a pour but de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface des matériaux.

Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des matériaux. La spectroscopie est donc l'une des méthodes spectrales. Elle permet l'identification des groupements fonctionnels **(219)**.

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). La spectroscopie est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié **(98)**.

#### I.2.5.1.5. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/ATD)

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode complémentaire à l'analyse thermogravimétrique. Elle repose sur la mesure de la différence de température entre un échantillon et une référence inerte lorsqu'ils sont soumis à un programme de chauffage. La

courbe met en évidence des pertes d'eau (réactions endothermiques), mais aussi les recristallisations, les recombinaisons (réactions exothermiques) et les phénomènes d'oxydation de la matière organique (220).

#### **I.2.5.1.6. Etude du potentiel zêta par zétamétrie**

Le potentiel zêta ( $\zeta$ ) des particules permet une estimation de la charge totale portée par celles-ci, et par conséquent peut conduire à l'interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption de composés organiques.

Le principe de la zétamétrie repose sur la mesure de la mobilité électrophorétique des particules chargées en suspension dans un réservoir électrolytique. L'application d'un champ électrique entraîne les particules chargées vers l'électrode de charge opposée : c'est le phénomène d'électrophorèse. Simultanément à l'électrophorèse intervient le phénomène d'électroosmose. Les parois de la cellule étant chargées, il en résulte, sous l'effet du champ électrique appliqué, un déplacement du fluide dans son ensemble, selon un profil parabolique. La mobilité  $U_e$  des particules est définie comme le rapport entre leur vitesse  $V$  et le champ électrique  $E$  appliqué :  $U_e = V/E$ . La mobilité électrophorétique ( $U_e$ ) est liée à la valeur du potentiel électrocinétique zêta ( $\zeta$ ) (124).

#### **I.2.5.1.7. Etude des quantités de groupements fonctionnels de surface**

Les fonctions chimiques de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface du charbon actif. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques ou neutres (221). Selon la nature des groupements et le pH de la solution, la surface de l'adsorbant peut développer soit des charges positives soit des charges négatives, qui sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion entre le charbon actif et le soluté. Ces propriétés de surface influent donc sur la sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis des espèces en solution et selon les conditions opératoires (222).

Les quantités de groupements fonctionnels de surface sont déterminées par la méthode de Boehm (223). Cette méthode consiste à neutraliser les groupements acides et basiques de la surface des charbons, par des solutions basiques et acides respectivement. La quantité de groupements présents à la surface est obtenue par différence entre les quantités d'acide ou de bases dosés en solution, avant ou après immersion du charbon actif. Les groupements basiques sont dosés dans leur globalité, les groupements acides sont dosés séparément en utilisant différentes bases de forces différentes. Ainsi la soude permet de doser tous les groupements acides exceptés les groupements carbonyles, le carbonate de sodium neutralise les groupements carboxyles et lactones, l'hydrogénocarbonate de sodium neutralise les carboxyles uniquement. L'éthylate de sodium permet de doser les groupements carbonyles. L'acide chlorhydrique neutralise quant à lui tous les groupements basiques.

#### **I.2.5.1.8. pH au point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ )**

Le pH au point de charge zéro  $pH_{PZC}$  correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes d'adsorption, ce qui est le cas pour les charbons actifs (224). Ce paramètre est souvent déterminé suivant la méthode de dérive de (225). Cette méthode consiste à introduire un

volume donné d'eau distillée dans des flacons fermés et d'ajuster le pH ( $pH_i$ ) de chacun à des valeurs comprises entre 2 et 12 avec des solutions de NaOH ou HCl 0,1M puis d'ajouter à chaque flacon une quantité donnée de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues sous agitation, à température ambiante pendant 24h et le pH final ( $pH_f$ ) est déterminé. Sur un graphe, on trace  $pH_f = f(pH_i)$ , le  $pH_{PZC}$  correspond à la bissectrice de cette courbe avec la droite  $pH_f = pH_i$ .

#### I.2.5.1.9. Indice d'iode et indice de bleu de méthylène

Certaines molécules sont plus généralement utilisées pour évaluer la capacité d'adsorption des matériaux adsorbants. Les auteurs utilisent fréquemment les molécules d'iode et de bleu de méthylène pour caractériser les adsorbants destinés au traitement des eaux usées. Les résultats des tests d'indices d'iode et de bleu de méthylène fournissent une estimation de la capacité d'adsorption mais ne renseignent aucune donnée sur les propriétés intrinsèques du matériau **(226)**. D'où la nécessité de réaliser en plus des analyses de surfaces. Selon des études **(227)**, la détermination des indices d'iode présente un double objectif : elle permet d'étudier d'une part le rôle joué par l'activation sur l'augmentation du diamètre des pores, d'autre part c'est un test de contrôle de l'efficacité des charbons actifs obtenus dans les applications en phase aqueuse. En règle générale, l'adsorbant avec l'indice d'iode le plus élevé présentera la surface spécifique la plus importante et convient à l'adsorption. Les études d'adsorption du bleu de méthylène sont largement utilisées pour évaluer les adsorbants car ce colorant peut être considéré comme un modèle de pollution visible et un indicateur de mésoporosité **(228)**. Plusieurs auteurs utilisent ces deux paramètres indicateurs de performance des adsorbants. Cependant l'indice d'iode apparaît comme l'indicateur le plus utilisé. A titre d'exemple, des auteurs ont synthétisé des charbons actifs à partir de déchets agricoles (résidus de Moabi, coques d'arachide, de cabosse de cacao, de noyaux de *Balanites Eagyptica* et *Zizyphus Mauritana*) par activation chimique soit à l'acide phosphorique, soit à la soude ou encore à l'hydroxyde de potassium avec des indices d'iodes compris entre 600 et 1500  $mg.g^{-1}$  **(229–231)**.

#### I.2.5.1.10. Capacité d'échange cationique

Afin d'établir l'électroneutralité au niveau de l'interface solide-liquide, les charges de surface seront compensées par des ions de charge opposée provenant de la solution, généralement des cations pour les argiles. La capacité d'échange cationique CEC est définie comme le nombre de cations monovalents ou équivalents qu'il est possible de substituer aux cations échangeables pour compenser la charge électrique de 100g de matériau **(232)**. Ce paramètre est exprimé en quantité de charges par unité de masse ( $még/100g$ ). La capacité d'échange cationique de quelques types d'argiles est résumée dans le tableau VIII.

Tableau VIII : Capacité d'échange cationique de quelques types d'argiles  
Source : **(101,124)**

| Types d'argiles | CEC ( $még/100g$ ) |
|-----------------|--------------------|
| Kaolinite       | 3-15               |
| Smectite        | 80-150             |
| Montmorillonite | 80-150             |
| Illite          | 10-40              |
| Vermiculite     | 100-150            |

## I.2.5.2. Caractérisation physique et texturale

### I.2.5.2.1. Etude de la surface spécifique par la méthode du BET

La surface spécifique appelée également aire massique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes ou aux molécules de l'adsorbat. Sa connaissance est d'une grande importance dans la caractérisation des matériaux adsorbants.

L'application de la théorie du BET (Brunauer-Emmet-Teller) à partir des isothermes d'adsorption de l'azote pour la détermination de la surface spécifique est la méthode la plus utilisée pour caractériser les matériaux. La théorie du BET repose sur l'hypothèse d'une adsorption multimoléculaire due à des liaisons faibles de type van der Waals **(124)**. Cette approche consiste à faire adsorber sur un support solide préalablement activé par un traitement thermique, des molécules dont on connaît leur dimension et leur possibilité d'arrangement. L'azote  $N_2$  est le gaz le plus utilisé dans cette méthode car aucune interaction spécifique n'intervient durant son mécanisme d'adsorption. L'énergie d'adsorption d'une molécule sur la surface possède une valeur particulière. Au-delà de la première couche d'eau, l'énergie d'adsorption d'une molécule est supposée être indépendante du rang de la couche. Le calcul complet pour obtenir l'équation BET de l'isotherme d'adsorption :

$$p/[V(p_0 - p)] = [1/(V_M C)] + [(C - 1)/(V_M C)] * p/p_0 \quad (\text{équation 14})$$

$p$  : pression d'équilibre (kPa) ;  $p_0$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température d'essai (kPa) ;  $V$  : volume de vapeur adsorbée par gramme du solide à la pression  $p$  (L) ;  $V_M$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (L) ;  $C$  : constante caractéristique du système gaz-solide étudié (sans dimension).

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche :  $V_M$ . Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{BET} = (\frac{V_M N_a \sigma}{22,414})/m V_M \quad (\text{équation 15})$$

$S_{BET}$  : surface totale de l'échantillon ( $m^2.g^{-1}$ ) ;  $m$  : masse d'échantillon (g) ; 22,414 : volume occupé par une mole de gaz ( $L.mol^{-1}$ ) ;  $N_a$  : nombre d'Avogadro ( $mol^{-1}$ ) ;  $\sigma$  : surface occupée par une mole d'adsorbat ( $m^2$ ) ;  $V_M$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat ( $cm^3$ ).

Les surfaces spécifiques des principaux adsorbants : alumines, gels de silices, zéolithes, les argiles et charbons actifs sont présentées dans le tableau IX.

Tableau IX : Principaux adsorbants industriels  
Source : **(233)**

| Matériaux adsorbants | Surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ ) | Taille des pores (nm) | Porosité interne (%) |
|----------------------|-------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| Alumines             | 250                                 | 1 à 6                 | 30 à 60              |
| Gels de silice       | 300 à 800                           | 2 à 5                 | 40 à 40              |
| Zéolithes            | 500 à 800                           | 0,3 à 0,8             | 30 à 40              |
| Argiles              | $\leq 800$                          | -                     | 35 à 70              |
| Charbon actif        | 400 à 2000                          | 1 à 4                 | 40 à 80              |

Malgré leur taille fine, les argiles possèdent une grande surface spécifique qui dépend de la nature du minéral argileux. Il est possible de classer ces adsorbants selon le pouvoir de leur surface spécifique comme suit : charbon actif > gels de silice > zéolithes > alumines > argiles. Cependant, il est important de préciser que ce classement n'est pas exhaustif, il varie largement selon le matériau et le type de traitement appliqué. Les valeurs standards caractéristiques des surfaces spécifiques de quelques argiles sont présentées dans le tableau X. La surface totale des argiles comprend une surface externe facilement accessible et une surface interne qui correspond à celle développée par l'espace interfoliaire durant son expansion (94).

Tableau X : Valeurs de la surface spécifique de quelques familles de minéraux argileux

| Argiles     | Surface interne ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) | Surface externe ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) | Surface totale ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) |
|-------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Kaolinite   | 0                                              | 15                                             | 15                                            |
| Illite      | 5                                              | 25                                             | 30                                            |
| Smectite    | 750                                            | 50                                             | 800                                           |
| Vermiculite | 750                                            | 1                                              | 751                                           |
| Chlorite    | 0                                              | 15                                             | 15                                            |

#### I.2.5.2.2. Etude de la structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en  $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (156). La porosité permet d'évaluer le pourcentage de vide dans un matériau. Elle est due à la présence dans la structure du solide, des pores, des canaux et des cavités de différentes dimensions. Elle influence la diffusion des molécules à l'intérieur des solides (234). Cette porosité est de l'ordre de 40 à 80% pour les charbons actifs et de 35 à 70% pour les argiles. Cependant, elle varie selon la composition chimique et le type d'argile. D'après la classification I.U.P.A.C (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles des pores sont réparties en trois groupes :

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

La taille des pores des principaux adsorbants est présentée au tableau IX. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne de l'adsorbant, les mésopores favorisent le transport de ces fluides et les micropores constituent les sites d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif. Ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption (235). Les auteurs précisent l'existence des ultramicropores dont la taille est inférieure à 0,7 nm et les supermicropores dont la taille est comprise entre 0,7 et 2 nm (236,237).

#### I.2.5.2.3. Etude de la microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) produit des images tridimensionnelles de la surface des échantillons avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres (nm) et une très grande profondeur de champ. Elle permet également une microanalyse chimique

élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDS ou EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) dite analyse dispersive en énergie. Le MEB possède trois détecteurs : un détecteurs d'électrons secondaires, un d'électrons rétrodiffusés et un de photons **(220)**.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée **(238)**.

#### **I.2.5.2.4. Densité des adsorbants**

La densité indique le niveau d'activation de l'adsorbant. Elle conditionne l'efficacité des traitements et c'est également un élément déterminant son prix. La densité apparente du charbon actif utilisé pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0,2 et 0,7 g.cm<sup>-3</sup> **(239)**. Celle des argiles se situe entre 0,8 et 1,6 g.cm<sup>-3</sup> **(197,240)**. L'expérience montre que quand la densité est supérieure à 0,35 g.cm<sup>-3</sup>, le lit d'adsorbant fonctionne mieux **(221)**.

### **I.3. Mise en œuvre de l'adsorption**

Plusieurs modes opératoires peuvent être appliqués dans le processus de mise en œuvre de l'adsorption. En milieu aqueux, le procédé d'adsorption peut être étudié en différents régimes dont les plus importants sont **(241)** :

- Le régime statique (batch) : qui repose sur l'agitation de l'adsorbant dans la solution contenant par exemple du bleu de méthylène jusqu'à atteindre l'équilibre, ensuite sur la centrifugation de cette suspension.
- Le régime dynamique (lit filtrant) : dans ce cas, on mesure par exemple après le passage de la solution du bleu de méthylène à travers une colonne contenant du charbon actif en grain, la quantité adsorbée ou bien la quantité éluée avec le solvant.

#### **I.3.1. Lit filtrant en installation de traitement des eaux**

Les lits filtrants sont constitués d'un milieu poreux, isolé du sol par une couche imperméable ; à l'entrée et à la sortie du lit se situent un système de répartition et un drain. Le milieu poreux est constitué d'un matériau granulaire dont la composition peut varier. Les matériaux comme le sable, le charbon actif, la zéolite, la tourbe, les argiles, ... sont souvent utilisés. Certains matériaux adsorbent des contaminants de manière plus efficace que d'autres. Le matériau peut aussi servir de support pour les micro-organismes. Les micro-organismes peuvent s'implanter après la mise en fonction du lit filtrant, aidant ainsi à la dégradation de la matière organique et des produits azotés **(242)**. En effet, l'adsorption des bactéries libres par les grains du filtre peut entraîner la formation d'un film biologique épais sur la surface du massif. Ce film permet une dégradation microbienne des matières organiques et des substances dissoutes et colloïdales dans l'effluent (nitrates, phosphates, ...). Ce phénomène de dégradation se fait en présence de l'oxygène et produit du dioxyde de carbone, ce qui nécessite donc un lavage régulier du filtre afin d'éviter les phénomènes de colmatage **(243)**. Le colmatage des filtres est un phénomène superficiel dû au dépôt de particules en surface et dans les interstices du milieu poreux **(244)**. C'est en effet le problème le plus grave auquel est confronté la filtration des

eaux. A long terme, cela engendre des conditions anaérobies à l'intérieur du système filtrant entraînant une perte des performances du filtre. Dans ce travail, la mise en œuvre du lit filtrant a été testée avec des granules de composites.

### I.3.2. Etude de l'adsorption en laboratoire : réacteur agité

Les réacteurs agités sont très souvent utilisés en mode batch. La technique consiste à mettre en contact une masse de l'adsorbant et un volume de solution de polluant sur un agitateur magnétique. Le mélange est agité constamment pendant un temps suffisant dans des conditions opératoires bien définies permettant d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Etant donné qu'il n'y a ni flux d'entrée, ni flux de sortie, la concentration est égale en tout point du réacteur. Dans le cas de l'adsorption, le bilan du réacteur se traduit par l'équation (245) :

$$m_{CA}q = V(C_o - C) \quad (14)$$

Avec  $m_{CA}$  la masse de l'adsorbant ;  $V$  le volume de la solution dans le réacteur ;  $C$  la concentration du soluté en phase liquide,  $C_o$  la concentration initiale du soluté dans la phase liquide,  $q$  la quantité adsorbée à l'équilibre.

Compte tenu de la simplicité de son bilan et de sa mise en œuvre, cette technique est la plus utilisée en recherche au laboratoire afin de déterminer aisément les paramètres d'équilibre ou de cinétique. Le tableau XI montre quelques exemples d'adsorption de polluants en réacteur agité.

Tableau XI : Exemples de mise en œuvre d'adsorption de polluants en réacteur agité

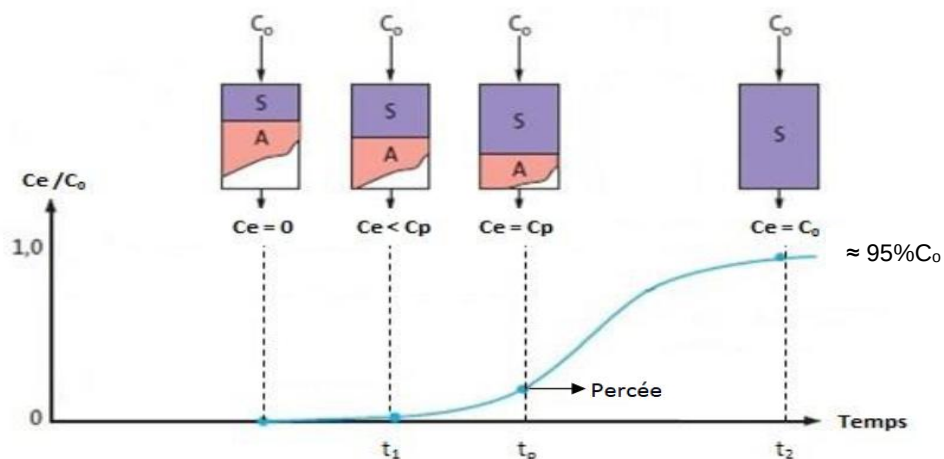
| Adsorbant            | Précurseur         | Adsorbat         | Temps d'équilibre, capacité d'élimination     | Référence    |
|----------------------|--------------------|------------------|-----------------------------------------------|--------------|
| <b>Charbon actif</b> | Noyaux de dattes   | $\text{NO}_3^-$  | 1h30min ;<br>30,6 mg.g <sup>-1</sup> ; 76,25% | <b>(246)</b> |
| <b>Charbon</b>       | Bois du pin d'Alep | $\text{Fe}^{2+}$ | 20 min ;<br>9,95 mg.g <sup>-1</sup>           | <b>(247)</b> |
| <b>Charbon actif</b> | Commercial         | Furfural         | 40 min ;<br>63 mg.g <sup>-1</sup> ; 90%       | <b>(248)</b> |

### I.3.3. Colonnes d'adsorption

Cette technique est souvent utilisée pour réaliser les opérations d'adsorption et permettre une exploitation en lit filtrant à l'échelle industrielle. Les colonnes d'adsorption sont généralement de forme cylindrique et placées verticalement avec une hauteur de lit généralement comprise entre 0,5 et 3 m. L'écoulement de l'eau peut être gravitaire ou forcée par une pompe avec un flux ascendant ou descendant à travers les adsorbants. La représentation de la courbe de percée (Figure 15) par le suivi de la concentration en sortie en fonction du temps, est généralement utilisée pour apprécier la performance de la colonne. Le temps de percée (temps à partir duquel la concentration à la sortie atteint plus de 5% de la concentration initiale) et le temps d'épuisement (temps auquel la concentration à la sortie atteint 95% de la concentration initiale) sont les caractéristiques importantes pour l'appréciation du fonctionnement d'une colonne (249). Les tests préliminaires de dimensionnement des colonnes se font préalablement au laboratoire avant toute implantation sur site.

Soro et al. ont utilisé cette technique pour réduire la concentration du colorant safranine en milieu aqueux. Le dispositif expérimental utilisé était une colonne en verre de hauteur 64,4 cm et de diamètre intérieur 2,9 cm. Le matériau adsorbant est constitué de billes en argiles de diamètre 0,5 cm environ. Les résultats ont montré que le temps de percée  $t_p$  et la capacité

d'adsorption augmentent avec la hauteur du lit (60, 240, 420 min respectivement pour 8, 16, 24 cm) et diminuent avec le débit (240, 90, 30 min respectivement pour 2, 3, 4 mL.min<sup>-1</sup>) (250). L'adsorption de trois colorants (bleu de méthylène, vert de malachite et orange G) sur des granules de charbon actif à base de noyaux d'olive a été étudiée (251). Ils ont utilisé une colonne en verre de longueur 50 cm et de diamètre interne 1,2 cm avec un débit de 3 mL.min<sup>-1</sup>. Selon les résultats obtenus, pour le bleu de méthylène 100 mg.L<sup>-1</sup>, le temps de percée a varié de 35 à 285 min lorsque la longueur du lit est passée de 2 à 4 cm. Pour le vert de malachite 150 mg.L<sup>-1</sup>, il a été observé l'augmentation de la durée de fonctionnement du lit avec l'augmentation de la hauteur du lit. Les observations similaires ont été constatées avec l'orange G 50 ppm pour un débit de 6 mL.min<sup>-1</sup>. De ces observations, les auteurs ont conclu que l'augmentation de la quantité de CAG améliore le nombre de sites actifs.



$C_0$  : concentration initiale ;  $C_e$  : concentration à l'équilibre ;  $t_p$  : temps de percée ;  $t_2$  : temps de saturation

Figure 15 : Epuisement pendant l'adsorption en lit fixe  
Source : (252)

### Conclusion sur l'étude bibliographique

Les lixiviats des centres d'enfouissement technique doivent être mieux traités pour être réutilisés et non déversés dans la nature. Certaines biomasses entrant dans les centres d'enfouissement technique, notamment les noyaux d'avocats et qui contribuent à l'augmentation de la charge polluante du lixiviat peuvent connaître d'autres formes de valorisation et renforcer l'économie circulaire autour de la gestion des déchets agroalimentaires. La synthèse des charbons actifs à partir de ces noyaux offre une possibilité pour mieux traiter les lixiviats. Il est possible d'améliorer les propriétés d'adsorption du charbon actif en ajoutant de l'argile possédant certaines caractéristiques. La suite de l'étude permettra de s'appuyer sur ces connaissances de la littérature pour :

- Caractériser les matériaux adsorbants issus d'une valorisation de matière première Togolaise dans une démarche d'économie circulaire ;
- Proposer des solutions de mise en œuvre des matériaux composites argile – charbon actif et d'évaluer les capacités de ces matériaux par l'étude des modèles d'adsorption ;
- Réaliser des essais d'adsorption sur colonne en laboratoire dans l'objectif de traiter des lixiviats de décharges de déchets ménagers et assimilés.

## Chapitre II. Approche méthodologique

---

Dans cette partie, seront présentés de façon descriptive les appareils et les différentes techniques expérimentales utilisés pour fabriquer et/ou caractériser les matériaux ainsi que l'étude de la réactivité de ces matériaux vis-à-vis des polluants en solution aqueuse à travers le processus d'adsorption. La démarche expérimentale globale de l'étude est présentée à la figure 16.

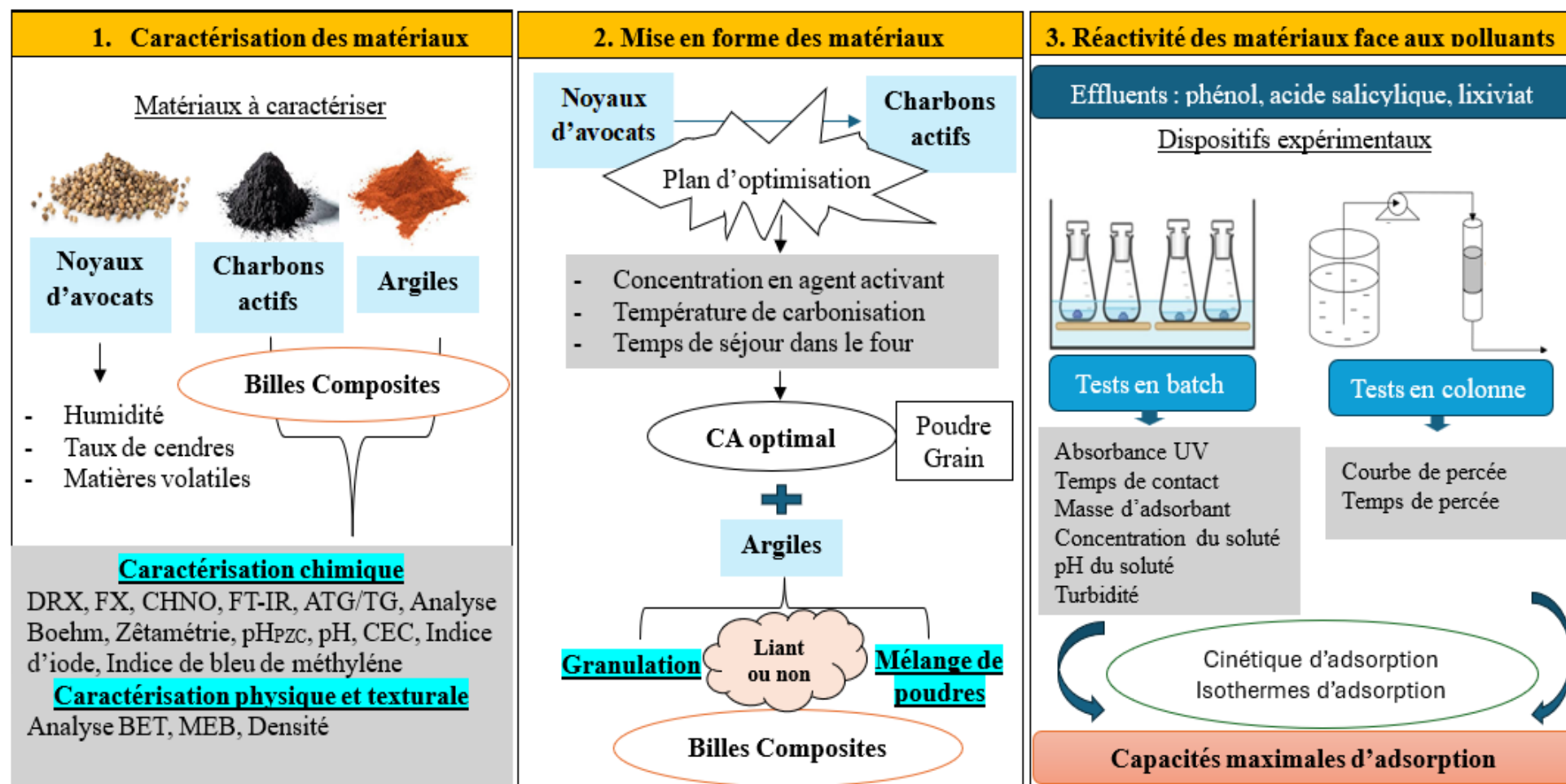


Figure 16 : Démarche expérimentale globale de l'étude

## **II.1. Méthodes de caractérisation des matériaux**

Les matériaux adsorbants naturels (à savoir les argiles et les grains de noyaux d'avocats) ou préparés (charbons actifs et composites argile-charbon actif) ont été caractérisés du point de vue chimique, physique et texturale. Les principales techniques analytiques utilisées dans cette étude sont résumées dans le tableau XII.

Tableau XII : Principales techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des matériaux

| Paramètre / technique                   | Unité               | Norme/référence    | Précision/limite de détection                             | Matériaux        |                 |         |            |
|-----------------------------------------|---------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------|------------------|-----------------|---------|------------|
|                                         |                     |                    |                                                           | Grains d'avocats | Charbons actifs | Argiles | Composites |
| Humidité                                | %                   | NF EN ISO 18134-3  | -                                                         | x                |                 | x       |            |
| Matières volatiles (MVS)                | %                   | NF XP CEN/TS 15148 | -                                                         | x                |                 | x       |            |
| Taux de cendres                         | %                   | NF XP CEN/TS 14775 | -                                                         | x                |                 |         |            |
| Potentiel Hydrogène pH                  | Unité pH            | NF ISO 10390       | ± 0,01 unité pH                                           |                  | x               | x       | x          |
| Carbone organique total COT             | mgC.g <sup>-1</sup> |                    | ± 0,001 mgC.g <sup>-1</sup> /<br>< 20 mgC.g <sup>-1</sup> |                  | x               | x       | x          |
| Capacité d'échange cationique CEC       | még/100g            | NF X 31-130        | -                                                         |                  | x               | x       | x          |
| Analyse élémentaire CHNSO               | %                   | -                  | -                                                         | x                | x               | x       | x          |
| Fluorescence X FX                       | %                   | -                  |                                                           | x                | x               | x       | x          |
| Diffraction des rayons X DRX            | -                   | -                  | -                                                         | x                | x               | x       | x          |
| Spectroscopie infrarouge FT-IR          | -                   | -                  | -                                                         | x                | x               | x       | x          |
| Dosage de Boehm                         | -                   | -                  | -                                                         |                  | x               |         |            |
| Potentiel zêta                          | mV                  | -                  |                                                           | x                | x               | x       | x          |
| Analyse thermogravimétrique (ATG)       | -                   | -                  | -                                                         | x                | x               | x       | x          |
| Analyse Brunauer-Emmet-Teller BET       | -                   | -                  | -                                                         | x                | x               | x       | x          |
| Microscopie électronique à balayage MEB | -                   | -                  | -                                                         | x                | x               | x       | x          |
| Densité d                               | g.cm <sup>-3</sup>  | -                  | ± 0,0001 g.cm <sup>-3</sup>                               |                  | x               | x       | x          |

L'analyse immédiate des grains d'avocats a consisté en la détermination du taux d'humidité, des matières volatiles et du taux de cendres en respectant les normes AFNOR **(253)**, **(254)** et **(255)** respectivement comme indiqué dans le tableau XII. Cette analyse a permis d'avoir une connaissance première du précurseur permettant de confirmer le choix des noyaux d'avocats pour la préparation des charbons actifs.

### II.1.1. Echantillonnage des sols argileux

Les échantillons argileux utilisés au cours de cette étude ont été collectés dans trois zones différentes du nord jusqu'au centre du Togo. Le choix des zones de collecte est fait en complicité avec les populations riveraines qui exploitent déjà ces minéraux argileux. Actuellement, ces argiles sont principalement utilisées dans la construction des bâtiments, en poterie et dans la fabrication des objets d'arts (briques, tuiles, etc). Il s'agit des argiles de Sibortoti à Dapaong dans la région Savanes, de Pya dans la région Kara et de Nada à Sokodé dans la région Centrale (Figure 17). Ces argiles sont identifiées respectivement AD, AK et AS.

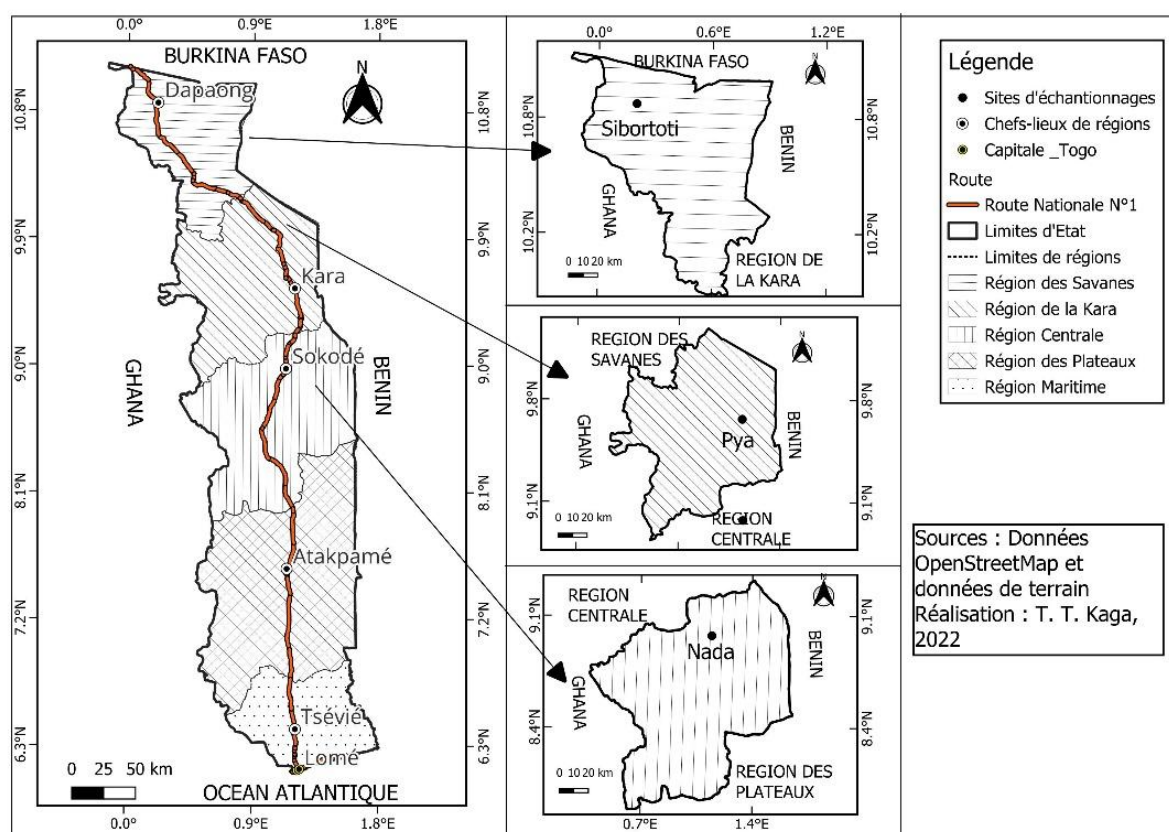


Figure 17 : Cartographie des sites d'échantillonnage des sols argileux  
Source : Données de terrain (2022)

Les coordonnées GPS des points d'échantillonnage sont présentées dans le tableau XIII. Sur chaque site, le prélèvement est fait après excavation de la couche superficielle du sol. Ainsi, à l'aide d'une tarière, 5 prises d'essais à la profondeur de 20 cm sont effectuées en fonction de la position des agrégats argileux. Les 5 prises d'essai correspondent aux sommets et au centre d'un espace carré de 10 x 10 m du site de prélèvement.

Tableau XIII : Coordonnées géographiques des points de prélèvement des sols argileux

| Région   | Ville (quartier)    | Code | Coordonnées géographiques |
|----------|---------------------|------|---------------------------|
| Savanes  | Dapaong (Sibortoti) | AD   | 0,20107 N ; 10,87423 E    |
| Kara     | Pya (Kioudè)        | AK   | 1,137231 N ; 8,669934 E   |
| Centrale | Sokodé (Nada)       | AS   | 1,144898 N ; 8,977983 E   |

Avant leur caractérisation et leur application aux tests d'adsorption, ces argiles ont subi quelques opérations de concassage en petits morceaux, séchage à température ambiante, broyage puis tamisage pour ne retenir que les particules de taille inférieure ou égale à 100  $\mu\text{m}$ . Les argiles brutes obtenues ont été caractérisées aux moyens de techniques analytiques variées afin de ne retenir que l'argile aux propriétés physico-chimiques les plus intéressantes.

Les autres matériaux (charbons actifs et composites) sont lavés à l'eau distillée et séchés à l'étuve à 110°C avant leur caractérisation.

### II.1.2. Détermination du pH au point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

Ce paramètre est déterminé suivant la méthode de dérive de (225). 100 mg des différents adsorbants séchés sont introduits dans plusieurs flacons de 50 mL contenant 20 mL d'une solution de chlorure de sodium NaCl (0,1 M). Le pH des suspensions est ajusté entre 2 et 10 avec des solutions de HCl ou NaOH. Les flacons sont ensuite bouchés et soumis à une agitation à 300 rpm pendant 72 heures. Au terme de cette durée, le pH final est mesuré ( $\text{pH}_f$ ). En traçant la courbe  $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ , le  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  correspond à la bissectrice de cette courbe avec la droite  $\text{pH}_f = \text{pH}_i$ . Dans cette étude, le  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  a été déterminé sur sept (7) échantillons dont les trois (3) argiles et quatre (4) charbons actifs.

### II.1.3. Analyse par diffraction des rayons X

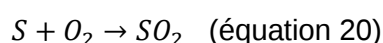
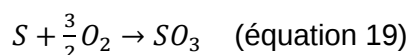
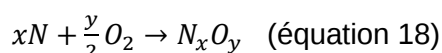
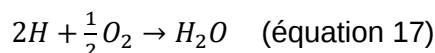
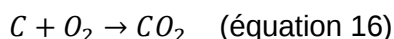
L'identification des phases prédominantes des matériaux adsorbants par analyse diffractométrique de rayon X a été réalisée sur sept (7) échantillons à l'aide d'un diffractomètre RX Brüker (D8 ADVANCE ECO) utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha$  d'une longueur d'onde  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ . La méthode des poudres qui permet l'identification qualitative des minéraux présents est utilisée et a consisté à l'analyse d'une poudre totale sèche d'échantillon. L'échantillon d'une fraction de poudre de diamètre inférieur ou égal à 100  $\mu\text{m}$  (pour les argiles) ou 200  $\mu\text{m}$  (pour le précurseur, les charbons actifs et les composites) est déposé sur le porte-échantillon et la surface est tassée avec une lamelle en verre pour qu'elle soit plane et uniforme avant de le placer dans le diffractomètre. L'analyse est réalisée sur une plage angulaire  $2\theta$  allant de 10 $\theta$  à 100 $\theta$  pour un temps d'acquisition de 1h16min.

### II.1.4. Analyse par spectrométrie de fluorescence X

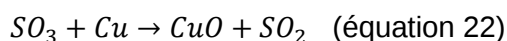
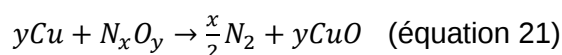
La spectrométrie de fluorescence X a été utilisée pour déterminer la composition chimique de cinq (5) échantillons constitués de poudres de noyaux d'avocats, des trois argiles et du charbon actif. L'analyse est réalisée sur des poudres de granulométrie identique à celles utilisées pour la DRX, grâce au spectromètre ED-XRF SPECTRO XEPOS en préparant une pastille de 2 à 5 g d'échantillon à analyser.

### II.1.5. Analyse élémentaire CHNS/O

Pour la détermination de la composition chimique élémentaire des échantillons, 1 à 2 mg d'échantillon sont préparés dans une nacelle en étain et subissent une combustion "éclair" à 1000°C puis libèrent des gaz qui subissent un cycle de traitement (oxydant, réducteur, ...) dans un tube réacteur et/ou des pièges spécifiques. Dans le cadre de cette étude, l'analyseur élémentaire CHNS Flash Smart a été utilisé. Les réactions d'oxydation sont **(136)** :



Des réactions de réduction ont ensuite lieu en présence du cuivre :



Les gaz traités sont alors séparés par une méthode chromatographique en phase gazeuse. La quantité de chaque composé est déterminée à l'aide d'un détecteur catharométrique (TCD). Cette analyse a été réalisée sur huit (8) échantillons au total.

### II.1.6. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les spectres infrarouges de douze (12) échantillons ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier NICOLET iS5 avec une résolution spectrale de 4 cm<sup>-1</sup>. La ligne de base est faite avec une pastille de 150 mg de KBr pur et les mesures sont faites sur des mélanges de 150 mg de KBr avec 0,4 mg de poudre d'argile ou de charbon actif. Les premiers essais réalisés avec 1 mg de poudre de charbon actif n'ont pas été satisfaisants avec l'obtention de pastille noire, d'où la nécessité de réduire la masse d'échantillon à 0,4 mg pour tous les échantillons analysés.

### II.1.7. Détermination des fonctions chimiques de surface (dosage de Boehm)

Pour réaliser ce dosage, des solutions à 0,1 M de NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>ONa et HCl sont préparées en utilisant de l'eau distillée. 1g de charbon actif sec est mis en contact avec 100 mL de chacune de ces solutions. Chaque solution est agitée pendant 24 heures. A la fin de cette période, les solutions sont filtrées puis dosées par pHmétrie. Les solutions basiques sont dosées par l'acide chlorhydrique 0,1 M et les solutions acides par la soude 0,1 M. La détermination des fonctions chimiques de surface par la méthode de Boehm a pris en compte trois (3) échantillons de charbons actifs.

A l'équivalence, on a :

$$C_e V_e = CV. \quad \text{D'où } C = \frac{C_e V_e}{V} \quad (\text{équation 23})$$

$$n = (C_i - C)V \quad (\text{équation 24})$$

$n$  est la quantité de groupement par gramme de charbon actif ( $\text{mol.g}^{-1}$ ) ;  
 $V_e$  le volume d'acide chlorhydrique ou de soude versé à l'équivalence (mL) ;  
 $C_e$  la concentration de la solution d'acide chlorhydrique ou de soude ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;  
 $V$  le volume de la solution à doser (mL) ;  
 $C$  la concentration de la solution à doser ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;  
 $V_i$  le volume initial de la solution de départ (mL) ;  
 $C_i$  la concentration initiale de la solution de départ ( $\text{mol.L}^{-1}$ ).

### **II.1.8. Etude du potentiel zêta par zétamétrie**

Pour la détermination du potentiel zêta, les particules de suspensions diluées de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  sont mises en mouvement sous l'effet du champ électrique pendant quelques secondes et le pH de la suspension a été ajusté entre 2,5 et 12 par addition des aliquotes de solutions de HCl et NaOH à 0,1N. Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante avec un zétamètre STABINO II. Le potentiel zêta a été déterminé sur quatre (4) échantillons.

### **II.1.9. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC)**

La capacité d'échange cationique a été déterminée sur les trois (3) argiles par la méthode du cobalthexamine (94). Cette méthode consiste à mesurer par colorimétrie la concentration des ions cobalthexamine restant dans le surnageant après adsorption en utilisant la spectrométrie UV visible. Pour ce faire, 100 mg d'échantillon sont mis en contact avec 25 mL de solution  $5.10^{-3} \text{ M}$  en ions cobalthexamine. Les suspensions ont été agitées pendant 2h puis centrifugées et filtrées à travers une membrane de porosité  $0,45 \mu\text{m}$ . Les filtrats récupérés sont ensuite analysés à l'aide du spectrophotomètre UV visible de type Shimadzu UV 1700 à la longueur d'onde de 476 nm. La quantité retenue de cobalthexamine est déterminée par différence entre la concentration initiale et la concentration finale.

### **II.1.10. Analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/TD)**

L'analyse thermique gravimétrique et différentielle de quinze (15) échantillons constitués d'argiles, de charbons actifs et de composites argile – charbon actif, a été réalisée avec un dispositif STA 449 F3 *Jupiter* sur des prises de 15 à 40 mg d'échantillons sous atmosphère d'air avec une rampe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  de la température ambiante à  $1000^\circ\text{C}$ .

### **II.1.11. Détermination de la structure poreuse par la méthode BET**

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote de quinze (15) échantillons adsorbants ont été mesurés au moyen d'un sorptomètre automatisé de type ASAP 2020 Micrometrics à la température de l'azote liquide 77K. Préalablement à l'analyse, les échantillons ont été dégazés à  $90^\circ\text{C}$  pendant 1heure puis à  $350^\circ\text{C}$  pendant 10 heures pour les charbons actifs et 12 heures pour les argiles sous vide. Pour les billes composites, compte tenu de certains liants dont la température de décomposition est moins élevée, les dégazages ont été réalisés à  $70^\circ\text{C}$  pendant 24 heures avant les mesures.

### II.1.12. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les morphologies des échantillons ont été observées en utilisant un microscope électronique à balayage de type Hitachi TM3000. Quelques milligrammes d'échantillons sont déposés par pressage sur une pastille de carbone avant d'être introduits dans le microscope pour observations. Cette analyse a pris en compte quinze (15) échantillons.

### II.1.13. Détermination de la densité absolue des matériaux

La détermination de la densité absolue est réalisée à travers la mesure de la masse volumique absolue. Cette mesure est faite avec le pycnomètre à Hélium AccPyc II 1340 à partir d'un échantillon préalablement broyé au mortier, tamisé à 100 µm et séché à 105°C.

### II.1.14. Détermination de l'indice d'iode

Dans ce travail, le mode opératoire utilisé pour la détermination des indices d'iode de quinze (15) adsorbants est une méthode adaptée de la méthode normée (256). Dans un bécher de 100mL, on introduit une masse de 0,05g d'adsorbant. On ajoute à la pipette 20mL d'une solution d'iode 0,1N et le mélange est agité pendant 5min avant d'être filtré. Un volume de 10ml du filtrat est prélevé et introduit dans un erlenmeyer puis titré par un volume de solution de thiosulfate de sodium 0,1N jusqu'à décoloration totale de la solution. L'empois d'amidon est utilisé comme indicateur coloré. L'indice d'iode ou la quantité en milligramme d'iode adsorbée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation :

$$\text{Indice d'iode (mg.g}^{-1}\text{)} = \frac{\left[ C_0 - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] * M_{I_2} * V_{ads}}{m} \quad (\text{équation 25})$$

$C_0$  est la concentration de la solution initiale d'iode (mol.L<sup>-1</sup>) ;

$C_n$  est la concentration de la solution de thiosulfate de sodium (mol.L<sup>-1</sup>) ;

$V_n$  le volume de la solution de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence (mL) ;

$V_{I_2}$  le volume de la solution d'iode dosé (10mL) ;

$M_{I_2}$  la masse molaire moléculaire de l'iode (254 g.mol<sup>-1</sup>) ;

$V_{ads}$  le volume d'adsorption (20mL) ;

$m$  la masse d'adsorbant (g).

Pour  $C_0 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $C_n = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $V_{ads} = 20 \text{ mL}$  ;  $V_{I_2} = 10 \text{ mL}$  et  $M_{I_2} = 254 \text{ g.mol}^{-1}$ , l'équation 25 devient l'équation 26 :

$$\text{Indice d'iode } Q_{I_2} (\text{mg.g}^{-1}) = \frac{25,4(10-V_n)}{m} \quad (\text{équation 26})$$

### II.1.15. Détermination de l'indice de bleu de méthylène

Les indices de bleu de méthylène des adsorbants de cette étude ont été déterminés sur onze (11) charbons actifs en utilisant la méthode du Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC 1989) tirée des travaux de (5,230). Dans un erlenmeyer de 250 mL, 100 mg d'adsorbant séché est mélangé à 100 mL de solution de bleu de méthylène à  $1,944.10^{-5} \text{ M}$ . Le mélange est agité pendant 20 min puis filtré. La concentration résiduelle en bleu de méthylène

est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible à la longueur d'onde maximale de 631 nm. Ainsi, l'indice de bleu de méthylène est déterminé par l'équation :

$$\text{Indice de bleu de méthylène IBM (mg.g}^{-1}\text{)} = \frac{VM(C_i - C_r)}{m} \quad (\text{équation 27})$$

$V$  est le volume de la solution de bleu de méthylène utilisé (mL) ;

$M$  la masse molaire du bleu de méthylène (g.mol<sup>-1</sup>) ;

$C_i$  la concentration initiale de la solution de bleu de méthylène (mol.L<sup>-1</sup>) ;

$C_r$  la concentration résiduelle de la solution de bleu de méthylène (mol.L<sup>-1</sup>) ;

$m$  la masse d'adsorbant (g).

## II.2. Mise en forme des matériaux

La démarche globale de mise en forme des charbons actifs et des billes composites est schématisée à la figure 18.

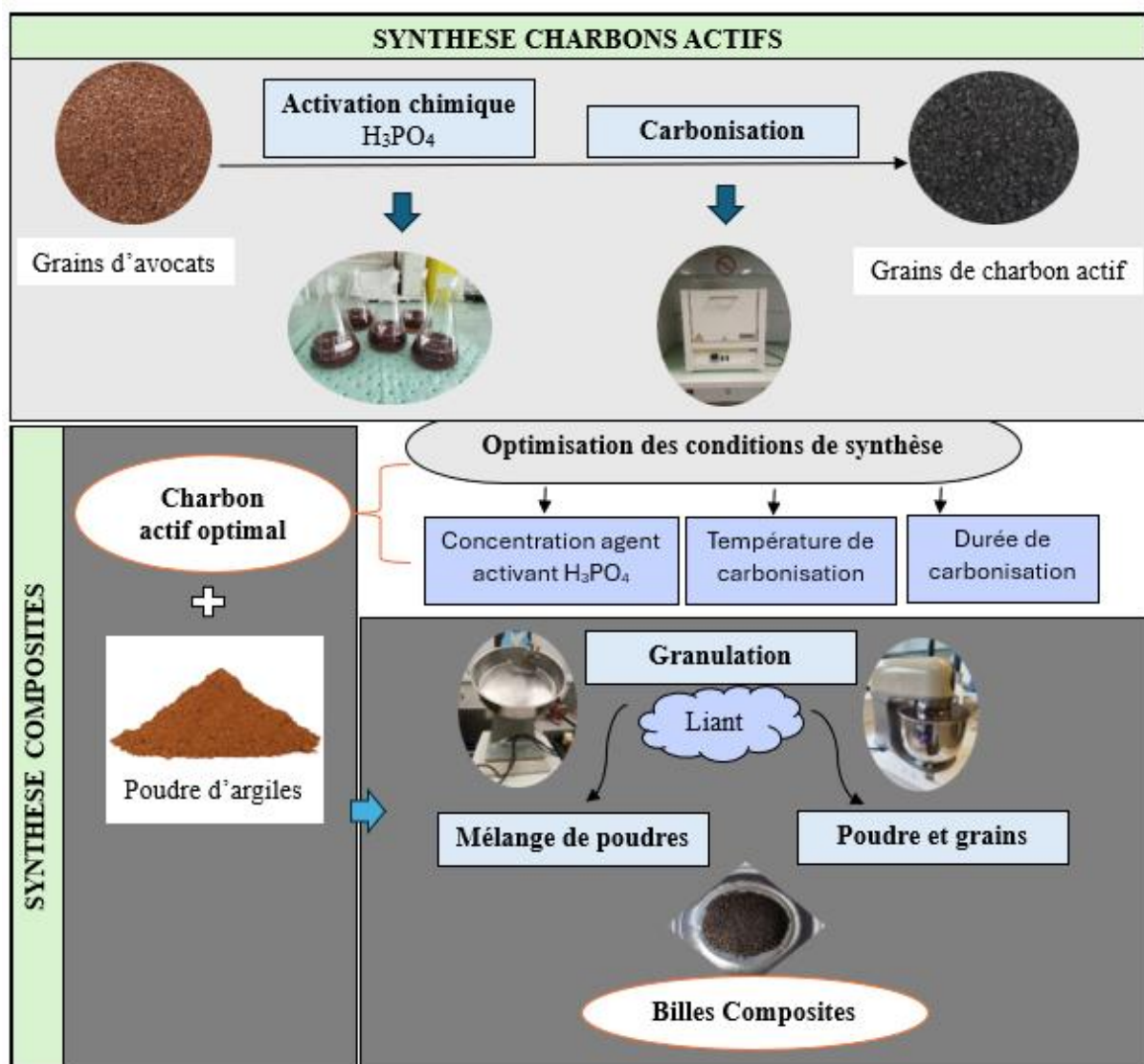


Figure 18 : Démarche expérimentale de mise en forme des matériaux

### **II.2.1. Synthèse des charbons actifs**

Les charbons actifs préparés au cours de cette étude proviennent des noyaux d'avocats considérés comme déchets agricoles au Togo. Ces noyaux d'avocats sont collectés auprès des revendeuses de fruits de la ville d'Atakpamé dans la région des Plateaux, ils sont ensuite lavés à l'eau du robinet puis à l'eau distillée et ensuite séchés à l'air libre pendant 7 jours. Un séchage supplémentaire a été effectué à l'étuve à 105°C pendant 24 h. Après séchage, les noyaux d'avocats sont broyés, triés et tamisés pour avoir des grains de diamètre compris entre 500 µm et 1 mm.

#### **II.2.1.1. Activation chimique à l'acide orthophosphorique**

Les charbons actifs ont été préparés par activation chimique des grains d'avocats avec de l'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% en poids) avec un rapport d'imprégnation de 2, qui est le rapport de la masse de l'agent chimique sur la masse du précurseur. L'imprégnation a lieu pendant 24 heures afin de faciliter l'accès de l'agent activant à l'intérieur des particules. Les grains activés sont ensuite lavés à l'eau distillée jusqu'à pH constant puis séchés dans une étuve à 105°C pendant 24 heures. Les grains séchés sont ensuite conservés hermétiquement à sec et à l'abri de l'air, de la lumière et de l'humidité jusqu'au essais de carbonisation.

#### **II.2.1.2. Carbonisation**

Les grains d'avocats imprégnés préalablement subissent un traitement thermique qui permet l'obtention du charbon actif. La carbonisation a lieu dans un four préalablement chauffé à une température adéquate pour un minimum de 2 heures avant le début de chaque expérience pour obtenir une température d'état d'équilibre. Après carbonisation à la température et pendant la durée souhaitée, les charbons actifs obtenus sont refroidis dans un dessiccateur à température ambiante. Les charbons actifs récupérés sont d'abord lavés dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N pour éliminer les éventuels résidus de carbonisation et ensuite rincés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH constant ( $\text{pH} \approx 6,5$ ). Cette étape de lavage est relativement lente et consomme beaucoup d'eau distillée. Dans les conditions de travail de cette étude, il faut environ 7 L d'eau distillée pour laver 1 g de charbon actif. Après l'opération de lavage, les charbons actifs obtenus sont séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 heures puis refroidis dans un dessiccateur et conservés hermétiquement à l'abri de la lumière et de l'humidité jusqu'à réutilisation ultérieure.

#### **II.2.1.3. Méthodologie de l'optimisation de la synthèse des charbons actifs**

Afin de définir les conditions optimales de préparation des charbons actifs permettant de sélectionner le charbon actif aux meilleures capacités d'adsorption de polluants, trois paramètres sont étudiés : la concentration de l'agent activant, la température et la durée de carbonisation (Tableau XIV). Afin d'identifier l'ensemble des charbons actifs préparés, une codification a été adoptée selon le modèle  $\text{CA}_T\text{-}\Delta t\text{-}x$  dans lequel CA signifie « charbon actif » ; T est la température de carbonisation,  $\Delta t$  représente la durée de carbonisation et x est la concentration de l'agent activant.

Ces trois paramètres dont les domaines sont indiqués dans le tableau XIV sont choisis en fonction des données trouvées dans la littérature. En effet, plusieurs études ont montré que l'avantage de l'activation chimique est de permettre de faibles températures de carbonisation et donc un coût énergétique moindre.

Des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante, de grandes surfaces spécifiques et un large spectre de molécules adsorbées sont préparées à partir de biomasses végétales en utilisant comme agent activant l'acide orthophosphorique **(146,257,258)** qui est aussi le choix fait dans cette étude. En effet, les travaux publiés sur l'activation avec l'acide orthophosphorique soulignent un double intérêt de ce composé : il agit d'une part comme catalyseur acide connu pour favoriser les réactions de dépolymérisation des macromolécules qui constituent la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) tout en favorisant la formation de réticulation à travers des réactions de déshydratation, cyclisation et condensation.

D'autre part, l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) est connu pour favoriser la formation des ponts phosphates et polyphosphates qui connectent et réticulent les fragments issus des macromolécules qui constituent la biomasse lignocellulosique. Il en résulte que l'addition (ou l'insertion) des groupes phosphates conduit à un processus de dilatation de la chaîne carbonée qui après élimination de l'acide, laisse la matrice dans un état développé avec une structure poreuse accessible. Il est connu que l'activation par l'acide orthophosphorique sur les polymères amorphes (lignine, hémicellulose et cellulose amorphe) produit un mélange de micropores et de mésopores **(259)**. Par ailleurs, le choix a été fait de ne pas produire un matériau coûteux et dont le processus de fabrication nécessiterait une pyrolyse à haute température, mais de limiter l'activation à l'utilisation d'un agent chimique et d'une montée en température aux environs de 500°C. De plus, la plupart des travaux montrent que plusieurs charbons actifs provenant des précurseurs issus de la biomasse possèdent les plus grandes surfaces spécifiques lorsqu'ils sont activés dans l'intervalle de température 450°C – 500°C **(137,260,261)**.

Tableau XIV : Facteurs variables et conditions d'optimisation des charbons actifs

| Code                         | Température<br>(T en °C) | Durée de carbonisation<br>(Δt en h) | Concentration de l'acide<br>(x en %volume) |
|------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>CA<sub>300</sub>-2-50</b> | 300                      | 2                                   | 50                                         |
| <b>CA<sub>350</sub>-2-50</b> | 350                      | 2                                   | 50                                         |
| <b>CA<sub>400</sub>-1-50</b> | 400                      | 1                                   | 50                                         |
| <b>CA<sub>400</sub>-2-20</b> | 400                      | 2                                   | 20                                         |
| <b>CA<sub>400</sub>-2-35</b> | 400                      | 2                                   | 35                                         |
| <b>CA<sub>400</sub>-2-50</b> | 400                      | 2                                   | 50                                         |
| <b>CA<sub>400</sub>-2-65</b> | 400                      | 2                                   | 65                                         |
| <b>CA<sub>400</sub>-3-50</b> | 400                      | 3                                   | 50                                         |
| <b>CA<sub>400</sub>-4-50</b> | 400                      | 4                                   | 50                                         |
| <b>CA<sub>450</sub>-2-50</b> | 450                      | 2                                   | 50                                         |
| <b>CA<sub>500</sub>-2-50</b> | 500                      | 2                                   | 50                                         |

L'analyse en composantes principales (ACP) a permis d'étudier les effets des différents facteurs expérimentaux (température de carbonisation, temps de séjour dans le four et concentration en agent activant) sur la quantité et la qualité (rendement massique de synthèse et indice d'iode) des charbons actifs obtenus

L'ensemble des opérations mises en œuvre pour préparer les charbons actifs sont résumés dans la figure 19.

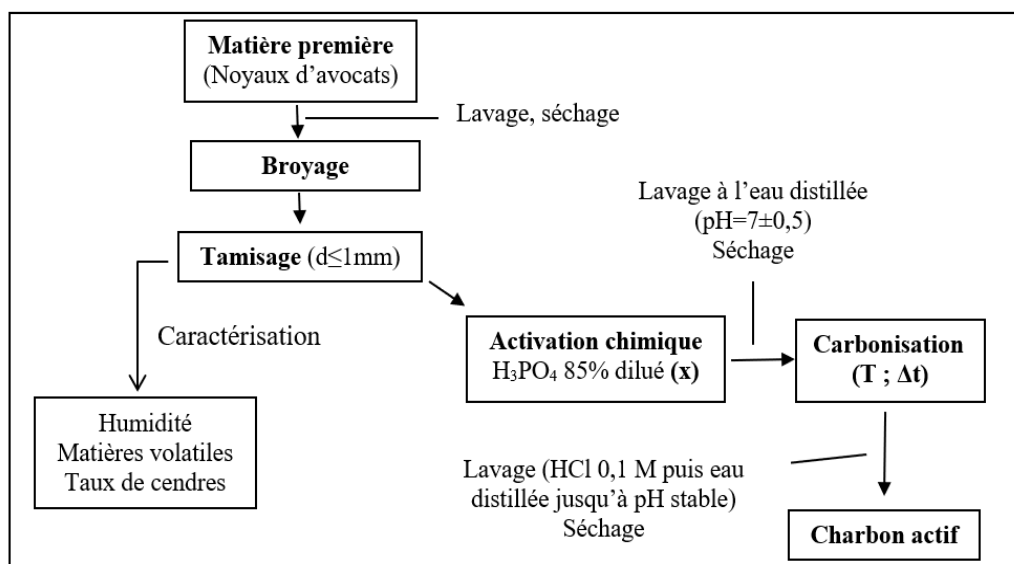


Figure 19 : Diagramme d'opérations des procédés pour la synthèse des charbons actifs

## II.2.2. Synthèse des composites argile-charbon actif

La démarche globale adoptée dans cette étude pour la mise en forme des matériaux composites argile-charbon actif est présentée à la figure 20.

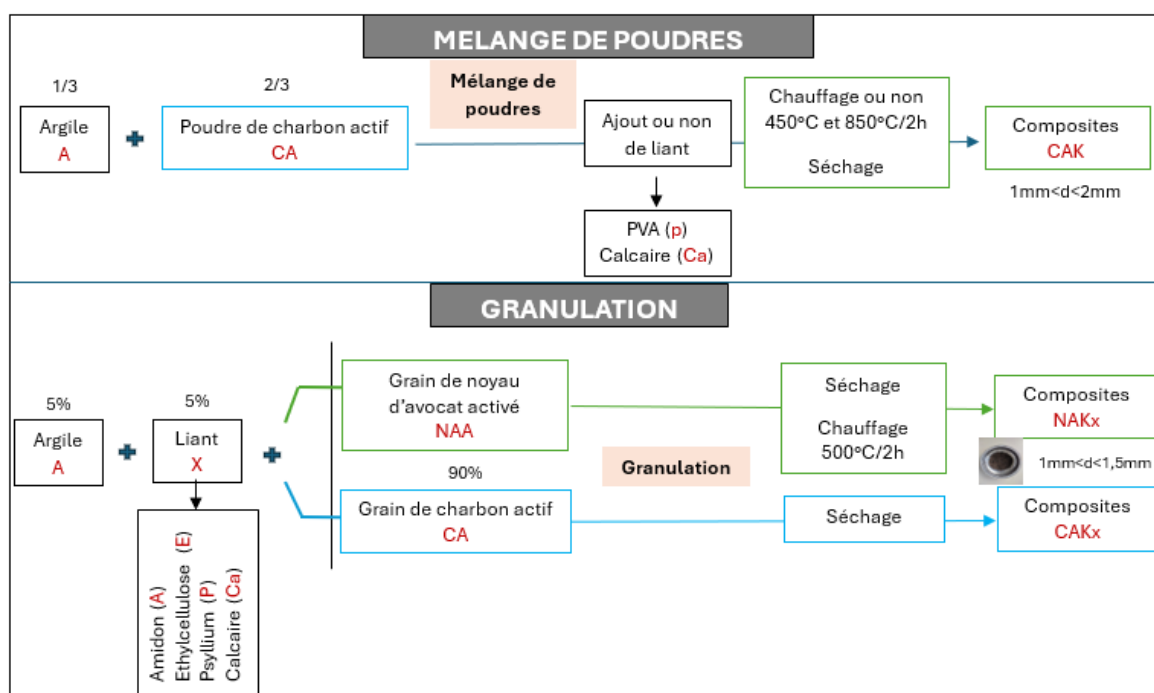


Figure 20 : Démarche expérimentale de mise en forme des matériaux composites

Afin de préparer les matériaux composites, différents liants ont été utilisés. Tous les matériaux composites sont préparés à partir du charbon actif CA<sub>500</sub>-2-65 en grain ou en poudre et de l'argile AK. Différents liants ont été testés : le carbonate de calcium, l'alcool polyvinylique, l'amidon, l'éthylcellulose et le psyllium. Le tableau XV présente l'origine des différents liants testés.

Tableau XV : Coordonnées : Principales caractéristiques des matières premières utilisées pour la mise en forme des matériaux composites

|                               | Charbon actif<br>CA <sub>500</sub> -2-65 |        | Argile<br>AK | Liants            |         |        |                |                  |
|-------------------------------|------------------------------------------|--------|--------------|-------------------|---------|--------|----------------|------------------|
|                               | Grain                                    | Poudre |              | CaCO <sub>3</sub> | PVA     | Amidon | Ethylcellulose | Psyllium         |
| <b>Code</b>                   | CAG                                      | CAP    | A            | Ca                | p       | A      | E              | P                |
| <b>Origine</b>                | Noyaux d'avocats<br>Togo                 |        | Sol<br>Togo  | Algues<br>Islande | Prolabo |        |                |                  |
| <b>Type</b>                   | Activation chimique                      |        | -            | Marin             | -       | -      | -              | -                |
| <b>Granulométrie<br/>(µm)</b> | 2000                                     | 100    | 100          | 3000<br>Poudre    | Liquide | Poudre | Liquide        | Liquide<br>(gel) |

PVA : alcool polyvinylique ; CaCO<sub>3</sub> : carbonate de calcium

La première étape consiste à préparer les liants soit sous forme de poudre soit à partir de solutions.

### II.2.2.1. Préparation des liants

#### – Alcool polyvinylique

Dans ces travaux, la solution de PVA a été utilisée sous forme de liquide pulvérisant.

#### – Carbonate de calcium

Le carbonate de calcium étant très faiblement soluble dans l'eau pure (de l'ordre de 15 à 20 mg.L<sup>-1</sup>), il a été utilisé dans sa forme poudre mélangé aux autres matières premières pour la mise en forme des composites. En effet, les ions Ca<sup>2+</sup> libérés selon l'équation de l'équilibre calco-carbonique, pourraient servir d'éléments de pontage entre les différents constituants du composite.

#### – Amidon

Au cours de cette étude, l'amidon a été utilisé dans sa forme poudre pour la mise en forme des composites par granulation voie humide.

#### – Ethylcellulose

L'éthylcellulose a été utilisé comme solution liante dans la mise en forme par granulation voie humide.

Deux solutions de ce liant ont été préparées et utilisées : l'une à 5% d'éthylcellulose dans 95% d'éthanol (notée L<sub>5</sub>) et l'autre à 10% d'éthylcellulose dans 90% d'éthanol (notée L<sub>10</sub>). Les solutions ont été préparées en dissolvant lentement 5g (ou 10g) d'éthylcellulose pur dans 98,96 g (ou 93,75 g) d'éthanol de pureté 96% et en agitant vigoureusement.

#### – Psyllium

Dans le cadre de ce travail, le gel de psyllium est utilisé comme liant préparé au broyeur planétaire (Figure 21) pour la mise en forme par granulation voie humide.

Le gel de psyllium à 5% massique en psyllium, est préparé comme suit : sept billes de broyage en alumine de diamètre 1 cm sont introduites dans une jarre en alumine. 95 ml d'eau déminéralisée et 5 g de poudre de psyllium sont ajoutés et mélangés à la spatule. Le mélange au broyeur planétaire est programmé en mode reverse pour 3 cycles à 200 rpm pendant une minute. Après mélange à la spatule, l'ensemble est remis dans le broyeur planétaire pour 21 cycles à 200 rpm pendant une minute en mode répétition. Le gel préparé est ensuite conservé au réfrigérateur pendant 24 heures dans un contenant fermé avant d'être utilisé.



Figure 21 : Préparation du gel de psyllium dans le broyeur planétaire Pulverisette 5 FRITSCH

### II.2.2.2. Mise en forme des composites

Deux voies de mise en forme des composites ont été explorées : la voie par mélange de poudre d'argiles et de charbon actif et la voie par granulation voie humide à partir de mélange de poudres d'argiles et de grains de charbon actif ou de grains d'avocats activés. Les détails des différentes étapes de chaque mise en forme sont précisés dans les paragraphes suivants.

#### II.2.2.2.1. Mise en forme par mélange de poudre

Dans un premier temps, il est important de peser les matières premières avant de procéder aux différentes mises en forme. Pour une bonne manipulation, les matières premières sont placées à l'étuve quelques heures avant leur manipulation. Pour les essais de mise en forme par mélange de poudre, les matières premières sont pesées dans les proportions de deux tiers de poudre de charbon actif pour un tiers de poudre d'argile (Tableau XVI). Cette première voie de mise en forme est réalisée d'abord manuellement afin d'évaluer la faisabilité du procédé de formulation d'un matériau composite à partir des matières premières de cette étude.

Tableau XVI : Proportions des matières premières dans la formulation par mélange de poudres

| Charbon actif                                            | Argile                 | Liant  | Chauffage | Code      |
|----------------------------------------------------------|------------------------|--------|-----------|-----------|
| <b>CAP</b><br><b>CA<sub>500</sub>-2-65</b><br><b>2/3</b> | <b>K</b><br><b>1/3</b> | Eau    | -         | CAK       |
|                                                          |                        | Eau    | 450°C     | CAK450    |
|                                                          |                        | PVA    | 450°C     | CAKp450   |
|                                                          |                        | PVA    | 850°C     | CAKp850   |
|                                                          |                        | Ca+PVA | 450°C     | CAKpCa450 |

Les poudres de charbon actif et d'argile pris dans les proportions massiques de 2/3 et 1/3 respectivement sont mélangées puis déposées dans le plateau d'une assiette granulatrice inclinée de quelques dizaines de degré (Figure 22) en rotation. Pendant la rotation, l'eau ou le liant est pulvérisé permettant une granulation des billes homogènes. Ensuite, les billes sont séchées à l'air libre avant d'être chauffées ou non, puis conservées.



Figure 22 : Assiette granulatrice de l'atelier CERAM

#### II.2.2.2.2. Mise en forme par granulation voie humide

La mise en forme par granulation voie humide est la technique principalement utilisée dans cette étude pour la formulation des billes composites. Dans le cas présent, les poudres d'argiles, les grains d'avocat activé et les grains de charbons actifs sont pesés et mélangés dans les proportions indiquées dans le tableau XVII.

##### - A partir des grains d'avocats activés

Pour préparer 100 g de billes composites à partir de grains d'avocats activés à l'acide orthophosphorique 65%, il faut d'abord prélever les quantités des matières premières correspondantes, c'est-à-dire : 5 g d'argile, 5 g de liant et 257,14 g de grains d'avocats activés (cette dernière masse représentant la quantité nécessaire pour obtenir 90 g des grains d'avocats activés après carbonisation des billes en tenant compte du rendement massique de carbonisation qui est de 35%). Les matières premières sont ensuite introduites et mélangées

dans le fond d'un mélangeur (Figure 23). Le mélangeur a été programmé pour 3 cycles de 4 min à la vitesse 5. Au cours du mélange, le liant est pulvérisé sous forme de poudre ou de solution, ce qui permet donc aux poudres de se fixer sur les grains de façon homogène. Les billes obtenues sont ensuite séchées à l'air libre avant d'être chauffées à 500°C pendant 2 heures pour obtenir des composites à partir de grains d'avocats activés.

Tableau XVII : Proportions des matières premières dans la formulation par granulation voie humide

| Grain d'avocats activés (NA)/ grain charbon actif (CA) 90% | Argile 5% | Liant 5% | Chauffage | Code   |
|------------------------------------------------------------|-----------|----------|-----------|--------|
| NA                                                         | AK        | Ca       | 500°C/2h  | NAKCa  |
|                                                            |           | A        |           | NAKA   |
|                                                            |           | Ca + A   |           | NAKCaA |
|                                                            |           | Ca + E   |           | NAKCaE |
|                                                            |           | P        |           | NAKP   |
|                                                            |           | Ca + P   |           | NAKCaP |
|                                                            |           | A + E    |           | NAKAE  |
| CA                                                         |           | Ca       | -         | CAKCa  |
|                                                            |           | A        |           | CAKA   |
|                                                            |           | Ca + A   |           | CAKCaA |
|                                                            |           | Ca + E   |           | CAKCaE |
|                                                            |           | P        |           | CAKP   |
|                                                            |           | Ca + P   |           | CAKCaP |
|                                                            |           | A + E    |           | CAKAE  |

Ca = Carbonate de calcium, A = Amidon, E = Ethylcellulose, P = Psyllium

#### - A partir des grains de charbon actif

La synthèse de 100 g de billes composites à partir des grains de charbons actif est réalisée avec 90 g de grain de charbon actif, 5 g de poudre d'argile et 5 g de liant. Le protocole est identique au précédent à la différence que les billes obtenues ne sont pas carbonisées.



Figure 23 : Mélangeur KENWOOD

### II.3. Réactivité des matériaux face aux polluants en solution aqueuse

L'objectif de cette thèse étant de mettre en forme un matériau composite à partir d'argile et de charbon actif destiné au traitement des eaux à forte charge organique et minérale, il est donc nécessaire de tester les différents matériaux synthétisés pour évaluer leur efficacité tant d'un point de vue de la tenue mécanique que de l'élimination de polluants organiques. Pour ce faire, l'étude de l'adsorption de solutions synthétiques de phénol ( $40 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sur les poudres de charbon actif optimal et d'argiles a été réalisée; l'adsorption de l'acide salicylique ( $10 \text{ mg.L}^{-1}$ ) a été étudié sur les billes composites. Ensuite des essais d'abattement de la DCO de lixiviat ont été testés sur les matériaux composites.

#### II.3.1. Choix des effluents pour les tests d'adsorption

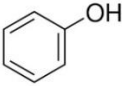
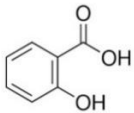
##### II.3.1.1. Solutions synthétiques de phénol et d'acide salicylique

Les composés aromatiques constituent des polluants couramment présents dans les eaux usées. Ainsi, les solutions synthétiques testées dans cette étude sont celles de phénol et d'acide salicylique. Le choix de ces molécules est motivé par plusieurs facteurs :

- Solubilité dans l'eau ;
- Composés aromatiques faisant partis des polluants émergents et prioritaires ;
- Disponibilité des travaux de la littérature pouvant servir de comparaison.

Les solutions de ces deux composés ont été préparées en utilisant de l'eau distillée. Le tableau XVIII recapitule les principales caractéristiques des deux composés testés.

Tableau XVIII : Principales caractéristiques des molécules de phénol et d'acide salicylique

| Composé                                     | Phénol                                                                              | Acide salicylique                                                                     |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Structure                                   |  |  |
| Formule chimique                            | $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$                                                      | $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$                                                      |
| Masse molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ )       | 94                                                                                  | 138                                                                                   |
| Longueur d'onde $\lambda_{\text{max}}$ (nm) | 270                                                                                 | 296                                                                                   |

##### II.3.1.2. Dosage des effluents par spectroscopie UV - visible

La spectrophotométrie permet d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière (144).

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité  $I_0$  traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité  $I$  du faisceau initial.

On définit l'absorbance  $A$  d'une solution comme :

$$A = \log I_0/I \quad (\text{équation 28})$$

**Loi de Lambert-Beer :**

Pour une longueur d'onde  $\lambda$  donnée :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C \quad (\text{équation 29})$$

$A$  l'absorbance (sans unité) ;  $\varepsilon_\lambda$  le coefficient d'extinction du chromophore ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;  $l$  la longueur de l'échantillon (cm) ;  $C$  la concentration molaire de l'échantillon ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Dans cette étude, toutes les solutions de phénol et d'acide salicylique ont été dosées par la mesure d'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type Shimadzu UV 1700 à la longueur d'onde correspondant à chaque composé (Tableau XVIII).

**II.3.1.3. Effluents réels : lixiviats d'ordures ménagères**

Trois lixiviats d'ordures ménagères ont fait objet de cette étude. Ces lixiviats sont identifiés : Evolis 23 et Noth provenant d'une installation de stockage de déchets non dangereux (ISDND) en post exploitation du centre d'enfouissement de Noth (Creuse, 23, France) ; Alvéol 87 provenant du premier casier P1 de déchets broyés et compostés d'un centre d'enfouissement de Bellac (Haute - Vienne, France).

A leur arrivée au laboratoire, les échantillons ont été immédiatement conservés dans une chambre froide à 4°C. Les paramètres physicochimiques ont été déterminés suivant les méthodes standards d'analyses des eaux usées à l'aide des kits d'analyse rapide (Tableau XIX).

Tableau XIX : Méthodes d'analyse des principaux paramètres caractéristiques des effluents étudiés

| Paramètres                                | Méthode                                           | Précision | *Valeurs limites                                                |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------|
| Température au laboratoire (°C)           | Multiparamètre WTW                                | ± 0,1     | -                                                               |
| pH (unité de pH)                          | Multiparamètre WTW<br>Electrode Ag/AgCl           | ± 0,01    | 6,5-8,5                                                         |
| Conductivité électrique (mS/cm)           | Multiparamètre WTW<br>Sonde conductimètre         | ± 0,02    | -                                                               |
| MES (mg/L)                                | NF EN 872<br>Filtration sur fibre de verre        | -         | < 100 mg/L si flux journalier max. < 15 kg/j                    |
| ST-DCO (mg d'O <sub>2</sub> /L)           | ISO 15705<br>Petite échelle tubes fermés LCK      | -         | < 300 mg d'O <sub>2</sub> /L si flux journalier max. < 100 kg/j |
| DBO <sub>5</sub> (mg d'O <sub>2</sub> /L) | Système DBO mesure nanométrique<br>Méthode oxytop | -         | < 100 mg/L si flux journalier max. < 30 kg/j                    |
| DBO <sub>5</sub> /DCO                     | -                                                 | -         | -                                                               |
| Nitrates (mg/L)                           | Méthode petite échelle<br>Tubes fermés LCK        | -         | -                                                               |
| Nitrites (mg/L)                           | Méthode petite échelle<br>Tubes fermés LCK        | -         | -                                                               |

\*Valeurs limites des paramètres de rejets liquides acceptables dans le milieu naturel en France (*Arrêté du 15/02/16 relatif aux installations de stockage de déchets non dangereux*)

### II.3.2. Dispositifs expérimentaux

Les expériences d'adsorption ont été réalisées à température ambiante sur les adsorbants synthétisés. Les conditions générales de mise en œuvre des tests d'adsorption sont présentées dans le tableau XX.

Tableau XX : Conditions générales des tests d'adsorption sur les différents matériaux adsorbants

| Mode    | Adsorbant              | Adsorbat           | Concentration                               |
|---------|------------------------|--------------------|---------------------------------------------|
| Batch   | CAP optimal<br>Argiles | Phénol             | 40 mg.L <sup>-1</sup>                       |
|         |                        | Lixiviat Evolis 23 | DCO = 248 mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> |
|         |                        | Lixiviat Alvéol 87 | DCO = 193 mgO <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> |
|         | Gains composites       | Acide salicylique  | 10 mg.L <sup>-1</sup>                       |
| Colonne | Grains composites      | Acide salicylique  | 10 mg.L <sup>-1</sup>                       |

### II.3.2.1. Mise en œuvre des tests d'adsorption en mode batch

Le schéma descriptif de la mise en œuvre des tests d'adsorption en mode batch est présenté à la figure 24.

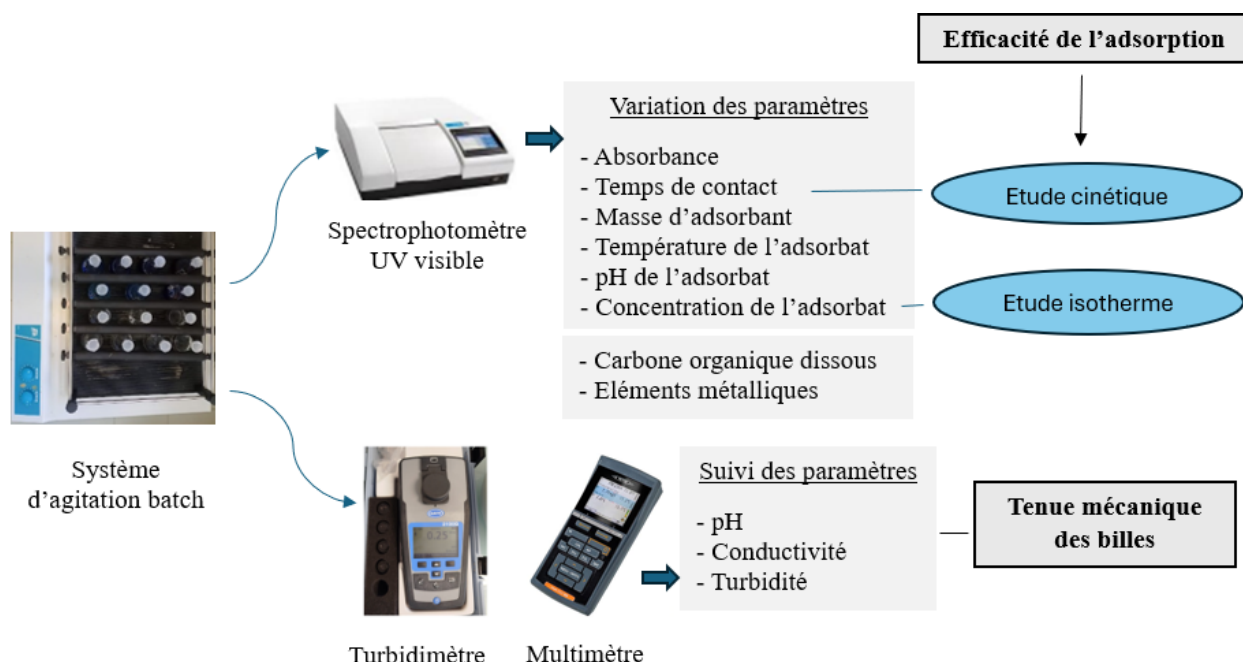


Figure 24 : Démarche de mise en œuvre des tests d'adsorption en mode batch

#### II.3.2.1.1. Etude de la cinétique d'adsorption

L'étude de l'influence du temps sur la quantité adsorbée contribue à déterminer le temps d'équilibre de la réaction et la cinétique d'adsorption. Pour évaluer l'effet du temps de contact des matériaux sur l'adsorption des molécules, 50 ml de chaque soluté de concentration connue sont placés dans plusieurs flacons de 100 mL. Ensuite, une même masse donnée d'adsorbant est ajoutée dans chaque flacon et les suspensions sont agitées (300 rpm) pendant plusieurs minutes (de 3 à 180 min) sur une table d'agitation à température ambiante.

Les concentrations résiduelles après adsorption sont déterminées sur des suspensions filtrées à travers une membrane millipore de 0,45  $\mu\text{m}$  et analysés par spectrophotométrie UV à la longueur d'onde maximale correspondant à chaque soluté.

#### II.3.2.1.2. Etude des isothermes d'adsorption

Pour étudier l'effet de la concentration initiale d'adsorbat, des volumes de 50 mL de solution contenant l'adsorbat sont préparées à différentes concentrations et introduites dans des flacons. Une même masse d'adsorbant est introduite dans chaque solution, puis l'ensemble est agité à 300 rpm à la température ambiante jusqu'au temps d'équilibre. L'absorbance de la solution de chaque flacon est mesurée à la fin de la réaction pour le calcul de la concentration résiduelle.

#### II.3.2.1.3. Etude de l'influence de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant a été étudié au pH des solutions, à température ambiante, à une vitesse de 300 rpm et à des concentrations de solutions données. Les masses d'adsorbant

utilisées varient de 25 mg à 500 mg.

#### II.3.2.1.4. Etude de l'influence du pH

L'effet du pH initial de la solution a été étudié en ajustant le pH initial de 50 mL de la solution par des solutions décimolaires de NaOH ou HCl à des pH variant de 2 à 10. Ensuite, une même masse d'adsorbant est introduite dans chaque flacon. Les flacons sont ensuite agités dans les mêmes conditions que précédemment.

#### II.3.2.1.5. Etude de l'influence de la température

L'effet de la température sur l'adsorption a été étudiée en préparant des échantillons de 50 mL de solution contenant l'adsorbant et en faisant varier la température d'un échantillon à un autre de 25°C ; 35°C ; 45°C ; 50°C dans les conditions d'agitation similaires aux précédentes.

#### II.3.2.1.6. Suivi de la turbidité, du pH, de la conductivité et de l'absorbance UV 254 des lixiviats

La turbidité mesure la quantité des matières en suspension dans l'eau. La tenue mécanique des billes composites a été évaluée à travers la mesure de la turbidité des solutions après adsorption. En effet, il est supposé que la turbidité de la solution doit varier faiblement pour un mélange dans lequel des billes composites ne se délitent pas dans la solution lors de l'agitation. Au cours de nos tests, la turbidité est mesurée à l'aide d'un turbidimètre de type HACH 2100G.

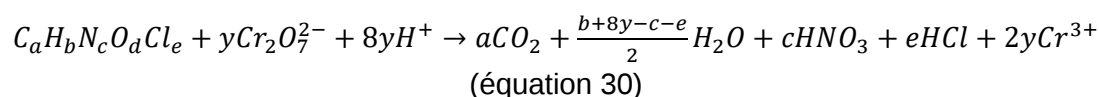
Les mesures des absorbances UV des lixiviats sont effectuées dans des tubes en quartz de diamètre 1 mm à la longueur d'onde de 254 nm caractéristique des composés polyphénols. La mesure de l'absorbance à 254 nm a permis également de déterminer l'absorbance UV spécifique ou indice SUVA qui communique des informations concernant l'aromaticité et le caractère hydrophobe des molécules contenues dans un échantillon (262).

Parallèlement aux mesures de ces deux paramètres, le pH et la conductivité ont été également déterminés.

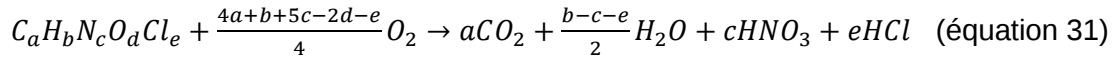
#### II.3.2.1.7. Suivi de l'évolution de la demande chimique en oxygène des lixiviats

La demande chimique en oxygène (DCO ou en anglais COD – *Chemical Oxygen Demand*) correspond à la quantité d'oxygène utilisée pour l'oxydation totale des substances organiques et minérales par les oxydants chimiques forts. Les auteurs (136) rapportent que cette méthode est souvent utilisée dans les laboratoires municipaux et industriels pour mesurer le niveau global de contamination organique des eaux résiduaires.

Exprimée en mg d'O<sub>2</sub> par litre d'échantillon, la DCO se mesure en oxydant la matière organique au moyen de bichromate de potassium en excès selon l'équation-bilan 30 :



La réaction d'oxydation totale (Equation 31) permet d'estimer la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder totalement un polluant organique donné :



La DCO (en  $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$ ) s'exprime alors de la façon suivante :

$$DCO_{C_aH_bN_cO_dCl_e} = \frac{\frac{4a+b+5c-2d-e}{4} \cdot M_{O_2} \cdot C'_{C_aH_bN_cO_dCl_e}}{M_{C_aH_bN_cO_dCl_e}} \cdot 1000 \quad (\text{équation 32})$$

$C'_{C_aH_bN_cO_dCl_e}$  : concentration massique du composé  $C_aH_bN_cO_dCl_e$  en solution ( $\text{g}.\text{L}^{-1}$ ) ;

$M_{O_2}$  : masse molaire de l'oxygène ( $\text{g}.\text{mol}^{-1}$ ) ;

$M_{C_aH_bN_cO_dCl_e}$  : masse molaire du composé  $C_aH_bN_cO_dCl_e$  ( $\text{g}.\text{mol}^{-1}$ ).

L'oxydation est menée en milieu acide en présence du sulfate d'argent (catalyseur) et du sulfate de mercure qui permet de précipiter les ions chlorures pour éviter qu'ils ne perturbent la mesure. L'oxydant est introduit en quantité connue et en excès. La solution doit être portée à  $150^\circ\text{C}$  pendant 2 heures et on détermine ensuite :

- Soit l'excès de bichromate restant en solution à l'aide du sel de Mohr ou par analyse spectrophotométrique à  $\lambda = 420 \text{ nm}$  (méthode Hach pour les tubes DCO de gamme 3 à  $150 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ ) ;
- Soit la quantité de  $\text{Cr}^{3+}$  formée par analyse spectrophotométrique à  $\lambda = 620 \text{ nm}$  (méthode Hach pour les tubes DCO de gamme 20 à  $1500 \text{ mgO}_2.\text{L}^{-1}$ ).

La méthode normée à petite échelle en tube fermés (263) a été principalement appliquée pour la détermination de la DCO des lixiviats étudiés. Deux gammes de tubes (0 à 150 et 0 à 1500  $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$ ) ont été utilisées. Un volume de 2 mL d'échantillon préalablement dilué ou non (ou de l'eau distillée pour le blanc) est ajouté à chaque tube de DCO et refermé rapidement. Le tube est retourné plusieurs fois pour mélanger son contenu puis placé dans le réacteur à  $150^\circ\text{C}$  pendant 2 heures (Figure 25a). Après refroidissement (environ 1 heure), la valeur de la DCO (en  $\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$ ) correspondant à l'échantillon analysé est lue directement sur l'afficheur numérique en (Figure 25b).

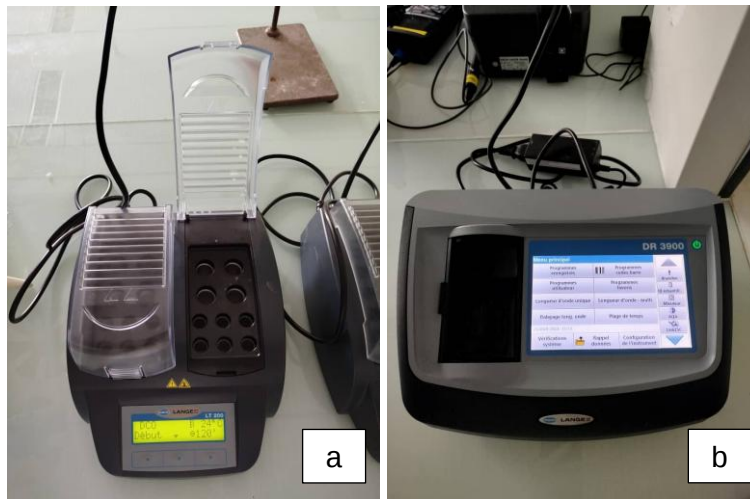


Figure 25 : Four thermostat LANGE LT200 (a) et spectrophotomètre LANGE DR3900 (b)

#### **II.3.2.1.8. Suivi de l'évolution du carbone organique total des lixiviats**

La mesure du COD a été réalisée sur des échantillons de lixiviats préalablement filtrés à 0,45 µm et dilués si nécessaire pour avoir des valeurs comprises entre 0,1 et 20 mg C.L<sup>-1</sup>, gamme de mesure de l'appareil. Dans ce travail, les mesures ont été réalisées en duplicat avec un COT-mètre SHIMADZU TOC-L de précision ± 2%. Le dégazage du carbone inorganique se fait préalablement en une étape d'acidification (HCl 1M). Ensuite, l'échantillon est oxydé thermiquement à 720°C et le CO<sub>2</sub> produit par la combustion de la matière organique est quantifiée par infrarouge. La quantification du COD nécessite un étalonnage avec une solution connue d'hydrogénophthalate de sodium.

#### **II.3.2.1.9. Suivi de l'évolution des concentrations des éléments métalliques**

Les éléments métalliques les plus fréquemment rencontrés dans les lixiviats d'ordures ménagères ont été étudiés ; il s'agit du fer (Fe), du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du plomb (Pb), du cadmium (Cd) et du zinc (Zn). Ces éléments métalliques ont été analysés par spectroscopie d'émission atomique couplée au micro-plasma Agilent 4100 MP-AES. Le gaz plasma a été fourni en continu par un générateur d'azote. Les mesures sont réalisées sur des échantillons de lixiviats préalablement filtrés à 0,45 µm. Les étalons et les échantillons sont acidifiés avec HNO<sub>3</sub> avant l'analyse. Deux longueurs d'onde ont été sélectionnés pour chaque élément métallique : 226,502 nm et 228,802 nm pour Cd ; 324,754 nm et 327,395 nm pour Cu ; 371,993 nm et 373,486 nm pour Fe ; 341,476 nm et 352,454 nm pour Ni ; 368,346 nm et 405,781 nm pour Pb ; 213,857 nm et 481,053 nm pour Zn. L'intensité spectrale est la moyenne de 4 lectures répétées par échantillon.

#### **II.3.2.2. Mise en œuvre des tests d'adsorption en colonne**

##### **II.3.2.2.1. Montage expérimental**

Des tests en colonne continue ont été réalisés dans une colonne d'essai de 3 cm de diamètre et 20 cm de longueur (Figure 26). Au fond de la colonne un drain est mis en place à l'aide de gravier. Une quantité de billes composites est introduite dans la colonne. Le lit de billes composites dans la colonne occupe une hauteur de 6 cm. Une pompe péristaltique préalablement étalonnée a été utilisée pour pomper la solution d'acide salicylique 10 mg.L<sup>-1</sup> au débit maintenu à 3 mL.min<sup>-1</sup>. Des prélèvements sont effectués à différents intervalles de temps à la sortie de la colonne et analysés avec un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde maximale de 296 nm pour la détermination des concentrations résiduelles. Ces opérations sont arrêtées lorsque la concentration mesurée à la sortie atteint 95% de la concentration initiale. Les résultats obtenus ont permis de tracer la courbe de percée, de déterminer le temps de percée et la capacité maximale d'adsorption.



Figure 26 : Configuration de la mise en œuvre du procédé d'adsorption en colonne

L'ensemble des conditions de mise en œuvre des tests d'adsorption en colonne sont résumés dans le tableau XXI.

Tableau XXI : Principales conditions de mise en œuvre de la colonne d'adsorption

| Type de pompe          | ISMATEC                |
|------------------------|------------------------|
| Longueur de la colonne | 20 cm                  |
| Diamètre de la colonne | 3 cm                   |
| Hauteur du lit         | 6 cm                   |
| Volume du lit          | 42,41 cm <sup>3</sup>  |
| Débit de la pompe      | 3 mL.min <sup>-1</sup> |
| Temps de séjour        | 14 min                 |

#### II.3.2.2.2. Détermination des capacités d'adsorption

La quantité adsorbée d'un composé est sa quantité adsorbée par gramme d'adsorbant. L'équation (33) permet de calculer cette quantité.

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{équation 33})$$

Avec  $q_t$  la quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g) ;  $C_o$  la concentration initiale du composé (mg/L) ;  $C_t$  la concentration d'adsorbat restant à l'instant  $t$  (mg/L) ;  $V$  le volume d'adsorption (L) et  $m$  la masse d'adsorbant (g).

## Chapitre III. Résultats et discussion

---

Le présent chapitre se concentre principalement sur l'analyse des résultats de la caractérisation des matériaux préparés lors de cette étude, dans le but d'améliorer la détection des caractéristiques texturales, morphologiques et physico-chimiques. Par la suite, les résultats de l'étude de la réactivité de ces matériaux lors des essais d'adsorption de polluants en batch et en colonne sont exposés et discutés.

### III.1. Etude de la prédisposition des matériaux à l'adsorption

La caractérisation des matériaux adsorbants permet non seulement de mieux comprendre tous les phénomènes impliqués dans le processus d'adsorption, mais aussi de prévoir leur comportement au cours du processus. Cette partie présente les résultats des analyses de caractérisation réalisés sur les différents matériaux (argiles, charbons actifs et matériaux composites) formulés dans cette étude. Le potentiel zêta, la spectrométrie de fluorescence X (FRX), les analyses élémentaires, les analyses par diffraction aux rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), l'adsorption/désorption d'azote à 77K, la microscopie électronique à balayage (MEB), les analyses thermogravimétriques (ATG/TD) ont été utilisées pour caractériser au mieux les matériaux. La première section est consacrée aux résultats de la caractérisation des argiles, la seconde est dédiée aux charbons actifs, puis la dernière section développe les caractéristiques liées à l'effet combiné des argiles et des charbons actifs dans la formulation des matériaux composites.

#### III.1.1. Prédisposition des argiles à l'adsorption

Afin d'utiliser les argiles comme supports adsorbants en solution aqueuse, une caractérisation préalable a été réalisée sur différents paramètres physico-chimiques (Tableau XXII).

##### III.1.1.1. Analyse à partir des paramètres globaux

Les résultats montrent que dans les conditions similaires de prélèvement et de conservation, les argiles AD (argile de Dapaong) et AS (argile de Sokodé) sont plus humides que l'argile AK (argile de Kara). Cette humidité résiduelle correspond à l'eau libre d'hydratation qui peut être éliminée lorsque ces argiles sont chauffées au-delà de 100°C. D'après Zen en 2015, cette quantité d'eau correspond généralement à celle des couches intercalaires entre les feuillets des silicates **(98)**. En effet, cette humidité résiduelle pourrait influencer la nature des interactions entre les argiles et les composés à adsorber en interagissant avec les ions présents à la surface des argiles ou en remplissant les pores de l'argile, ce qui réduirait la capacité d'adsorption, d'où la nécessité de l'éliminer avant de procéder aux tests.

Les surfaces spécifiques des argiles étudiées sont comparables à celles reportées dans la littérature pour des argiles de type kaolinite. L'argile AS présente une surface spécifique deux fois plus grande que celles des argiles AD et AK. Cependant, les argiles AK et AS présentent les indices d'iodes les plus élevés. Ce constat fait de ces argiles, des argiles microporeuses avec un volume poreux plus important pour l'argile AS. Les argiles AK et AS possèdent les indices d'iode les plus élevés, ce qui veut dire qu'elles seraient plus disposées à retenir les molécules de taille plus petite.

La capacité d'échange cationique mesurée pour les argiles AD et AK est plus importante que celle de l'argile AS. Ceci indique que les argiles AD et AK auraient une plus grande capacité à échanger les cations en solution.

Tableau XXII : Quelques valeurs des paramètres de caractérisation des argiles

| Paramètres                                          | AD    | AK    | AS    |
|-----------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Humidité (%)                                        | 2,14  | 1,52  | 2,45  |
| pH                                                  | 9,7   | 7,3   | 6,6   |
| Potentiel Zêta (mV)                                 | -67   | -64   | -72   |
| pH <sub>PCZ</sub>                                   | 3,8   | 4,2   | 4,1   |
| Indice d'iode (mg.g <sup>-1</sup> )                 | 67,7  | 160,7 | 143,8 |
| S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) | 19,83 | 19,68 | 42,81 |
| Volume poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )   | 0,018 | 0,017 | 0,041 |
| CEC (méq/100g)                                      | 25,75 | 22,39 | 8,96  |

L'évolution du potentiel zêta des argiles en fonction du pH a été suivi sur des suspensions d'argiles dont le pH a été ajusté à l'aide de solutions de HCl ou NaOH à 0,1N. De façon générale, une réduction du potentiel zêta est observée avec l'augmentation du pH de 3,7 à 6,7 pour l'argile AD ; de 3,5 à 9,3 pour l'argile AK et de 3,9 à 9,9 pour l'argile AS respectivement vers les valeurs les plus négatives de + 16,8 à - 102 mV, de + 27 à - 137 mV et de - 21,6 à - 140 mV. Des travaux réalisés sur des argiles pontées ont révélé des variations similaires (264). L'étude de l'effet du pH sur la variation du potentiel zêta permet de déterminer le point isoélectrique (pie) qui correspond à la valeur du pH pour laquelle le potentiel zêta est nul (pH<sub>PZC</sub>). Les données de la figure 27 montrent que la valeur de ce potentiel est de 3,8 pour l'argile AD ; 4,2 pour AK et 4,1 pour AS. En effet, les argiles présentent une charge négative à leur surface pour des pH supérieurs au pie.

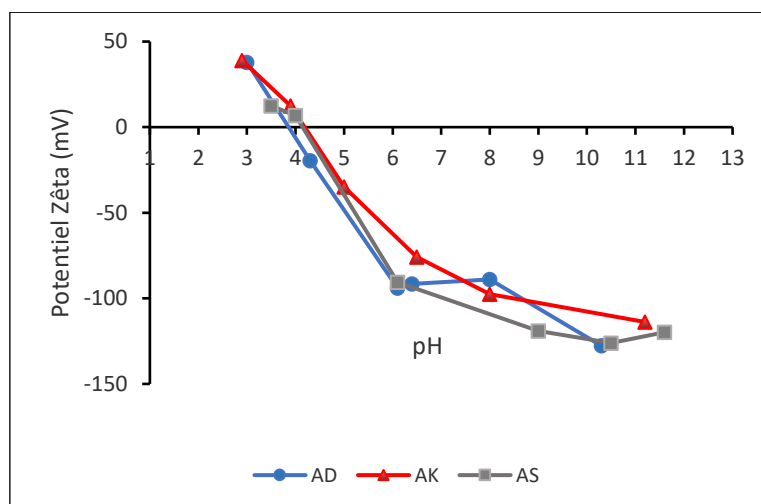


Figure 27 : Variations du potentiel zêta des argiles en fonction du pH de la suspension.

On peut estimer que les argiles étudiées possèdent des potentiels zêta négatifs ce qui est en bon accord avec les études antérieures qui ont montré que les minéraux argileux se

caractérisent par une charge négative et que l'argile ayant une densité de charge la moins négative adsorbe mieux la matière organique **(265,266)**. Dans le cas de cette étude, l'argile AK possède le potentiel zêta le moins négatif à l'état naturel, donc retiendrait mieux la matière organique que les argiles AD et AS. Des travaux de la littérature précisent que cet excès de charges négatives serait lié aux substitutions isomorphiques dans les couches d'argiles et aux groupements hydroxyles des faces latérales **(94)**.

### III.1.1.2. Analyse à partir des paramètres spécifiques

Le tableau XXIII présente les résultats de l'analyse chimique réalisée par spectrométrie de fluorescence X. L'analyse des résultats révèle que les pourcentages de silice et d'alumine sont les plus importants, ce qui permet de dire qu'il s'agit d'aluminosilicates, indiquant par conséquent la présence de la kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). Les argiles étudiées ont des compositions voisines de celles retrouvées dans la littérature **(267–271)**. La teneur en silice cristallisée, élément favorable à l'adsorption **(272)** est beaucoup plus importante dans l'argile AD que dans les argiles AK et AS.

Tableau XXIII : Composition chimique des argiles brutes exprimée en pourcentage massique d'oxyde

| Composants                         | AS       | AD        | AK    |
|------------------------------------|----------|-----------|-------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 49,22    | 60,67     | 48,07 |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 29,96    | 15,12     | 21,37 |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 11       | 6,98      | 10,65 |
| <b>CaO</b>                         | 0,18     | 1,17      | 0,56  |
| <b>MgO</b>                         | 0,42     | 1,02      | 1,45  |
| <b>MnO</b>                         | 0,04     | 0,12      | 0,05  |
| <b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0,01     | 0,02      | 0,03  |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0,8      | 0,99      | 1,56  |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | < 0,0027 | 0,6       | 0,6   |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 1,94     | 0,9       | 1,04  |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 0,12     | 0,08      | 0,04  |
| <b>SO<sub>3</sub></b>              | 0,05     | < 0,00005 | 0,02  |

Le rapport massique  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est de 4,01 pour l'argile AD ; 2,25 pour l'argile AK et 1,64 pour l'argile AS. Ces rapports indiquent la présence de quartz libre dans ces échantillons argileux. En effet, le rapport Alumine/Silice renseigne sur la perméabilité du matériau vis-à-vis de l'humidité, plus ce rapport est grand, plus la perméabilité est importante (234). Pour les argiles étudiées, ces rapports sont respectivement de 0,25 pour AD ; 0,44 pour AK et 0,61 pour AS ; ce qui signifie que l'argile AS est plus perméable que les deux autres argiles. Ce résultat est en accord avec la valeur plus élevée de l'humidité (2,45%) obtenue pour cette argile. Par ailleurs, la composition globale des autres oxydes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) atteint un pourcentage compris entre 9 et 13 ce qui montre que les argiles ne sont pas pures **(273)**. Cependant l'argile AD semble contenir moins d'impuretés que les argiles AK et AS, donc cette argile à l'état brut pourrait présenter des capacités d'adsorption plus importantes.

L'analyse élémentaire CHNS a permis de déterminer les concentrations massiques des éléments Carbone, Hydrogène, Azote, Soufre dans les différents échantillons d'argile étudiées. Les résultats présentés dans le tableau XXIV montrent que la teneur des éléments recherchés est faible dans les trois argiles. L'analyse de ces résultats indique que ces trois argiles contiennent faiblement de la matière organique.

Tableau XXIV : Composition centésimale massique (%) des éléments C, H, N des argiles

| Echantillons | C    | H    | N    |
|--------------|------|------|------|
| AD           | 1,01 | 0,55 | 0,07 |
| AK           | 0,21 | 0,66 | 0    |
| AS           | 2,18 | 1,24 | 0,16 |

Les images observées au microscope électronique à balayage des argiles étudiées sont présentées à la figure 28. De ces images, l'on peut constater que les échantillons argileux se présentent sous forme d'amas d'agrégats aux contours irréguliers. Cette morphologie est observée aussi bien pour les kaolinites mal cristallisées que les illites. On peut constater également la présence du quartz sous forme de grains de petite taille (234).

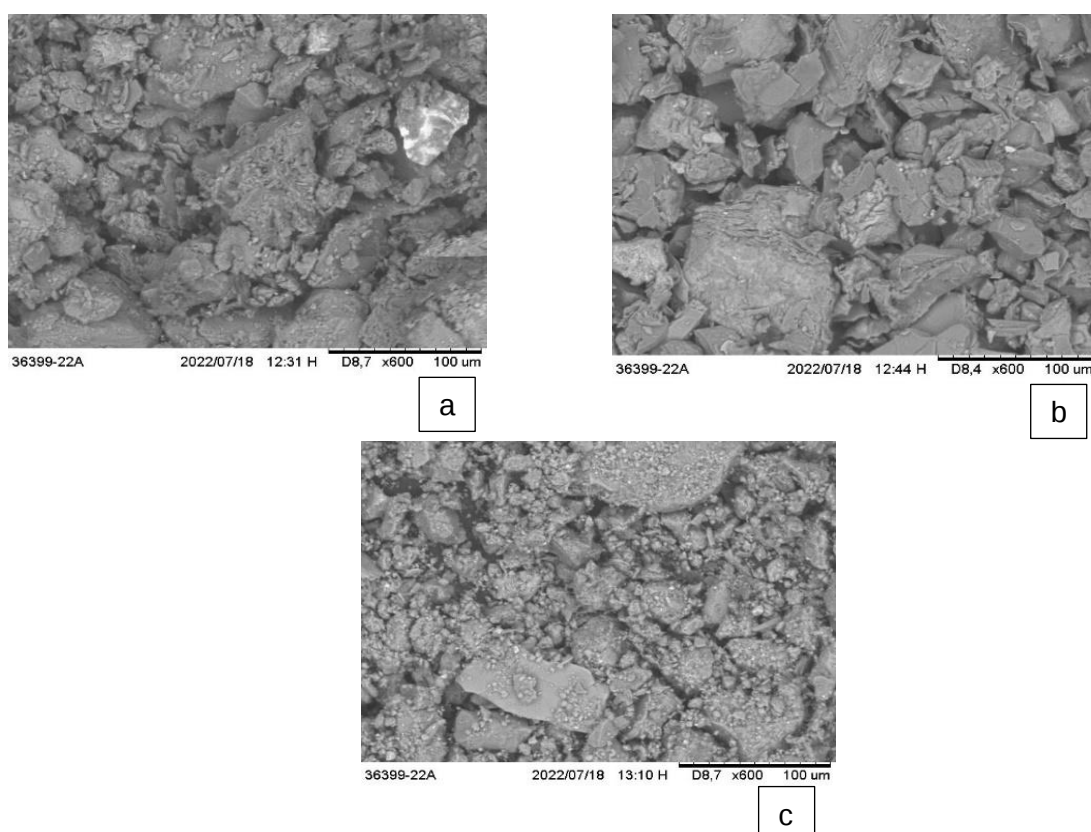


Figure 28 : Images MEB des argiles AD (a), AK (b) et AS (c)

L'étude radiocristallographique permet de déterminer la composition minéralogique des argiles. La figure 29 présente les diffractogrammes des argiles étudiées.

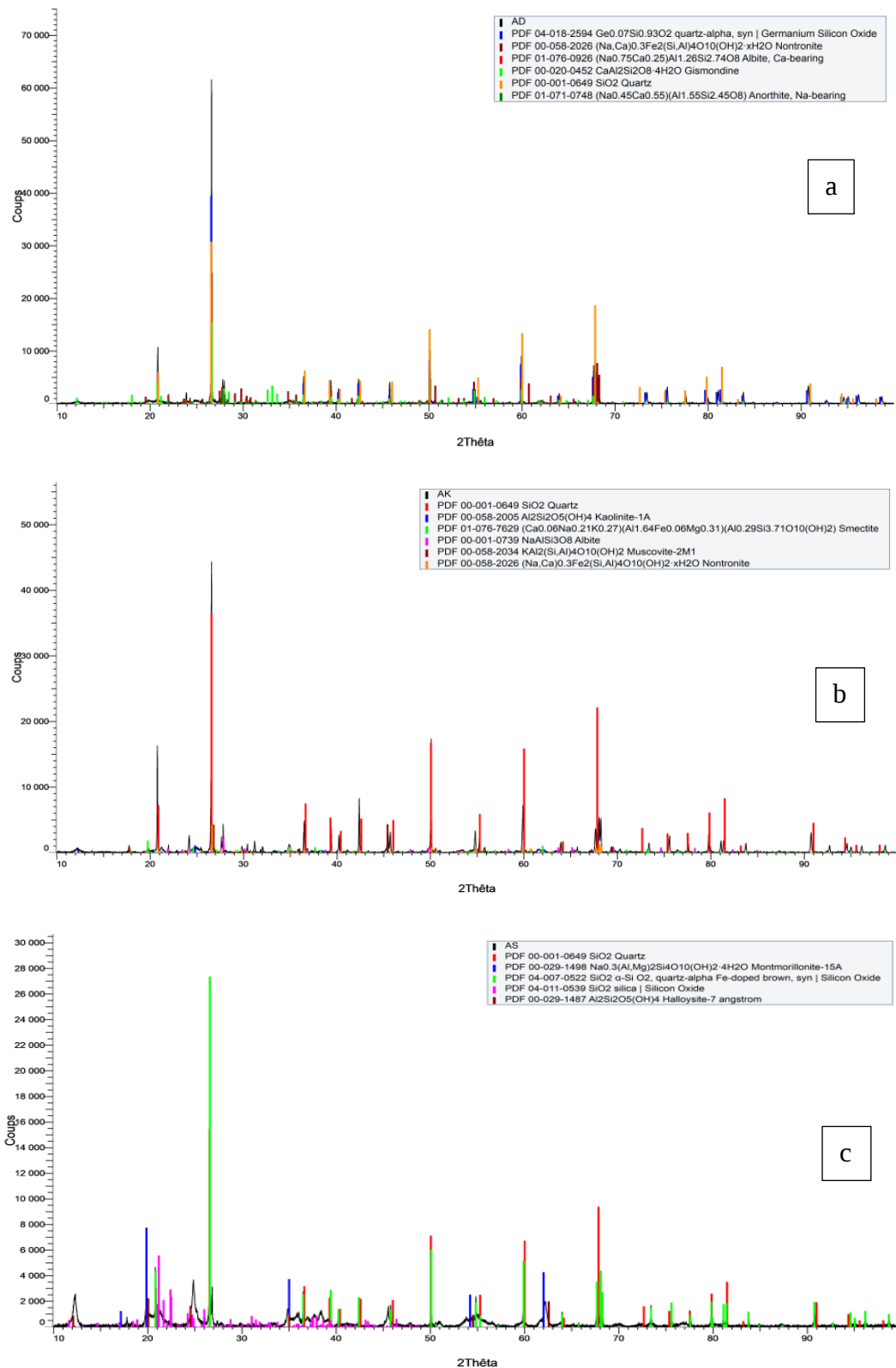


Figure 29 : Diagrammes de diffraction des rayons X des argiles AD (a), AK (b) et AS (c)

D'après ces diagrammes DRX, les trois argiles étudiées présentent une composition minéralogique pratiquement identique. La différence majeure observée est relative à l'intensité des pics AD et AK qui sont nettement plus élevés que ceux de l'argile AS. On peut constater

des réflexions caractéristiques des phyllosilicates. Des pics de forte intensité du quartz ( $\text{SiO}_2$ ) apparaissent vers  $2\theta = 20,8^\circ$  ;  $26,5^\circ$  ;  $50^\circ$  ;  $60^\circ$  ;  $67,9^\circ$  pour les trois argiles. D'autres pics caractéristiques de la gismondine ( $\text{CaAl}_2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) sont observés autour de  $2\theta = 21^\circ$  ;  $26,5^\circ$  pour l'argile AD. On remarque aussi l'apparition des pics correspondant à la montmorillonite ( $\text{NaO}_3(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) et de la muscovite ( $\text{KAl}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ) respectivement autour de  $2\theta = 20^\circ$  ;  $35^\circ$  ;  $54^\circ$  ;  $62^\circ$  et  $2\theta = 45,3^\circ$  pour les argiles AS et AK. L'albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) est aussi présente dans les argiles AD et AK comme minéral associé. Ces résultats confirment les données de l'analyse chimique de la fluorescence X (Tableau XXIII).

L'étude par spectroscopie infrarouge FTIR est souvent exploitée pour caractériser la nature des interactions adsorbant/adsorbat. Les spectres IR des échantillons argileux (Figure 30) présentent des similitudes. Ces spectres montrent que les argiles sont essentiellement constituées de la silice avec une bande intense à  $1110\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux variations d'élongations des groupes siloxanes ( $-\text{Si-O}-$ ), et de l'alumine **(274)**. On constate l'absence de bandes caractéristiques de la matière organique pour les trois argiles ( $2920$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  pour la vibration d'élongation des liaisons C-H de la chaîne aliphatique,  $1740\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$  pour la liaison C=O des esters) **(94)**. Cette observation permet de supposer que les sites actifs de la surface des argiles seraient libres et disponibles à l'adsorption de composés organiques et minéraux, et par conséquent, cela offre la possibilité de réaliser une adsorption sans compétition pour l'étude des interactions entre la surface propre des argiles et les éventuelles molécules à adsorber, il serait donc possible de mieux quantifier la capacité des argiles à retenir les matières organiques et minérales. Le tableau XXV présente les principales bandes d'adsorption obtenues.

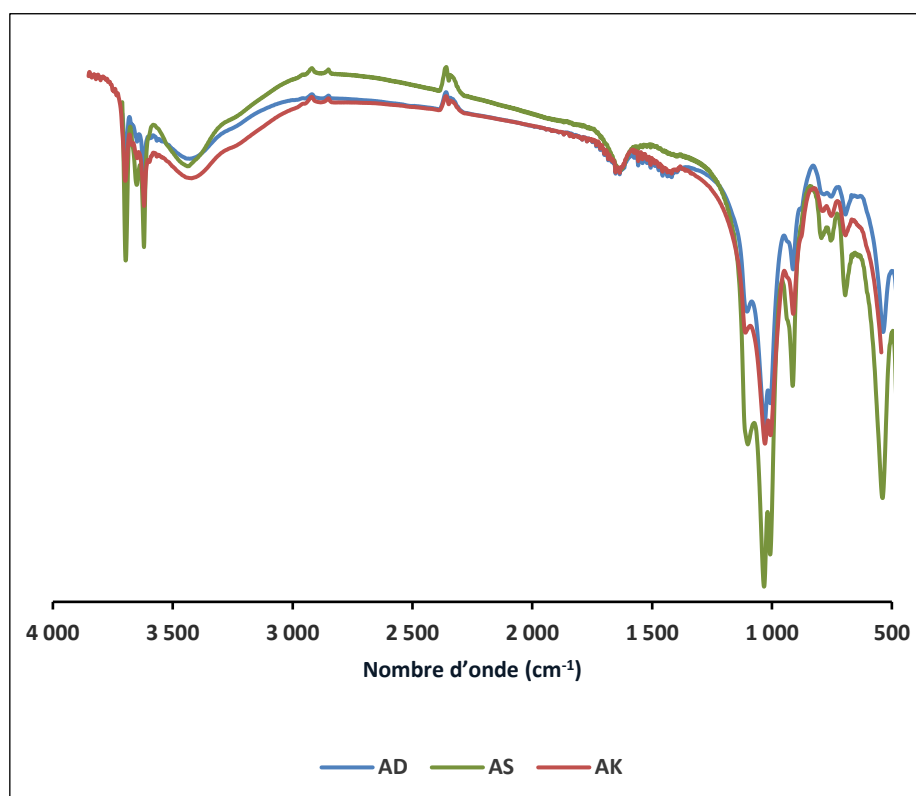


Figure 30 : Spectres IR des argiles AD, AK et AS

Tableau XXV : Fréquences (cm<sup>-1</sup>) des principales bandes d'absorption caractéristiques des spectres des argiles AD, AK et AS

| Echantillons | Elongation<br>V <sub>OH</sub> | Elongation<br>V <sub>OH(H<sub>2</sub>O)</sub> | Déformation<br>δ <sub>OH(H<sub>2</sub>O)</sub> | Elongation<br>V <sub>Si-O-Si</sub> |
|--------------|-------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------|
| AD           | 3696 ; 3620                   | 3430                                          | 1635 ; 693                                     | 1031                               |
| AK           | 3697 ; 3621                   | 3421                                          | 1637 ; 693                                     | 1029                               |
| AS           | 3697 ; 3619                   | 3438                                          | 1636 ; 694                                     | 1030                               |

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par l'analyse par fluorescence X et confirment la présence de quartz dans les argiles étudiées et de kaolinite dans l'argile AK (Tableau XXIII).

L'analyse thermogravimétrique/thermodifférentielle ATG/TD a permis de suivre la perte de masse des échantillons argileux en fonction de la température. En l'absence de toute transformation ou réaction, la température de l'échantillon s'élève à la même vitesse que celle de référence : le signal reste nul. Dans le cas contraire, un pic indique l'existence de transformations ou de réactions endothermiques ( $\Delta T = T_{\text{échantillon}} - T_{\text{référence}} < 0$ ) ou exothermique ( $\Delta T > 0$ ). La plupart des phénomènes se traduisent par des variations de masse :  $\Delta m < 0$  : désorption, évaporation, sublimation, décomposition, corrosion avec formation d'un composé volatil ;  $\Delta m > 0$  : adsorption, fixation d'un constituant de l'atmosphère (oxydation, chloration, fluoration,...) (101). Les courbes d'analyses thermogravimétriques /thermodifférentielles des argiles sont représentées à la figure 31. Les argiles présentent une perte globale en masse de 6,11% ; 5,33% et 13,51% respectivement pour AD, AK et AS. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces différences entre les pertes de masse constatées. En effet le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 5 pour l'argile AD, 2,2 pour AK et 1,6 pour AS. D'après les auteurs, ce rapport est d'autant plus élevé (argile siliceuse) que la perte de masse diminue. Aussi, plus ce rapport est élevé, plus l'argile contient de silice libre, élément favorable pour des applications en adsorption. Les pertes de masse observées, s'effectuent en deux étapes. Une première étape endothermique autour de 150°C qui correspond à la déshydratation et fait penser à l'existence d'espèces hydratées tandis que la seconde étape endothermique a lieu entre 200 et 600°C. Elle correspond à la déshydroxylation des groupes OH des couches silicatées et des hydroxydes. Un pic exothermique est observé aux environs de 950-1000°C, ce qui pourrait correspondre au départ de certaines impuretés contenues dans les argiles, et favoriser l'augmentation de la surface spécifique propice à l'adsorption des molécules organiques et minérales. En effet, la présence d'eau pourrait réduire l'efficacité de l'adsorption en occupant des sites actifs, mais une déshydroxylation poussée pourrait aussi réduire la capacité de l'argile d'interagir avec les composés polaires.

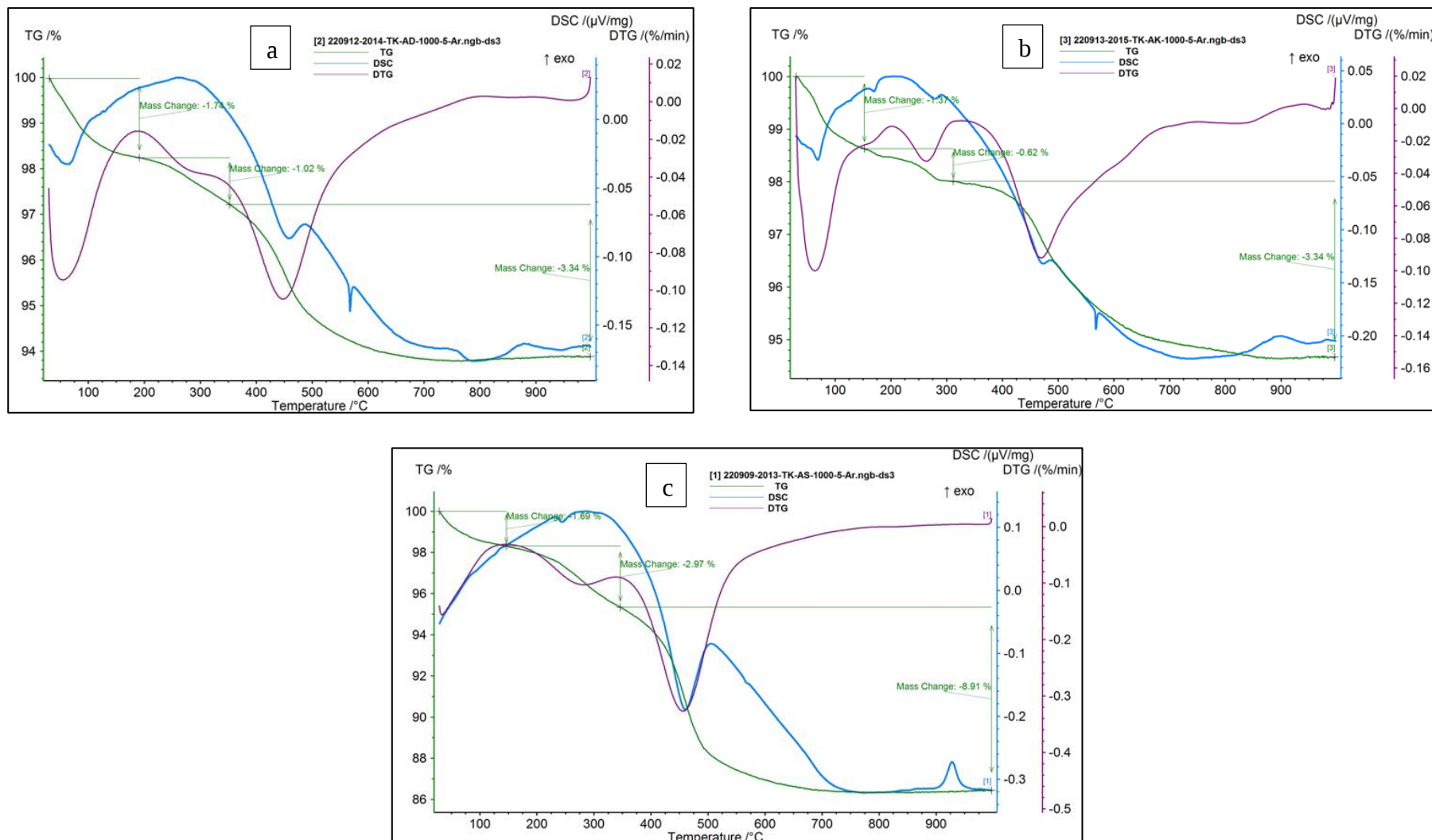


Figure 31 : Courbes d'analyse thermogravimétriques/thermodifférentielle des argiles AD (a), AK (b) et AS (c)

### III.1.2. Prédiposition des charbons actifs à l'adsorption

#### III.1.2.1. Analyse à partir des caractéristiques de la biomasse : grains d'avocats

Avec un taux d'humidité faible ( $5,3 \pm 1,2 \%$ ), le noyau d'avocat utilisé pourrait avoir un haut pouvoir calorifique supérieur. Le faible taux de cendres ( $3,5 \pm 1,6 \%$ ) implique que la biomasse est constituée essentiellement de matière organique, donc de l'élément carbone. La haute teneur en matières volatiles ( $96,5 \pm 1,6 \%$ ) présente les avantages d'un haut pouvoir calorifique supérieur et d'une importante quantité de groupes fonctionnels (**275**) pour l'élaboration des charbons actifs. Aussi, ces fortes teneurs en carbone offrent la possibilité de développer des charbons actifs avec une porosité diversifiée (macropores, mésopores, micropores). Ces résultats laissent présager que la graine d'avocat est un bon précurseur pour l'élaboration du charbon actif.

#### III.1.2.2. Effets des conditions de synthèse

##### III.1.2.2.1. Température de carbonisation et temps de séjour

Les valeurs du rendement massique diminuent avec l'augmentation du temps de séjour dans le four et la température de carbonisation (Tableau XXVI). Cette constatation est un phénomène classique en thermochimie ; sous l'effet d'une augmentation de la chaleur ou de la durée de son exposition, on assiste à plus de perte de macromolécules qui constituent la biomasse. Un rendement plus faible implique l'augmentation du réseau poreux par élimination importante de la part organique du charbon. De manière générale, le rendement massique de synthèse est inversement proportionnel à la perte de la matière volatile.

Tableau XXVI : Rendements massiques et indices d'iode des charbons actifs

| Charbon actif           | Rendement de<br>synthèse (%) | Indice d'iode<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------|------------------------------|----------------------------------------|
| CA <sub>300</sub> -2-50 | 45,4                         | 710,7                                  |
| CA <sub>350</sub> -2-50 | 40,8                         | 930,6                                  |
| CA <sub>400</sub> -1-50 | 35,8                         | 676,8                                  |
| CA <sub>400</sub> -2-20 | 39,4                         | 812,2                                  |
| CA <sub>400</sub> -2-35 | 41,3                         | 1049,1                                 |
| CA <sub>400</sub> -2-50 | 35                           | 1167,5                                 |
| CA <sub>400</sub> -2-65 | 40,6                         | 1302,9                                 |
| CA <sub>400</sub> -3-50 | 31,6                         | 1150,6                                 |
| CA <sub>400</sub> -4-50 | 30,6                         | 1184,5                                 |
| CA <sub>450</sub> -2-50 | 33,4                         | 1235,2                                 |
| CA <sub>500</sub> -2-50 | 28,2                         | 1286                                   |

CA<sub>T</sub>-Δt-x : T = température de carbonisation, Δt = temps de séjour ; x = concentration H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Les charbons actifs préparés présentent des valeurs en indice d'iode comprises entre  $680 \pm 74 \text{ mg.g}^{-1}$  et  $1300 \pm 74 \text{ mg.g}^{-1}$ . Sept (7) des charbons activés préparés sont de bonne qualité car selon la description technique de SILEX INTERNATIONAL sur le critère de qualité d'un charbon actif, l'indice d'iode doit être supérieur à  $950 \text{ mg.g}^{-1}$  **(276)**. En comparant ces valeurs à ceux de la littérature (Tableau XXVII), on déduit que le rendement massique et l'indice d'iode sont fortement liés à la biomasse et à l'agent activant.

Tableau XXVII : Comparaisons avec d'autres charbons actifs

| Biomasse              | Agent activant          | Rendement (%) | Indice d'iode ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) | Référence          |
|-----------------------|-------------------------|---------------|--------------------------------------|--------------------|
| Coque de noix de coco | $\text{H}_3\text{PO}_4$ | 30 - 41       | 432 - 870                            | <b>(146)</b>       |
| Coque d'arachide      | $\text{H}_3\text{PO}_4$ | 24            | 955                                  | <b>(228)</b>       |
|                       |                         | 31 - 71       | 271 - 880                            | <b>(277)</b>       |
| Coque d'olive         | $\text{K}_2\text{CO}_3$ | -             | 1720                                 | <b>(278)</b>       |
| Cônes du Pin Pignon   | $\text{H}_3\text{PO}_4$ | 70            | 466                                  | <b>(279)</b>       |
| Noyaux de jujube      | $\text{NaOH}$           | -             | 409                                  | <b>(280)</b>       |
|                       | $\text{KOH}$            |               | 745                                  |                    |
| Noyau d'avocat        | $\text{H}_3\text{PO}_4$ | 28 - 45       | 677 - 1303                           | <b>Cette étude</b> |

### III.1.2.2.2. Influence de la concentration de l'agent activant : $\text{H}_3\text{PO}_4$

L'analyse en composantes principales a permis d'étudier les effets des différents facteurs expérimentaux (température de carbonisation, temps de séjour dans le four et concentration en agent activant) sur la quantité et la qualité (rendement massique de synthèse et indice d'iode) des charbons actifs obtenus.

Les résultats des tableaux XXVIII et XXIX indiquent que le rendement massique, l'indice d'iode et de la température de carbonisation sont fortement corrélés aux facteurs F1 et D1 ; de même la concentration en acide fortement corrélée aux facteurs F2 et D2.

Tableau XXVIII : Corrélations entre les variables et les facteurs

|                                                     | F1      | F2      | F3      | F4      | F5      |
|-----------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Température de carbonisation ( $^{\circ}\text{C}$ ) | -0,8036 | -0,5363 | -0,2257 | 0,0647  | 0,1069  |
| Durée de carbonisation (h)                          | -0,4878 | 0,4188  | 0,7632  | -0,0233 | 0,0600  |
| Concentration en acide (% en volume)                | -0,3468 | 0,7376  | -0,5503 | -0,1769 | 0,0382  |
| Rendement massique (%)                              | 0,8830  | 0,2329  | -0,0801 | 0,3922  | 0,0766  |
| Indice d'iode ( $\text{mg/g}$ )                     | -0,8801 | 0,2005  | -0,0804 | 0,4170  | -0,0690 |

Tableau XXIX : Corrélations entre les variables et les facteurs après rotation Varimax

|                                      | D1      | D2      | D3      |
|--------------------------------------|---------|---------|---------|
| Température de carbonisation (°C)    | 0,9853  | -0,0234 | -0,1142 |
| Durée de carbonisation (h)           | 0,1109  | 0,0390  | 0,9910  |
| Concentration en acide (% en volume) | 0,0327  | 0,9828  | 0,0162  |
| Rendement massique (%)               | -0,8646 | -0,0582 | -0,2989 |
| Indice d'iode (mg/g)                 | 0,6804  | 0,4775  | 0,3611  |

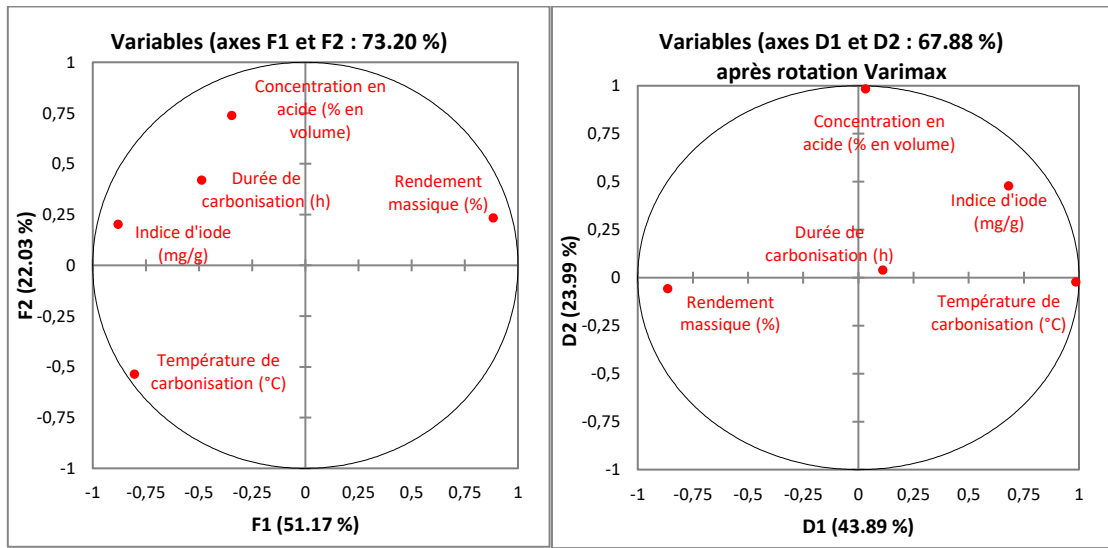


Figure 32 : Cercles de corrélations entre les variables et les facteurs

La température de carbonisation, la concentration en agent activant, le rendement massique et l'indice d'iode sont fortement corrélés (Figure 32). L'augmentation de la température et de la concentration en  $H_3PO_4$  est proportionnelle à l'indice d'iode. Il est observé un effet négatif sur le rendement massique. En effet, l'augmentation de la concentration en agent activant permet de modifier les caractéristiques structurales et les groupements fonctionnels de surface du matériau adsorbant. Par ailleurs, de faibles corrélations sont observées avec la durée de carbonisation. Des corrélations similaires sont retrouvées dans la littérature (277,281,282).

III.1.2.3. Analyse à partir des fonctions de surface et du pH au point de charge nulle

Les fonctions chimiques de surface et le pH au point de charge nulle ou zéro ( $pH_{PCN}$  ou  $pH_{PCZ}$ ) ont été recherchés sur les charbons actifs qui ont présenté les meilleurs indices d'iodes. Le tableau XXX présente les résultats obtenus.

Les résultats précisent le caractère acide des 3 charbons actifs et l'absence de groupements basiques. Des résultats similaires ont été obtenus par Maazou et al. (2017) pour des charbons actifs issus de la coque du noyau de balanites aegyptiaca, et par Kouadio et al. (2022) pour des charbons actifs issus de la coque de cabosse de cacao. Ces auteurs expliquent que l'absence totale de fonction basique se justifie par le fait que les charbons actifs élaborés n'ont pas été mis en contact avec l'oxygène en dessous de 200 °C ou au-dessus de 700 °C. Ils n'ont

pas suivi non plus un traitement avec l'hydrogène et ils n'ont pas été dégazés à la température ambiante car c'est à cette étape que sont introduites les fonctions basiques.

Tableau XXX : Fonctions de surface et pH au point de charge nulle de quelques échantillons

| Charbons actifs         | Fonctions de surface (méq/g) |         |        |             |               | pH <sub>PCN</sub> |
|-------------------------|------------------------------|---------|--------|-------------|---------------|-------------------|
|                         | Carboxylique                 | Lactone | Autres | Total acide | Total basique |                   |
| CA <sub>500</sub> -2-50 | 1                            | 2       | 4      | 7           | 0             | 4,35              |
| CA <sub>400</sub> -2-65 | 2                            | 2       | 1      | 5           | 0             | 2,2               |
| CA <sub>400</sub> -3-50 | 1                            | 3       | 3      | 7           | 0             | 2,35              |

Ces charbons présentent tous des pH<sub>PCN</sub> inférieurs à la neutralité ; donc un caractère acide certainement lié à la méthode d'activation qui introduit un nombre important de site acides. Ces résultats montrent que l'augmentation de la concentration en agent activant entraîne une augmentation de la quantité de groupements carboxyliques.

Dans la littérature, on note différentes valeurs de pH<sub>PCN</sub> ce qui serait lié à la technique d'activation appliquée et à la méthode de lavage après l'élaboration.

Les résultats de la FTIR (Figure 34) montrent que les spectres des charbons actifs sont pratiquement semblables. La seule différence relative observée entre eux est liée à l'intensité des pics observés en comparaison avec le spectre du noyau d'avocat non activé. L'activation de la biomasse a permis de modifier les fonctions chimiques à la surface des charbons actifs. Les principales bandes sont assignées comme suit :

- Les bandes autour de la région 3500-3000 cm<sup>-1</sup> peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyliques O-H, appartenant aux composés phénoliques et aux groupements carboxyliques.
- Les pics autour de 2920 cm<sup>-1</sup> plus intenses sur le spectre du noyau non activé que sur les spectres des charbons est dû aux vibrations d'élongation de C-H symétrique et asymétrique et suggère la présence des structures aliphatiques dans les alcanes.
- Les bandes autour de 1720-1650 cm<sup>-1</sup> sont habituellement attribuées aux vibrations d'élongation de C=O des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques.
- Les spectres des charbons montrent également une forte bande à 1600–1580 cm<sup>-1</sup> due aux vibrations des liaisons C=C dans les cycles aromatiques.
- La région vers 1410 cm<sup>-1</sup> donne une certaine idée de l'abondance relative des groupes CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>.
- Le spectre du noyau non activé montre une bande dans la région spectrale entre 1190 et 900 cm<sup>-1</sup> avec un maximum à 1020 cm<sup>-1</sup>. Cette bande a été attribuée à l'élongation de C–O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters.

### III.1.2.4. Analyse à partir des paramètres spécifiques

#### III.1.2.4.1. Utilisation des spectres infrarouge et de l'analyse élémentaire

Les résultats présentés sur la figure 33 montrent que la biomasse et les charbons actifs contiennent d'autres éléments tels que Al, Si, P et K. on note une forte prédominance de phosphore et ensuite de l'aluminium. Les autres éléments Fe, Mg, Cr, Na et Ti se retrouvent à l'état de traces. Par ailleurs, l'augmentation de concentration en agent activant et la température de carbonisation font augmenter la quantité de phosphore dans les charbons actifs, ce qui s'explique par la nature de l'agent activant utilisé qui est l'acide phosphorique. En effet, la valeur la plus élevée en phosphore est obtenue pour le charbon actif carbonisé à 500°C avec la concentration la plus élevée en  $H_3PO_4$  (65 %).

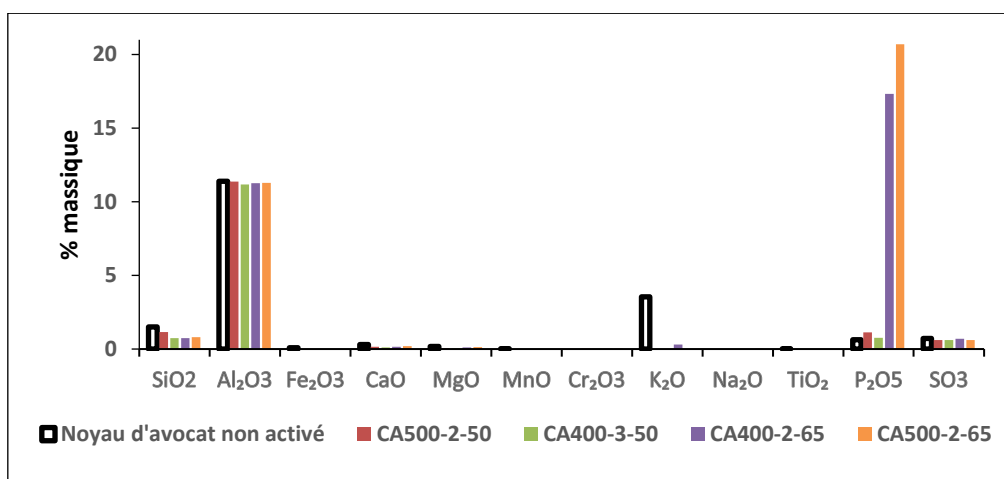


Figure 33 : Composition élémentaire minéralogique des charbons actifs synthétisés comparé au noyau d'avocat non activé

L'interprétation des résultats de la FTIR (Figure 34) confirme la présence des groupements fonctionnels carboxyliques, lactones, phénols.

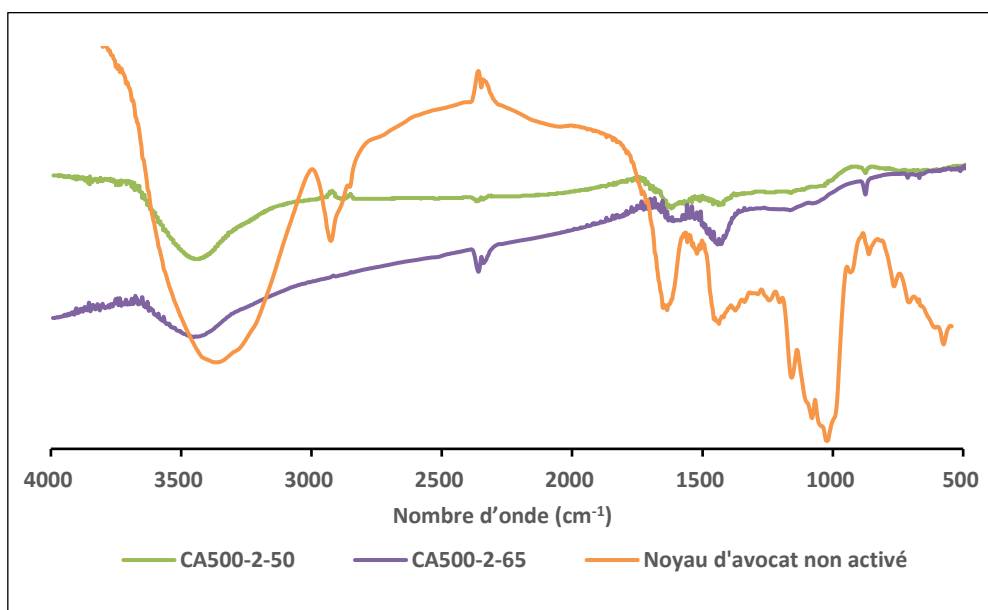


Figure 34 : Spectres IR pour quelques charbons actifs comparé au noyau d'avocat non activé

En comparant les spectres IR des charbons actifs carbonisés à la même température, on constate que l'attaque avec l'acide plus concentré permet d'avoir une structure beaucoup plus homogène par rapport à l'hétérogénéité du noyau d'avocat non activé.

L'analyse élémentaire indique la nature carbonée du matériau. Les résultats présentés (Tableau XXXI) montrent que l'ensemble de ces matériaux sont constitués essentiellement de carbone, ce qui est conforme aux charbons actifs. Comparativement au noyau d'avocat non activé, les charbons actifs présentent des taux de carbone plus élevés. Sur les charbons actifs préparés, on peut voir que l'augmentation en température permet d'augmenter le taux de carbone au moment où le taux d'oxygène diminue. Ces matériaux contiendraient de l'oxygène et des éléments minéraux associés (déterminés par différence). Les valeurs obtenues sont comparables à celles de la littérature.

Tableau XXXI : Comparaison à la littérature des compositions élémentaires (en %) de quelques charbons actifs et de la biomasse (O\* est déterminé par différence)

| Matériau                                               | C         | H     | N     | S      | O*        | Référence          |
|--------------------------------------------------------|-----------|-------|-------|--------|-----------|--------------------|
| <b>Noyau d'avocat</b>                                  | 54,8      | 8,1   | 1,2   | 0      | 35,9      | <b>Cette étude</b> |
| <b>Noyau d'avocat</b>                                  | 46        | 7     | 0,8   | -      | 44        | <b>(283)</b>       |
| <b>CA<sub>500</sub>-2-50</b>                           | 79,8      | 2,6   | 2,7   | 0      | 14,9      | <b>Cette étude</b> |
| <b>CA<sub>400</sub>-2-65</b>                           | 71,2      | 2,8   | 2,4   | 0      | 23,6      |                    |
| <b>CA<sub>400</sub>-3-50</b>                           | 72,1      | 2,8   | 2,6   | 0      | 22,5      |                    |
| <b>CA<sub>500</sub>-2-65</b>                           | 75,3      | 2,4   | 1,9   | 0      | 20,4      |                    |
| <b>CA Marc de café</b>                                 | 68,8-75,9 | 3-3,3 | 2-2,4 | <0,2   | 13,5-20,7 | <b>(284)</b>       |
| <b>CA Houille</b>                                      | 81,4      | 5     | 1     | 1,5    | 11,1      | <b>(285)</b>       |
| <b>Composite biochar d'avocat + méthylpolysiloxane</b> | 53,6-61,2 | 3-3,8 | 1-1,1 | 8-11,3 | 26,6-30,3 | <b>(286)</b>       |

Par ailleurs, les charbons actifs CA<sub>600</sub>-2-65 et CA<sub>700</sub>-2-65 ont été préparés et caractérisés au moyen de la spectroscopie infrarouge et de la microscopie électronique à balayage dans le but de comparer l'effet de la température de carbonisation sur le comportement de la surface des charbons actifs. Les résultats (Figures 35 et 36) montrent que dans les mêmes conditions d'activation, il est observé une évolution vers un réseau poreux qui se structure davantage lorsque la température de carbonisation passe de 400 à 700°C.

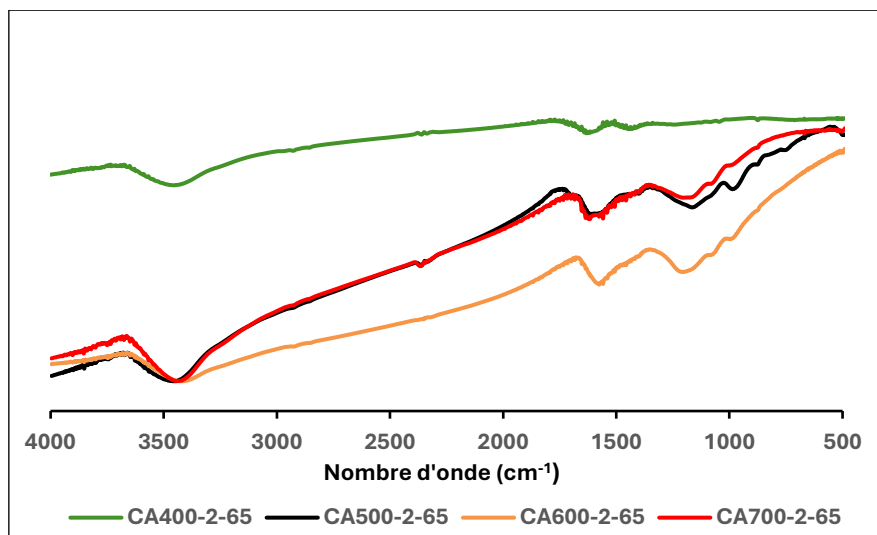


Figure 35 : Spectres IR de charbons actifs carbonisés à différentes températures

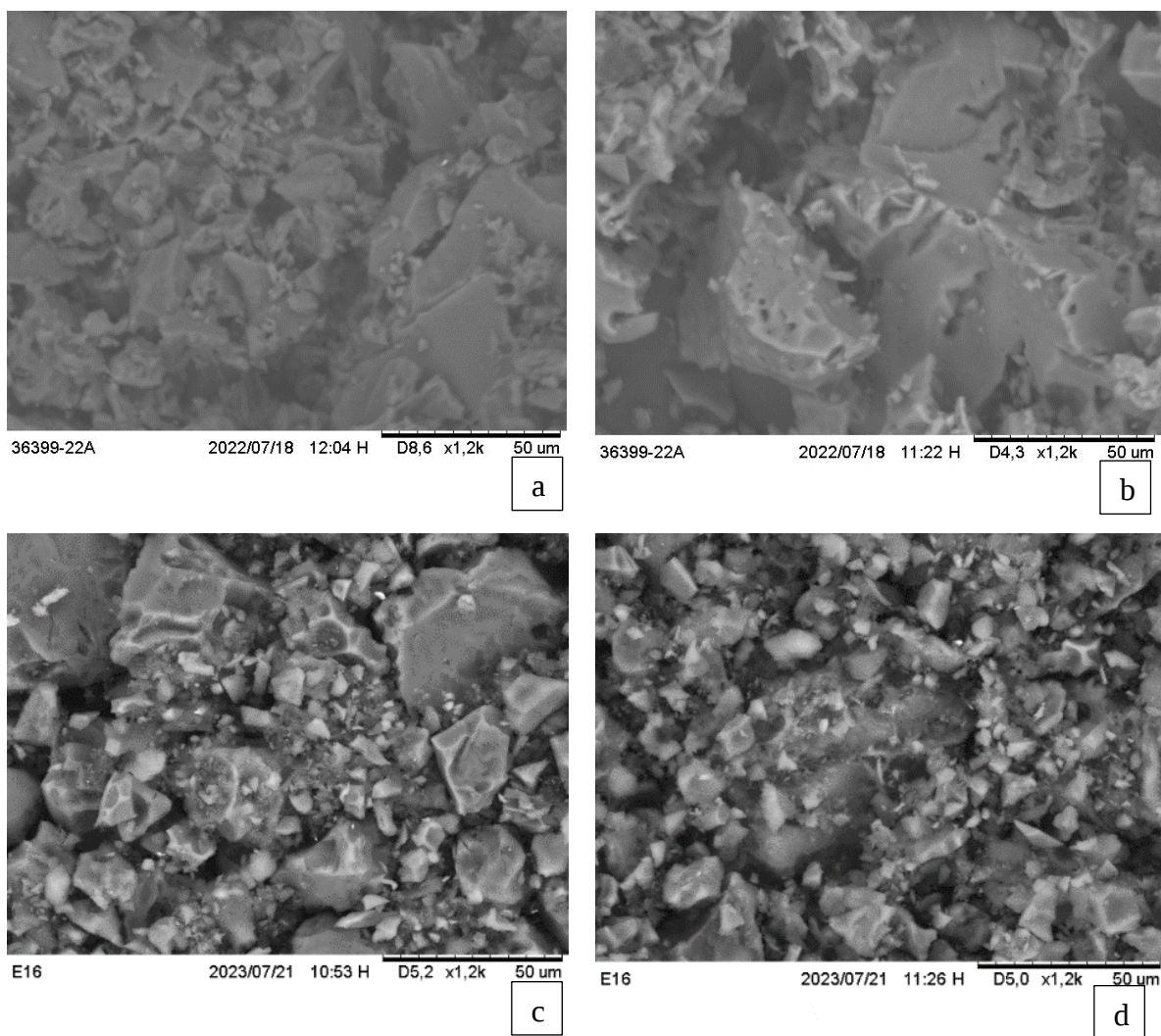


Figure 36 : Images MEB des charbons actifs carbonisés à différentes températures CA<sub>400</sub>-2-65 (a), CA<sub>500</sub>-2-65 (b), CA<sub>600</sub>-2-65 (c), CA<sub>700</sub>-2-65 (d)

### III.1.2.4.2. Utilisation des surfaces spécifiques et des images au microscope électronique

L'image MEB a pour but d'illustrer la porosité, surtout celle créée par l'activation (287). Les images de la microscopie électronique à balayage de la surface du charbon actif et du noyau non activé (Figure 37) présentent des similarités avec la littérature pour des charbons actifs issus de noyaux d'avocats (14). Il est observé sur le noyau non activé, une surface irrégulière avec des grains dispersés. Cependant, les images MEB des charbons actifs semblent relativement plus homogènes avec la présence des cavités à la surface, dues au traitement thermique et à l'activation.

Les surfaces spécifiques ( $S_{BET}$ ) de quelques charbons ont été déterminé afin d'apprécier leur pouvoir adsorbant. Les résultats sont consignés dans le Tableau XXXII. Ces résultats montrent que le charbon actif CA<sub>500-2-65</sub> a une surface d'échange importante. En comparant ces valeurs avec celles trouvées dans la littérature (Tableau XXXIII), le charbon actif synthétisé apparaît conforme aux normes de la surface spécifique des charbons actifs et ceci justifierait son bon pouvoir adsorbant. Par ailleurs, ce charbon actif ayant développé la meilleure surface spécifique est aussi celui possédant l'indice d'iode le plus élevé (1506 mg.g<sup>-1</sup>), ce qui confirme son caractère microporeux.

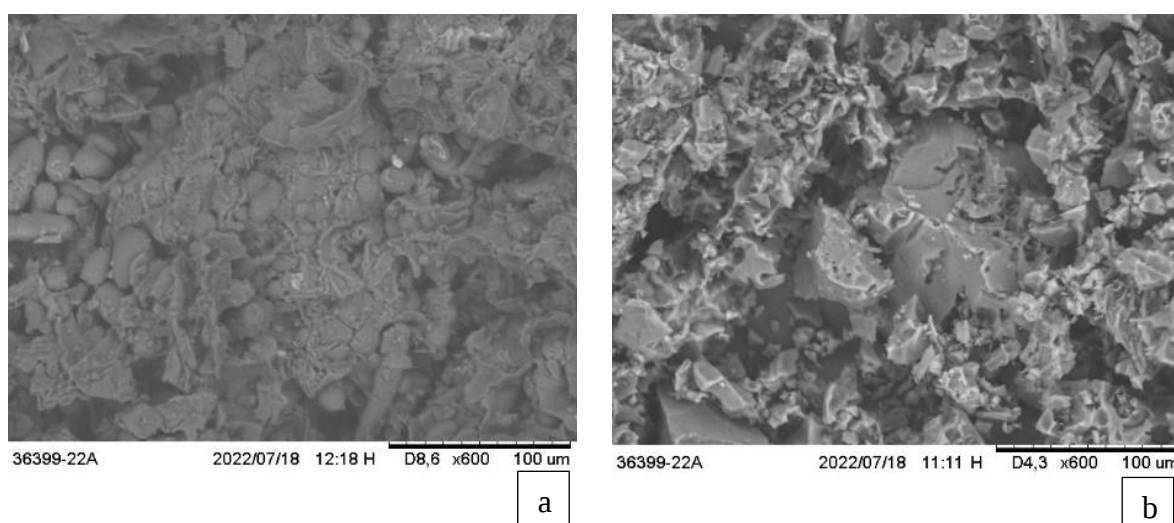


Figure 37 : Images MEB du charbon actif CA<sub>500-2-65</sub> (b) et du noyau d'avocat non activé (a)

Tableau XXXII : Surfaces spécifiques des charbons actifs synthétisés

| Charbons actifs                                   | CA <sub>400-2-65</sub> | CA <sub>400-3-50</sub> | CA <sub>500-2-50</sub> | CA <sub>500-2-65</sub> |
|---------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )      | 94,6                   | 143,7                  | 239,3                  | 862,21                 |
| Volume poreux (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) | 0,055                  | 0,084                  | 0,143                  | 0,674                  |

Tableau XXXIII : Comparaison avec quelques charbons actifs de la littérature

| Précurseur            | Agent activant                          | Surface spécifique<br>$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) | Référence          |
|-----------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Noyau d'avocat        | $\text{H}_3\text{PO}_4$                 | 95-862                                                                | <i>Cette étude</i> |
| Noyau d'avocat        | $\text{ZnCl}_2$                         | 1122-1584                                                             | (12)               |
| Noyau d'avocat        | $\text{ZnCl}_2$                         | 1433                                                                  | (11)               |
| Noyau d'avocat        | Physique à $900^\circ\text{C}$          | 700                                                                   | (12)               |
| Noyau d'avocat        | -                                       | 206                                                                   | (288)              |
| Coque de noix de coco | $\text{H}_3\text{PO}_4$                 | 1264-1653,7                                                           | (146)              |
| Balles de riz         | $\text{NaOH}$ ; $\text{H}_3\text{PO}_4$ | 19,5 ; 145                                                            | (288)              |
| Noyaux de dattes      | $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  | 750-1100                                                              | (289)              |

Il est possible de déduire des tableaux XXXII et XXXIII deux informations essentielles : les surfaces spécifiques augmentent avec la température de carbonisation, c'est-à-dire lorsque la perte de matière est plus élevée et elles sont liées à la nature du précurseur et aux conditions de synthèse. En effet, l'activation du noyau d'avocat avec du chlorure de zinc révèle des surfaces BET plus élevées qu'avec de l'acide chlorhydrique. Il a été démontré qu'en général, l'activation avec le chlorure de zinc permettait d'obtenir des charbons actifs avec une large porosité, mais en raison de problèmes environnementaux liés à la toxicité des composés résiduels du zinc, ce procédé est abandonné. Toutefois, il est reconnu que l'aptitude d'un charbon actif pour une application dépend moins de la surface spécifique que de la distribution des pores. C'est pourquoi cette étude s'attache plutôt à développer un charbon actif avec une capacité élevée à adsorber un large spectre de molécules.

#### III.1.2.4.3. Utilisation des réponses à la diffractions aux rayons X

L'analyse DRX du noyau d'avocat non activé (Figure 37) a détecté des formes cristallisées constituées essentiellement de silice. En revanche, sur le diffractogramme du charbon actif CA<sub>500-2-65</sub> apparaît l'unique pic à  $2\theta = 27^\circ$  caractéristique du  $\text{HPO}_3$  lié à l'activation avec l'acide phosphorique. Des observations similaires sont faites sur les charbons à base des tourteaux de coton et des tourteaux de karité activés chimiquement à l'acide phosphorique (291).

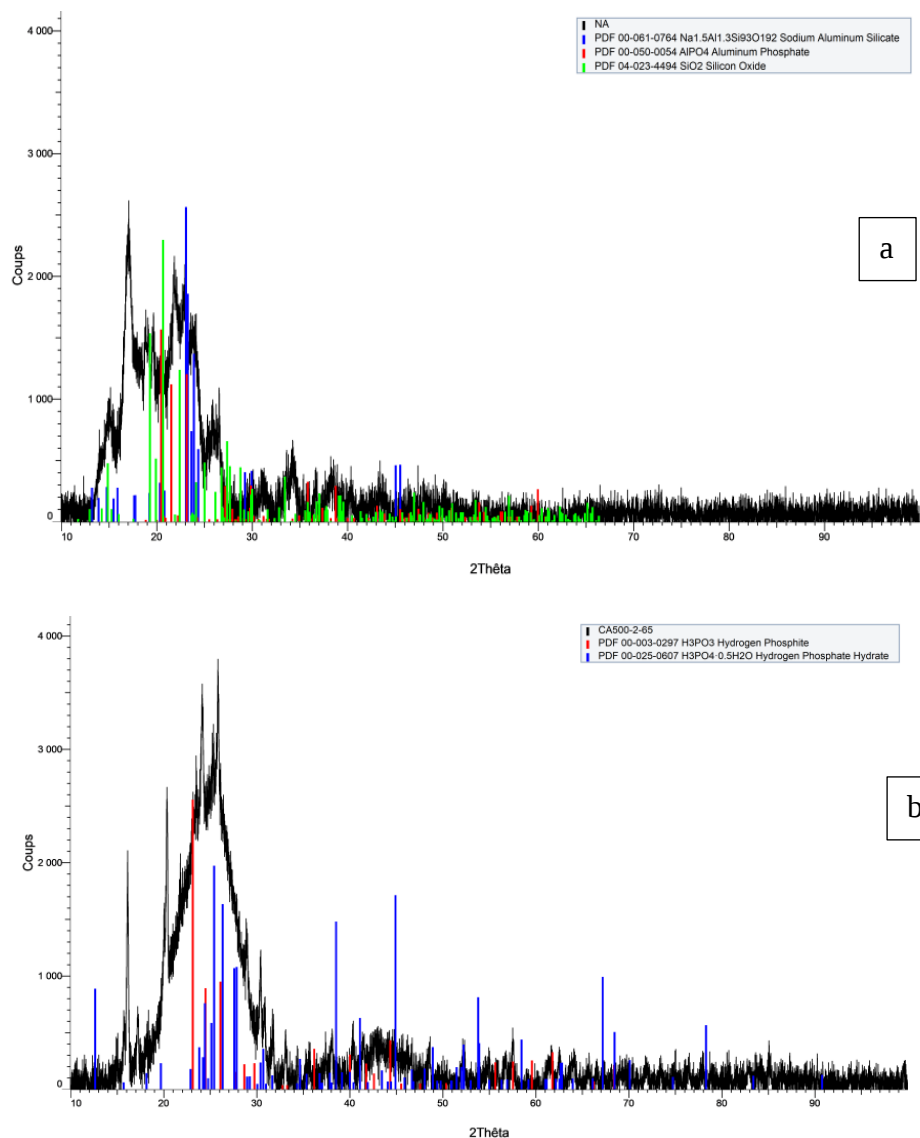


Figure 38 : Diffractogramme du charbon actif CA<sub>500</sub>-2-65 (b) comparé au noyau d'avocat non activé (a)

#### III.1.2.4.4. Réponses aux tests thermogravimétriques / thermodifférentiels

D'après les résultats de l'analyse thermogravimétrique (Figure 39), la pyrolyse des charbons actifs de cette étude est une réaction principalement exothermique. Les conditions d'activation et de carbonisation des charbons actifs conduisent à des allures comparables des courbes. Par ailleurs, les 4 charbons actifs analysés présentent le même comportement en termes de perte de masse dans le domaine de température étudié. Cette perte de masse peut être attribuée à l'évaporation de l'eau adsorbée physiquement qui se détache plus facilement dès les basses températures (entre 100 et 200°C) et à la décomposition thermique des charbons actifs entraînant une perte de masse plus importante à partir de 500°C. Cependant, il convient de constater que la perte de masse est plus importante pour des charbons actifs préparés à des températures et temps de carbonisation plus élevés. Ces pertes de masses sont de l'ordre de 23,7% ; 32,5%, 25,2% et 38,6% respectivement pour les charbons actifs CA<sub>400</sub>-2-65 ; CA<sub>400</sub>-3-50 ; CA<sub>500</sub>-2-50 et CA<sub>500</sub>-2-65.

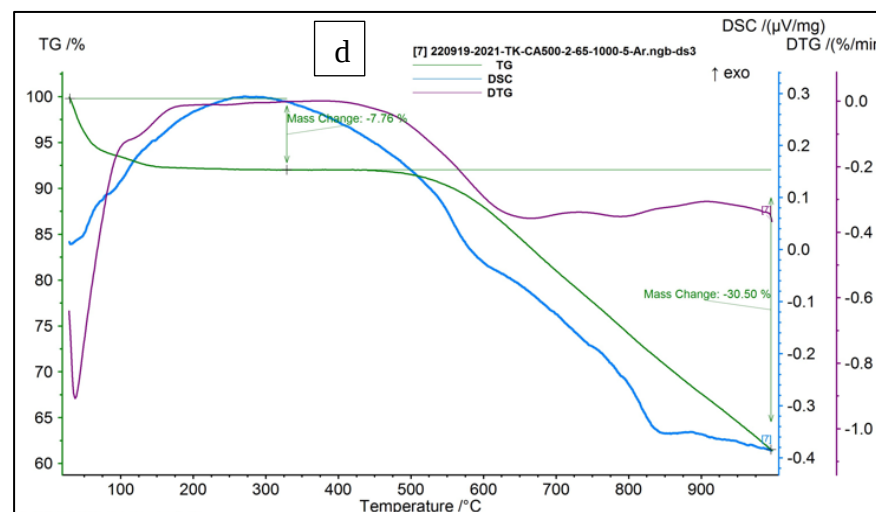
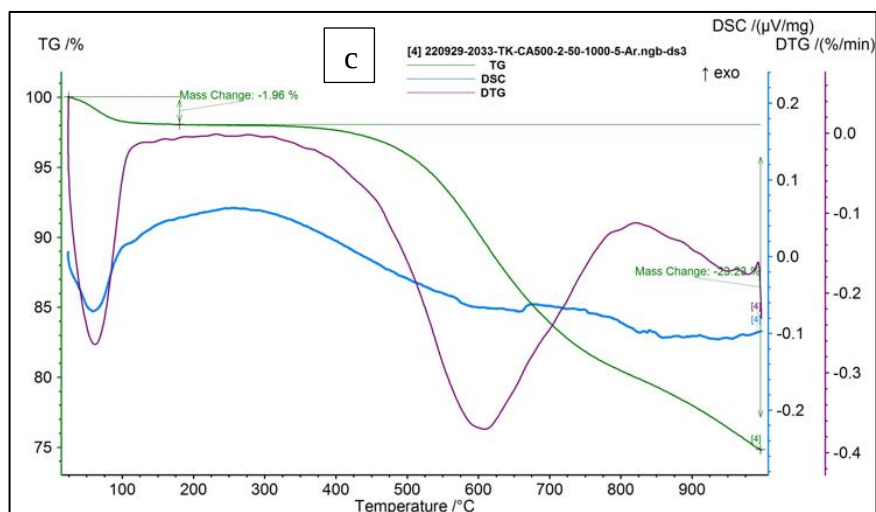
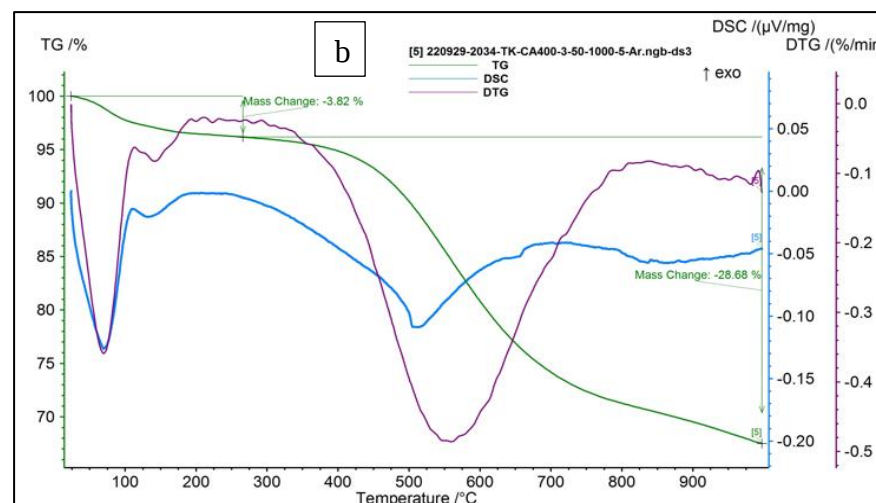
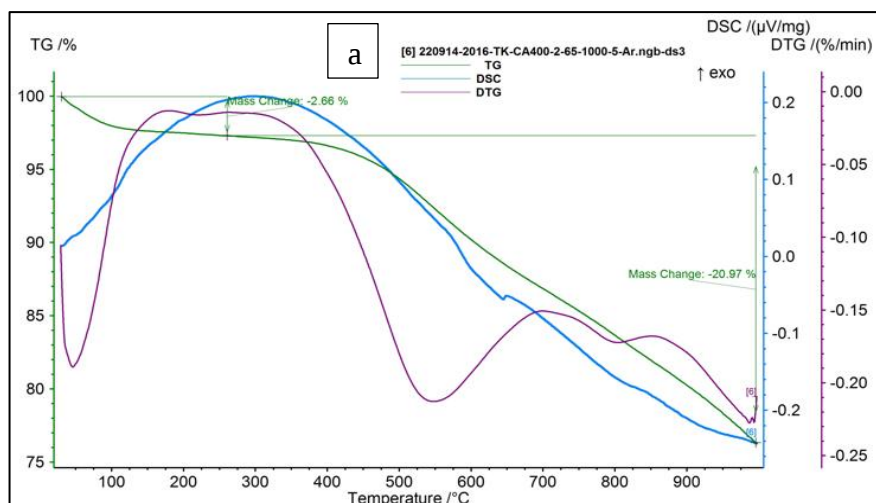


Figure 39 : Courbes d'analyse thermogravimétriques/thermodifférentielle des charbons actifs CA<sub>400</sub>-2-65 (a), CA<sub>400</sub>-3-50 (b), CA<sub>500</sub>-2-50 (c) et CA<sub>500</sub>-2-65 (d)

### III.1.3. Prédiposition des composites argile – charbon actif à l'adsorption

#### III.1.3.1. Composites de mise en forme par mélange de poudres

La forme des billes composites obtenues par mélange de poudres (partie II.2.2.2.1) est illustrée à la figure 40.



Figure 40 : Photographie illustrant les billes composites sèches mises en forme par mélange de poudres.

Pour rappel, la nomenclature des grains composites est telle que : CA = charbon actif optimal, K = argile AK, p = PVA, Ca = calcium, 450 – 850 = température de chauffage.

#### III.1.3.1.1. Utilisation des spectres infrarouge

Les spectres IR des billes composites sont présentés à la figure 41. Les courbes observées présentent des allures identiques entre elles et semblable à celle du charbon actif utilisé (Figure 33) pour la mise en forme des composites. Comparativement à ce charbon actif, la seule différence observée consiste à un léger déplacement de la bande autour de  $1000\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si) qui provient de l'argile utilisée, ce qui indique la formation de liaisons ou d'interaction entre le charbon actif et l'argile.

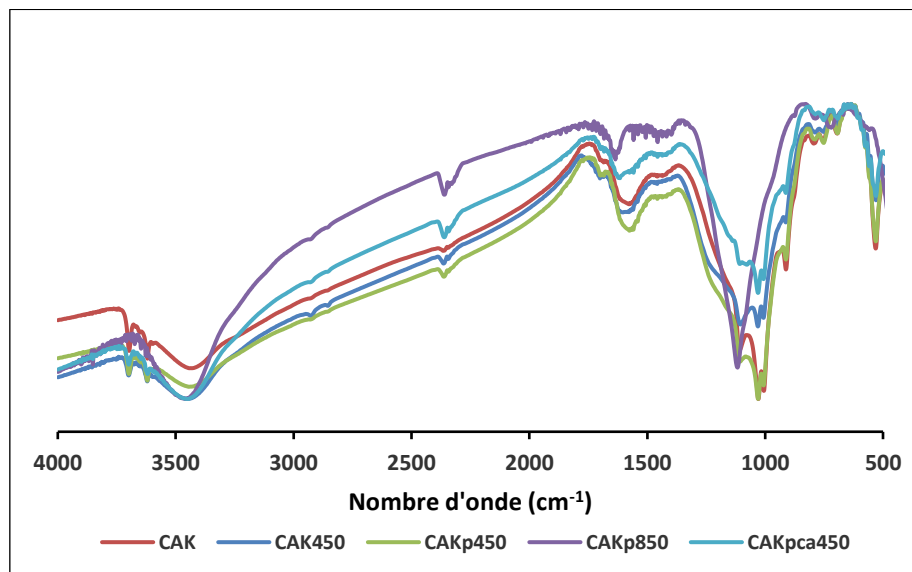


Figure 41 : Spectres IR des composites mis en forme par mélange de poudres.

### III.1.3.1.2. Utilisation des surfaces spécifiques (MEB et BET)

Les images MEB présentées à la figure 42 montrent un aspect global de la morphologie des matériaux composites. Cependant, la faible résolution ne permet pas d'obtenir des images plus nettes des particules et d'obtenir des estimations sur la taille des particules.

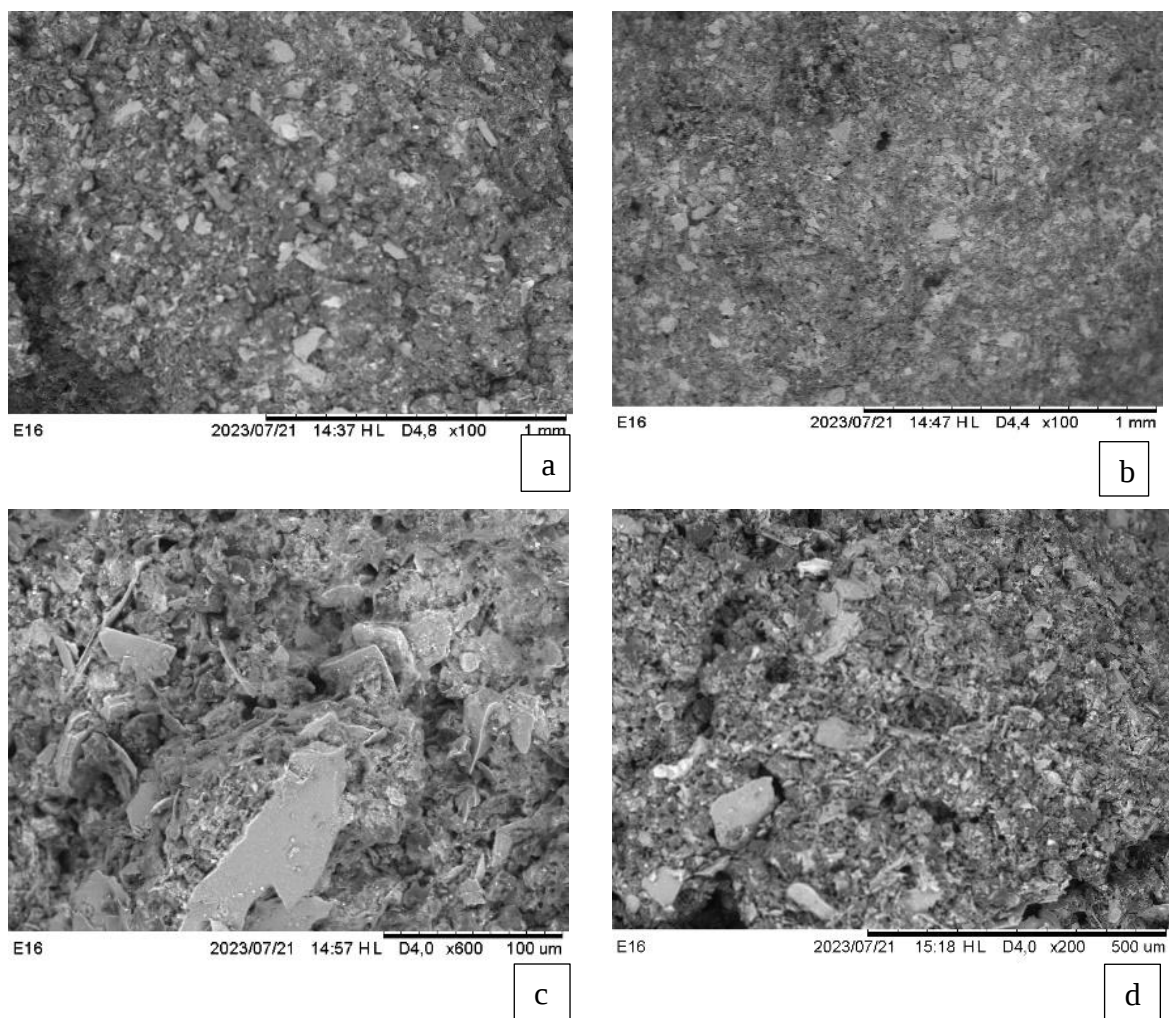


Figure 42 : Images MEB de la surface des composites mis en forme par mélange de poudres CAK (a), CAK450 (b), CAKp450 (c), CAKp850 (d)

On observe clairement une multitude de cavités à la surface (Figure 42) indiquant l'incorporation des particules d'argiles à l'intérieur du charbon actif, ce qui modifie les propriétés chimiques ainsi que la surface spécifique (Tableau XXXIV) des charbons actifs. De plus, le niveau d'hétérogénéité des surfaces observées augmente avec le chauffage des matériaux. Des observations similaires ont été faites par d'autres auteurs (15). L'argile semble de moins en moins dispersée au fur et à mesure que l'on chauffe. En comparant les volumes poreux, on constate que, tout comme dans le cas des charbons actifs, le chauffage permet de développer la porosité des billes composites.

Tableau XXXIV : Surfaces spécifiques et volumes poreux des composites mis en forme par mélange de poudres

| Matériaux                                     | CAK    | CAK450 | CAKp450 | CAKp850 | CAKpCa450 |
|-----------------------------------------------|--------|--------|---------|---------|-----------|
| $S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$   | 182,32 | 213,96 | 227,52  | 300,14  | 232,77    |
| Volume poreux ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ) | 0,11   | 0,13   | 0,14    | 0,17    | 0,14      |

### III.1.3.1.3. Réponses aux tests thermogravimétriques / thermodifférentiels

L'observation des thermogrammes (Figure 43) révèle des allures identiques. Les pertes de masses sont de l'ordre de 60,9% ; 61,3% ; 62,% ; 52,9% et 61,1% respectivement pour les composites CAK, CAK450, CAKp450, CAKp850 et CAKpCa450 et se situent entre 400 et 500°C. Les pertes de masses des composites sont plus importantes que celles des matériaux de départ, c'est-à-dire du charbon actif et de l'argile. Ces derniers présentaient des pertes de masses de l'ordre de 5,33 % pour l'argile AK (Figure 31b) et 38,6% pour le charbon actif CA<sub>500</sub>-2-65 (Figure 37d). Bien que l'analyse thermogravimétrique du liant utilisé (alcool polyvinylique) n'ait pas été réalisée, il est possible de lier cette importante perte de masse à la dégradation de ce dernier, où la plupart des chaînes polymères se fragmentent. Cette idée est soutenue par d'autres auteurs (292,293) ayant étudié la décomposition thermique du PVA.

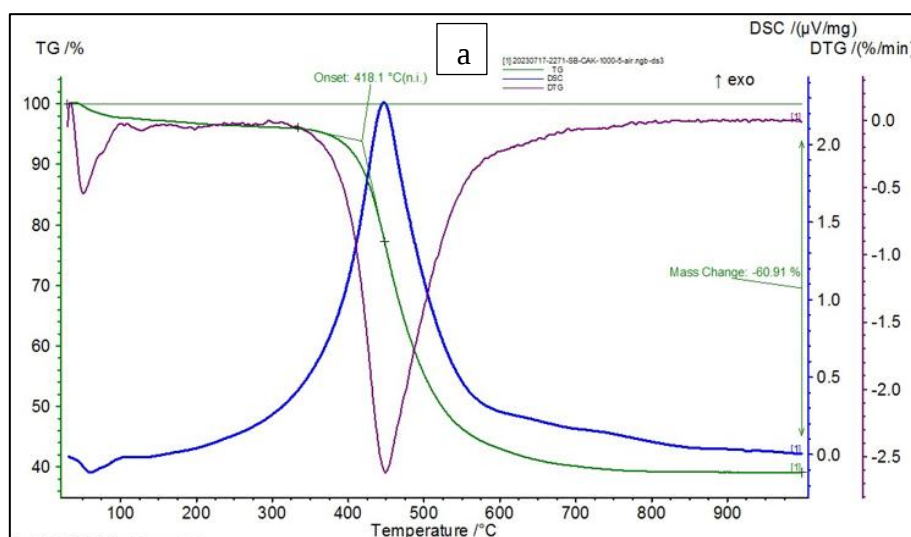


Figure 43 : Courbes d'analyse thermogravimétriques/thermodifférentielle des composites CAK (a), CAK450 (b), CAKp450 (c), CAKp850 (d) et CAKpCa450 (e)

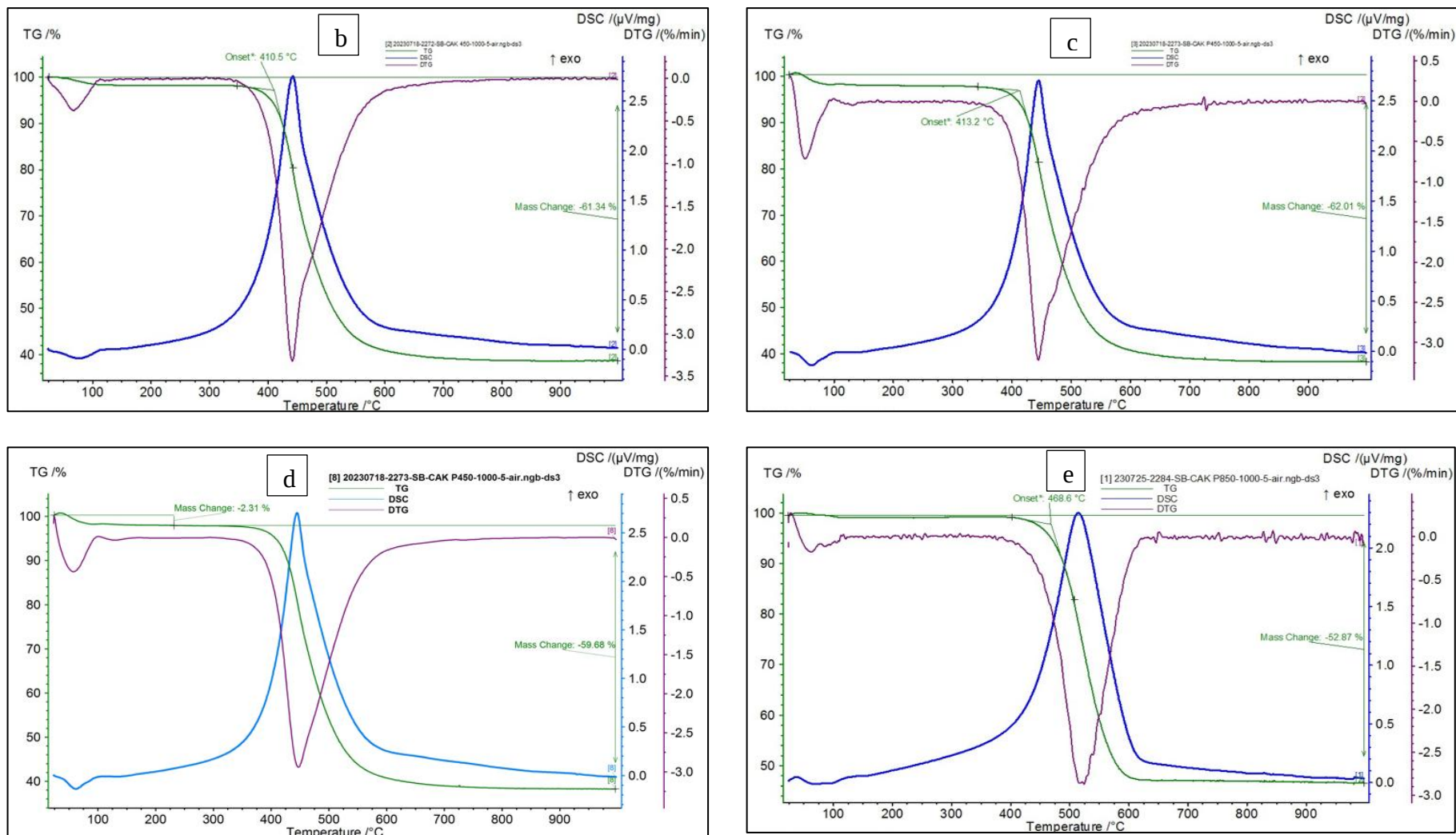


Figure 43 : Courbes d'analyse thermogravimétriques/thermodifférentielle des composites CAK (a), CAK450 (b), CAKp450 (c), CAKp850 (d) et CAKpCa450 (e) (suite)

### III.1.3.2. Composites de mise en forme par granulation voie humide

Des billes composites argile-charbon actif (Figure 44b) ont été mise en forme par granulation (partie II.2.2.2.2.). Pour ce faire, les poudres d'argiles ont été déposées à la surface du charbon actif en grain (Figure 44a) en utilisant des liants.

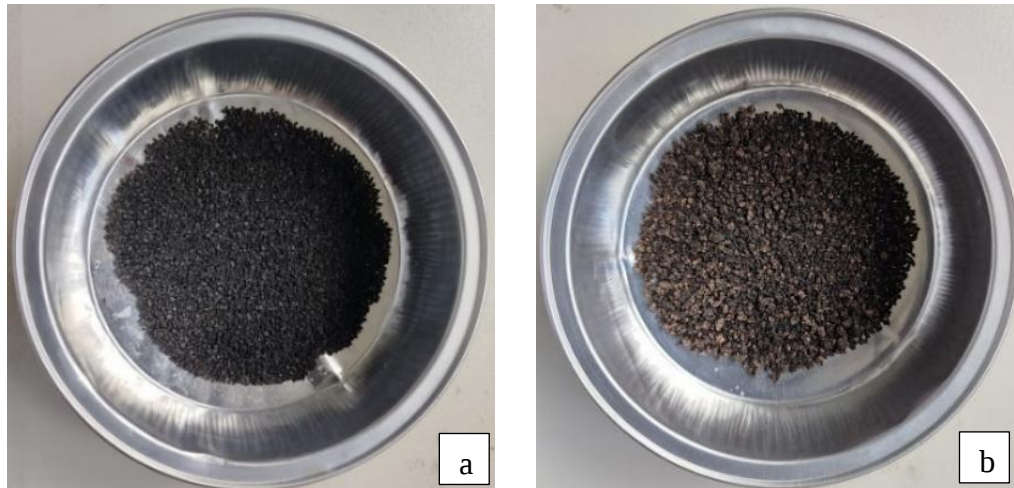


Figure 44 : Photographie illustrant les grains de charbon actif (a) et les billes composites sèches mises en forme par mélange granulation (b) et (c)

Dans le but de réduire le nombre d'échantillons à caractériser, et compte tenue de la disponibilité du matériel analytique, seul le composite ayant présenté la meilleure tenue mécanique et la meilleure capacité d'adsorption a été retenu pour la caractérisation. Il s'agit du composite CAKP formé à partir du charbon actif en grain, de l'argile AK chauffée à 500°C pendant 2 heures et du psyllium utilisé comme liant. Les données de caractérisation présentées dans les paragraphes suivant permettent de comparer le matériau composite aux matériaux de départ pris individuellement.

#### III.1.3.2.1. Utilisation des surfaces spécifiques (MEB et BET)

La porosité semble être réduite au niveau du composite formulé (Figure 45c). En effet, bien que l'existence de la porosité soit observée, on peut voir à la surface de ce composite, des agrégats de petite taille provenant des argiles, ce qui modifie la structure de la surface du charbon actif en réduisant donc la surface accessible aux polluants. Ces résultats corroborent ceux de la surface spécifique et du volume poreux (Tableau XXXV).

Tableau XXXV : Surfaces spécifiques et volumes poreux du charbon actif en grain CAG, de l'argile AK chauffée AKC et du composite argile-charbon actif CAKP

| Matériaux                       | AKC   | CAG    | CAKP   |
|---------------------------------|-------|--------|--------|
| $S_{BET} (m^2.g^{-1})$          | 23,23 | 317,00 | 217,13 |
| Volume poreux ( $cm^3.g^{-1}$ ) | 0,02  | 0,23   | 0,14   |

La morphologie de surface des différents matériaux observés est présentée à la figure 45. L'échantillon argileux chauffé montre des agglomérats de différente taille avec des formes irrégulières (Figure 45a). En revanche, l'image MEB du charbon actif en grain (Figure 45b)

présente une surface beaucoup plus uniforme et montre la porosité créée et développée suite à l'activation **(280,294,295)**.

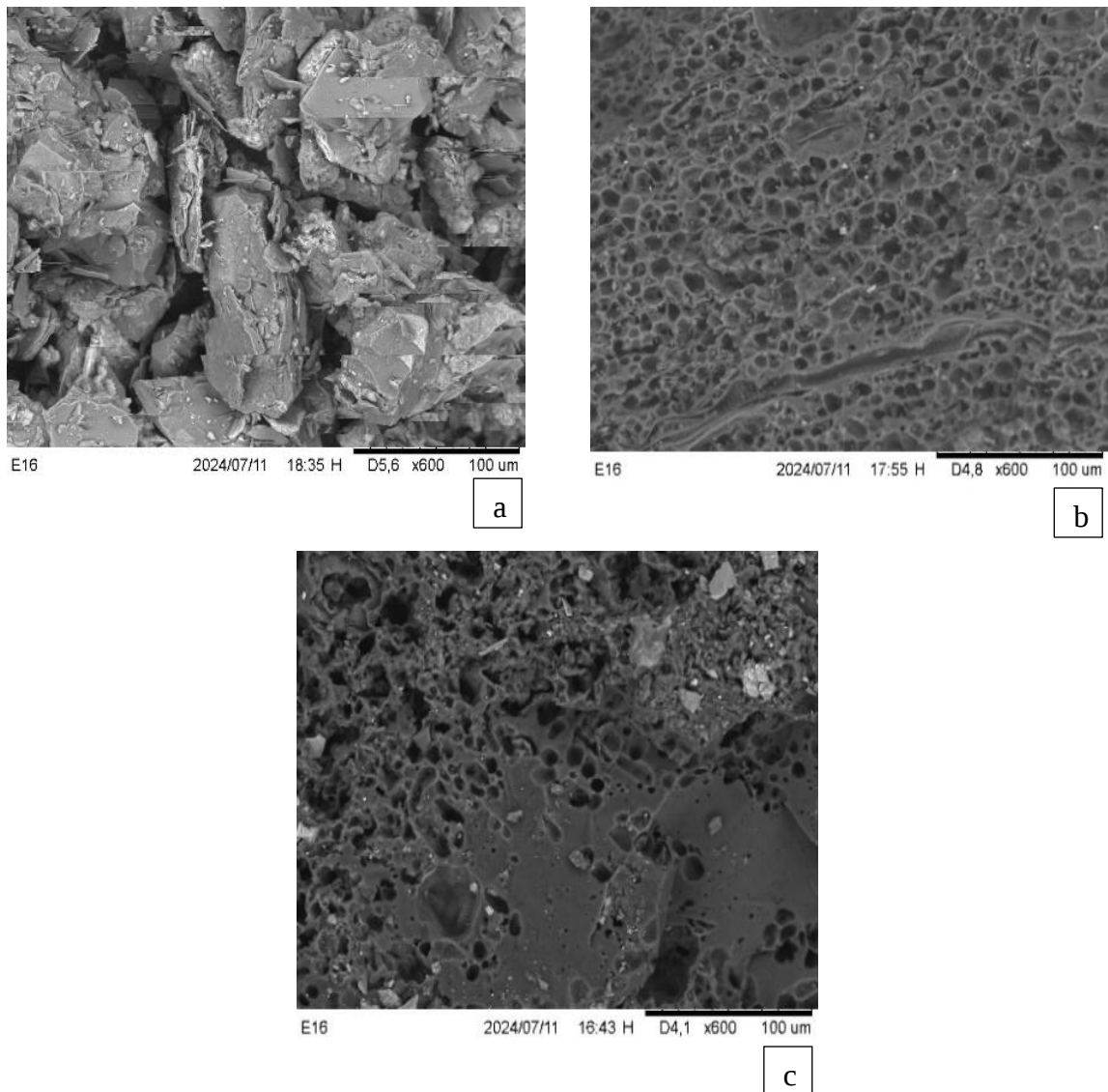


Figure 45 : Images MEB de l'argile AK chauffée AKC (a), du charbon actif en grain CAG (b), et du composite argile-charbon actif CAKP (c)

### III.1.3.2.2. Utilisation des réponses à la DRX

D'après le diffractogramme DRX de l'argile chauffée (Figure 46a) et celui de l'argile AK brute (Figure 28b), il est possible de constater que le chauffage n'a pas modifié la composition minéralogique de l'argile. Quant au diffractogramme du composite CAKP (Figure 46b), on peut constater que les pics de l'argile chauffée sont plus prédominants et apparaissent plus atténués, ce qui suppose l'existence d'interactions fortes entre l'argile et le charbon actif dans les proportions de préparation du composite.

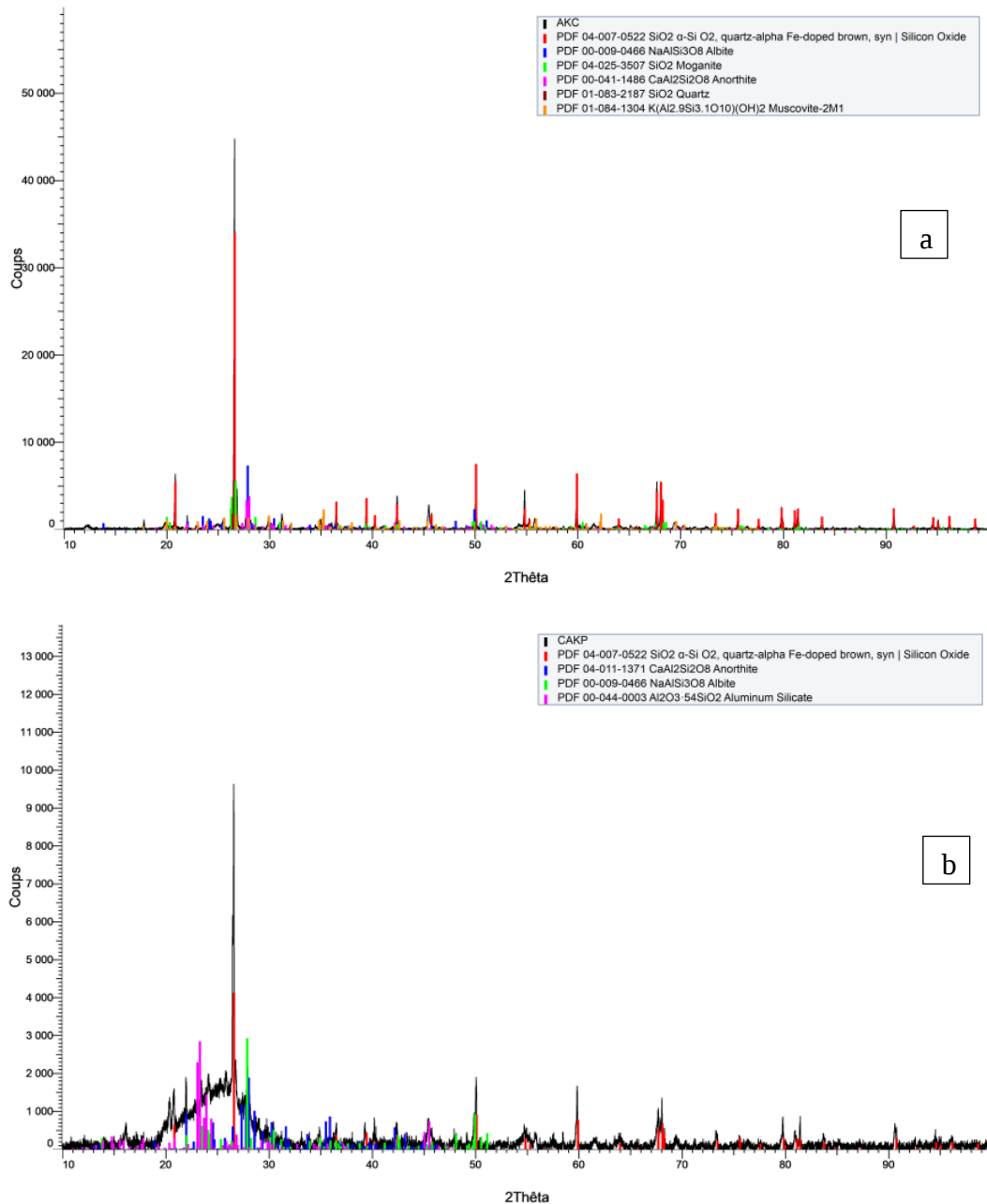


Figure 46 : Diffractogramme de l'argile AK chauffée AKC (a) et du composite argile-charbon actif CAKP (b).

### III.1.3.2.3. Réponses aux tests thermogravimétriques / thermodifférentiels

Les résultats de l'ATG/TD de l'argile chauffée AKC, du charbon actif en grain CAG et du composite CAKP sont présentés dans la figure 47. Les pertes de masse s'effectuent en deux étapes endothermiques : la première entre 100 et 200°C qui correspond à la déshydratation et la seconde étape entre 300 et 700. Les pertes globales en masse sont de l'ordre de 3,8% ; 93,1% et 81,33% respectivement pour AKC, CAG et CAKP. Cette importante perte de masse du charbon actif et du composite peut être attribuée à la décomposition du carbone, puisqu'à partir de 500°C, l'argile est supposée être thermiquement stable.

On constate que le passage du charbon actif au composite semble réduire de 10% la perte de masse. Cela suppose que l'argile ou le psyllium utilisé comme liant pourrait protéger partiellement le charbon actif contre la combustion à des températures élevées.

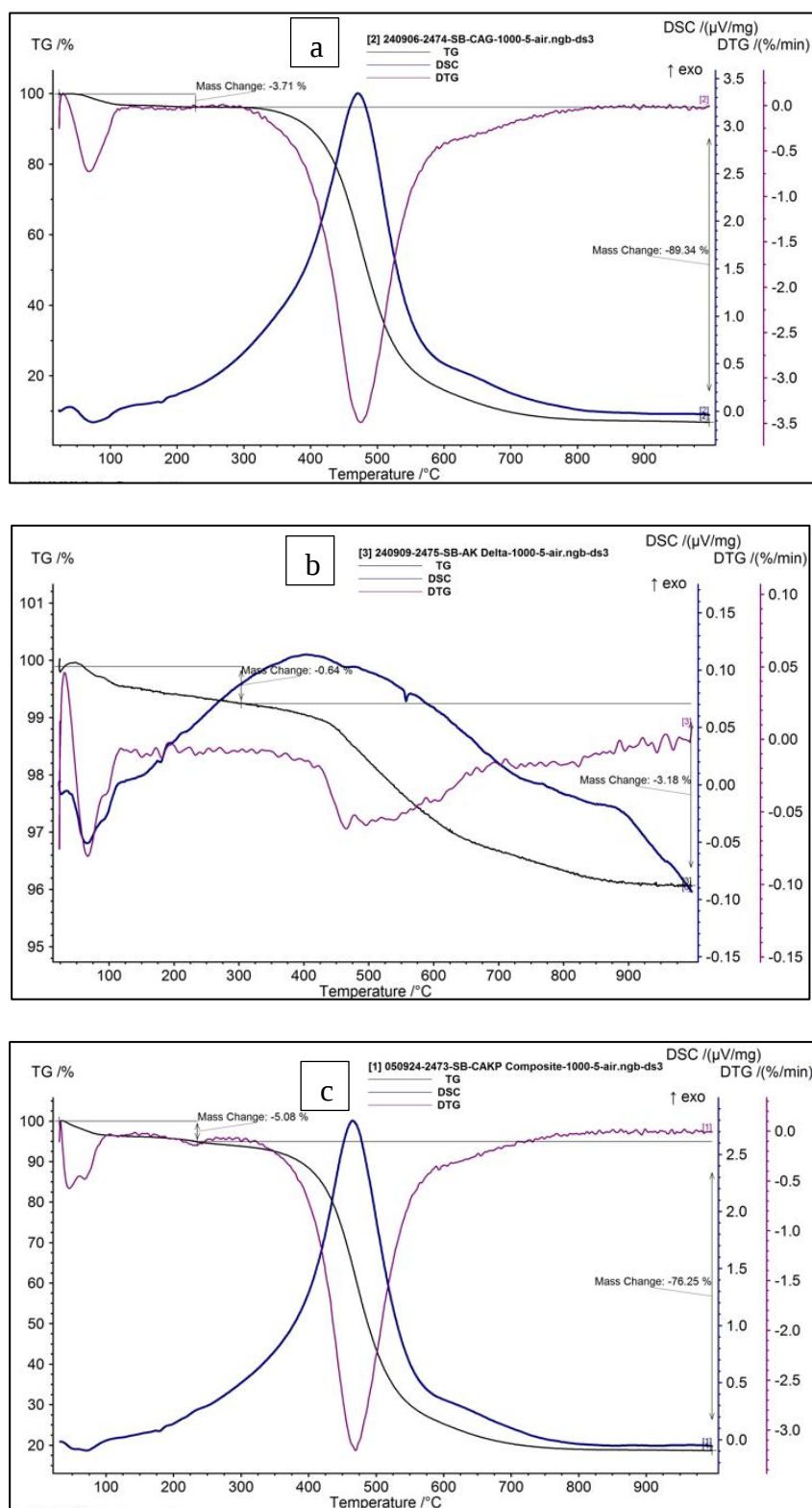


Figure 47 : Thermogrammes ATD/TG du charbon actif en grain CAG (a), de l'argile AK chauffée AKC (b) et du composite argile-charbon actif CAKP (c)

La caractérisation des matériaux adsorbants a permis de disposer des informations nécessaires pour comparer et classer les matériaux, mais aussi pour expliquer et comprendre leurs comportements éventuellement lors des essais d'adsorption en solution aqueuse. L'optimisation des conditions de synthèse a permis d'obtenir le charbon actif CA<sub>500-2-65</sub> avec une bonne surface spécifique de 862 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, un important volume poreux de 0,67 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et un indice d'iode de 1506 mg.g<sup>-1</sup> faisant de ce matériau un adsorbant potentiellement prédisposé à adsorber les polluants organiques et minéraux. Les données de caractérisation des argiles ont révélé des propriétés pratiquement identiques. Avec des capacités d'échanges cationiques de l'ordre de 25,7 et 22,4 méq/100g pour les argiles AD et AK respectivement, il est possible de prévoir une grande aptitude de ces argiles à échanger des cations en solution. Les valeurs du potentiel zêta obtenues pour les argiles correspondantes font de l'argile AK (- 64 mV), l'argile la plus disposée à l'adsorption de la matière organique. Les propriétés des matériaux composites synthétisés semblent améliorées, au regard des résultats obtenus. Ces données de caractérisation recueillies nécessiteraient d'être corrélées pour permettre une meilleure interprétation. Ces premiers résultats ont été complétés par l'étude de la réactivité des matériaux synthétisés dans des processus d'adsorption.

### **III.2. Analyse de la réactivité des matériaux**

Cette partie présente les résultats expérimentaux obtenus au cours des essais d'adsorption sur les matériaux naturels (argiles) et synthétisés (charbon actif et grains composites). Les données seront interprétées et discutées au regard des mécanismes impliqués.

Cette partie est divisée en deux sections distinctes, afin de faciliter sa présentation :

- La première porte sur l'étude de la performance des argiles et du charbon actif sur l'élimination de la charge polluante d'une eau usée synthétique (le phénol) et de la demande chimique en oxygène d'une eaux usée réelle (le lixiviat).
- La deuxième section présente les résultats de l'étude de la tenue mécanique des grains composites et leur capacité à retenir des molécules d'un micropolluant organique : l'acide salicylique.

Au cours de cette étude expérimentale, tous les essais d'adsorption ont été effectués à température ambiante en mode batch à partir de solutions préparées dans l'eau distillée à l'exception des essais avec le lixiviat. Pour une meilleure évaluation de la capacité d'adsorption, plusieurs paramètres ont été étudiés : la dose d'adsorbant, le temps d'agitation, la concentration de l'adsorbat, le pH initial, la température. Dans les conditions expérimentales, la concentration du polluant devrait être aussi représentative que possible du milieu naturel, c'est-à-dire des teneurs de l'ordre de µg.L<sup>-1</sup>. Cependant, les concentrations choisies dans cette étude sont de l'ordre de mg.L<sup>-1</sup> (Tableau XX) afin de permettre un suivi analytique relativement rapide et compatible avec la sensibilité du spectrophotomètre, mais aussi de se rapprocher des conditions d'un effluent chargé, de type lixiviat de décharge d'ordures ménagères.

#### **III.2.1. Réactivité des argiles face à une eau usée synthétique**

Le but de cette partie est d'évaluer le potentiel des trois argiles pour l'élimination des molécules de phénol en solution aqueuse et pour adsorber la charge organique d'un lixiviat d'ordures

ménagères. Cette évaluation a permis de comparer le pouvoir adsorbant des trois argiles et orienter le choix de l'argile pour la synthèse des matériaux composites.

### III.2.1.1. Effet de la dose d'argile sur l'adsorption du phénol

L'évolution de la capacité d'élimination du phénol en fonction de la dose d'argile est représentée sur la figure 48.

On peut constater que la capacité d'adsorption du phénol diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant pour se stabiliser à partir de 200 mg d'argile.

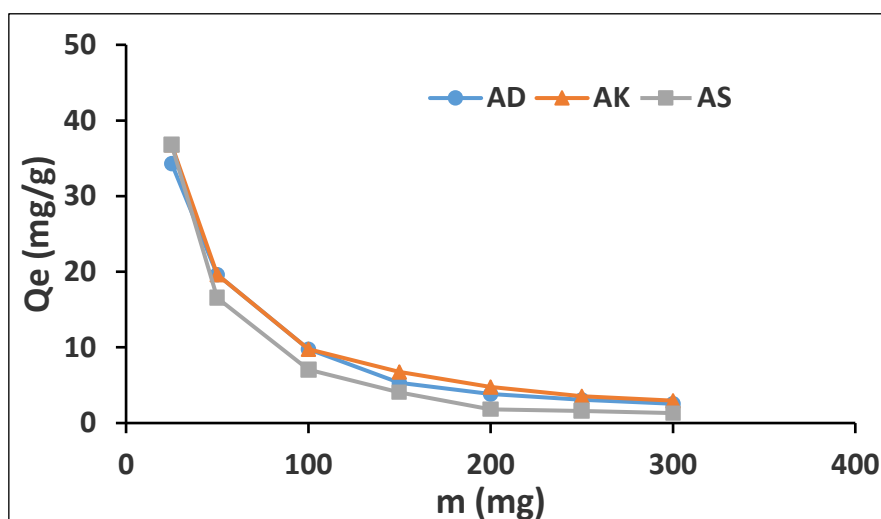


Figure 48 : Evolution de la capacité d'adsorption du phénol en fonction de la dose d'argile  
(C = 40 mg.L<sup>-1</sup>, V = 50 mL, t = 180 min)

### III.2.1.2. Effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol

La figure 49a montre les résultats obtenus pour l'adsorption du phénol en fonction du temps de contact pour les argiles AD, AK et AS.

Les courbes obtenues pour les différentes argiles présentent la même allure permettant de distinguer trois zones d'adsorption. Les dix premières minutes, le phénol est rapidement adsorbé par les trois argiles, et atteint 29%, 37% et 23% d'élimination respectivement pour les argiles AD, AK et AS respectivement ; ceci est traduit par l'occupation rapide des sites disponibles à la surface de ces adsorbants qui pourrait se justifier par une adsorption chimique monocouche. Une seconde phase décrit une adsorption cinétiquement plus lente jusqu'à 75 min, 60 min et 90 min respectivement pour les argiles AD, AK et AS pour ensuite tendre vers l'équilibre d'adsorption. Cette seconde phase peut traduire une physisorption multicouche. Le tableau XXXVI présente les vitesses d'adsorption durant les deux phases.

Tableau XXXVI : Vitesses d'adsorption du phénol sur les argiles étudiées.

| Argiles | Vitesse phase 1<br>(%/min) | Vitesse phase 2<br>(%/min) | Temps d'équilibre<br>te (min) |
|---------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| AD      | 2,9                        | 0,1                        | 75                            |
| AK      | 3,7                        | 0,1                        | 60                            |
| AS      | 2,3                        | 0,1                        | 90                            |

Les capacités sorptionnelles des argiles à l'équilibre valent respectivement 3,7 mg.g<sup>-1</sup>; 4,3 mg.g<sup>-1</sup> et 3,1 mg.g<sup>-1</sup> pour les argiles AD, AK et AS. La comparaison les capacités d'adsorptions obtenues à celle de la littérature (Tableau XXXVII) montre des capacités faibles à moyennes pour les argiles étudiées, ce qui s'explique par non seulement la nature et la composition des matériaux adsorbants, mais aussi les diverses conditions de mise en œuvre de l'adsorption.

Tableau XXXVII : Comparaisons de la cinétique d'adsorption du phénol sur les argiles brutes à la littérature

| Concentration initiale (mg.L <sup>-1</sup> ) | Qe (mg.g <sup>-1</sup> ) | te (min) | Référence |
|----------------------------------------------|--------------------------|----------|-----------|
| 10 - 100                                     | 3,46 - 20,12             | 120      | (271)     |
| 25 - 500                                     | 0,17 - 0,74              | 360      | (296)     |
| 10 - 40                                      | 2,45 - 11,23             | 25       | (297)     |
| 30                                           | 19                       | 120      | (268)     |
| 30                                           | 3,11                     | 150      | (270)     |

### III.2.1.3. Cinétique d'adsorption du phénol sur les argiles

La cinétique d'élimination du phénol sur les trois argiles a été étudiée. Les paramètres et les coefficients de corrélation des modèles du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de la diffusion intraparticulaire sont consignés dans le tableau XXXVIII.

Tableau XXXVIII : Résultats de la cinétique d'adsorption du phénol sur les argiles

|    | Qe exp.<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | Pseudo-premier ordre        |                                        |                | Pseudo-second ordre         |                                                           |                | Diffusion intraparticule                                     |      |                |
|----|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|----------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------|------|----------------|
|    |                                  | qe<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | k <sub>1</sub><br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | qe<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | k <sub>2</sub><br>(g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | K <sub>d</sub><br>(mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-0,5</sup> ) | C    | R <sup>2</sup> |
| AD | 3,67                             | 1,44                        | 0,059                                  | 0,91           | 3,85                        | 0,058                                                     | 0,99           | 0,2                                                          | 2,21 | 0,96           |
| AK | 4,29                             | 3,42                        | 0,152                                  | 0,93           | 4,53                        | 0,092                                                     | 0,99           | 0,29                                                         | 2,67 | 0,91           |
| AS | 3,06                             | 1,98                        | 0,063                                  | 0,92           | 3,16                        | 0,063                                                     | 0,99           | 0,35                                                         | 0,93 | 0,91           |

Sur l'ensemble des données du tableau XXXVIII, il est possible de constater que les valeurs des capacités d'adsorption déterminées expérimentalement sont plus proches de celles calculées à partir des équations du pseudo-second ordre. De plus, les coefficients de corrélation des représentations linéaires du pseudo-second ordre sont les plus proches de l'unité. Il apparaît donc que le modèle cinétique du pseudo-second ordre simule mieux l'adsorption du phénol sur les trois argiles. On retrouve dans la littérature des résultats similaires obtenus lors de l'adsorption du phénol sur des argiles (297,298). D'après ces résultats, les processus d'adsorption chimique sont impliqués dans le processus global d'adsorption du phénol sur les trois argiles. Il existerait donc des liaisons fortes entre les molécules de phénol et les argiles. Par ailleurs, les capacités d'adsorption des trois argiles sont proches. Les modèles cinétiques sont représentés Figure 39) : régressions linéaires du pseudo-premier ordre (Figure 49b), pseudo-second ordre (Figure 49c) et de la diffusion intraparticulaire (Figure 49d).

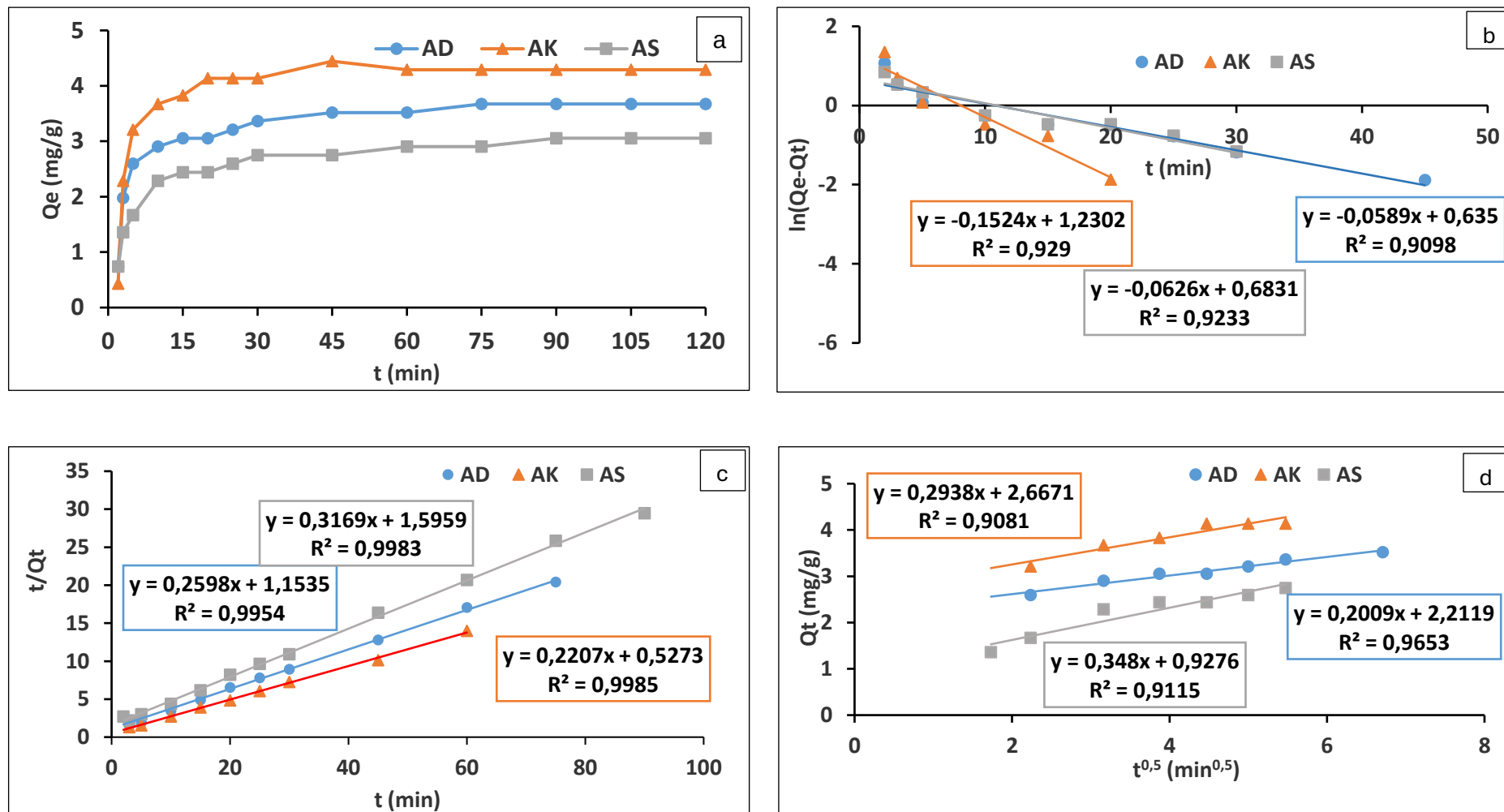


Figure 49 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol sur les argiles

( $C = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $m = 200 \text{ mg}$ )

#### III.2.1.4. Isothermes d'adsorption du phénol sur les argiles

Les isothermes d'adsorption obtenues (Figure 50) pour les trois matériaux sont de types C selon la classification de Giles. Sur ces isothermes, la quantité de phénol retenue augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre.

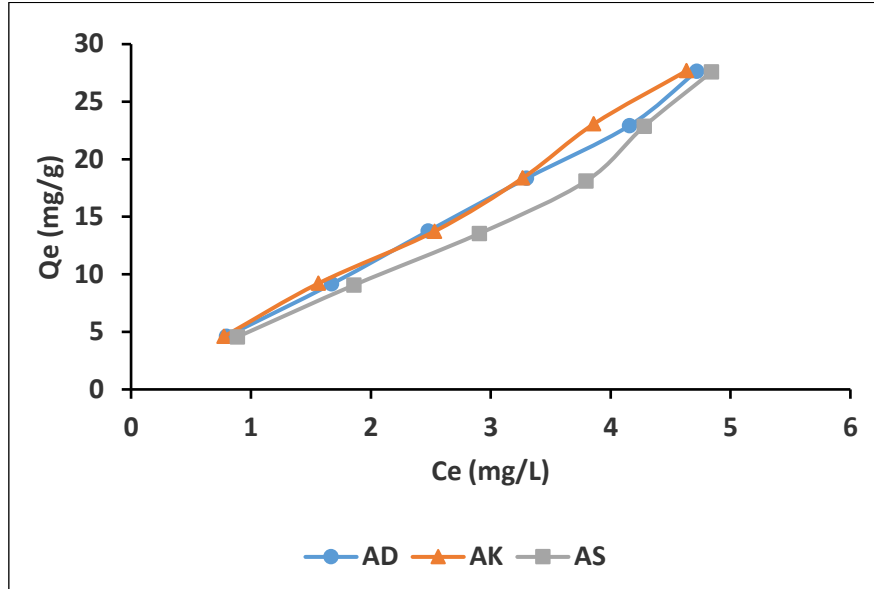


Figure 50 : Isothermes d'adsorption du phénol sur les argiles

( $C = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $m = 100 \text{ mg}$ )

Les isothermes de ce type peuvent être expliquées par les modèles de Langmuir et Freundlich, pour cette raison ces deux modèles (Figures 51 et 52) ont été appliqués aux expériences d'adsorption.

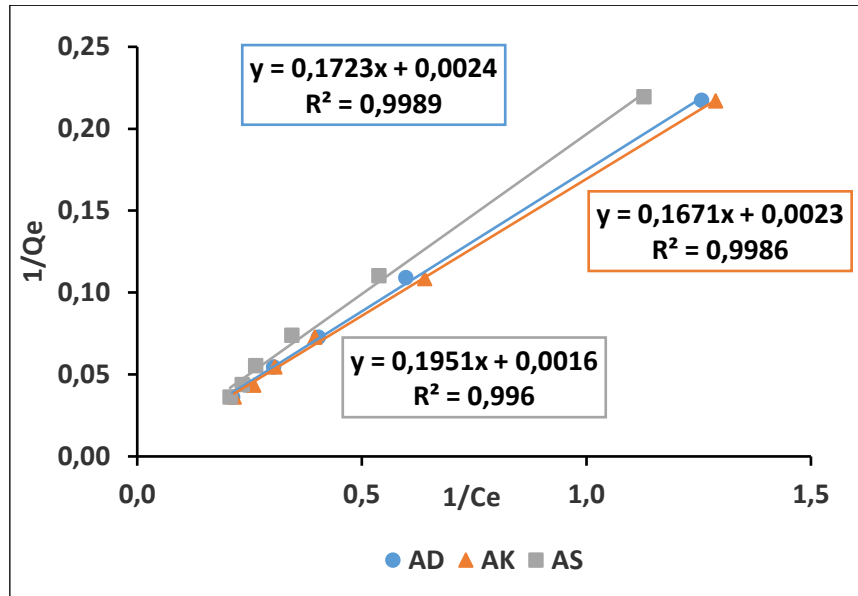


Figure 51 : Isothermes linéaires de Langmuir pour l'adsorption du phénol sur les argiles.

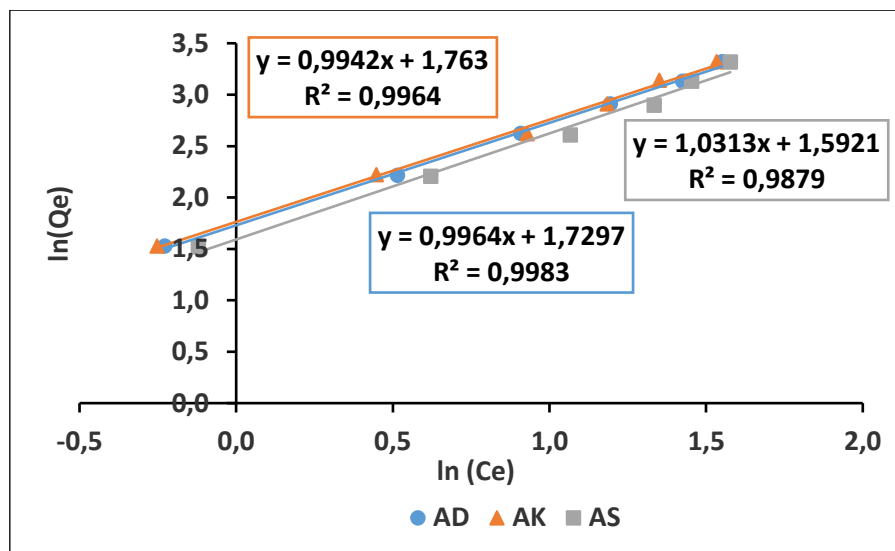


Figure 52 : Isothermes linéaires de Freundlich pour l'adsorption du phénol sur les argiles.

Les paramètres obtenus des modèles isothermes à partir de régressions linéaires sont synthétisés dans le tableau XXXIX.

Tableau XXXIX : Paramètres de modélisation d'isothermes d'adsorption du phénol sur les argiles

|    | Qexp<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | Langmuir                 |                                      |                | Freundlich                           |        |                |
|----|-------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------|--------------------------------------|--------|----------------|
|    |                               | Qm (mg.g <sup>-1</sup> ) | K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | K <sub>F</sub> (mg.g <sup>-1</sup> ) | 1/n    | R <sup>2</sup> |
| AD | <b>3,67</b>                   | 416,6                    | 0,014                                | 0,9989         | 5,64                                 | 0,9942 | 0,9983         |
| AK | <b>4,29</b>                   | 434,78                   | 0,014                                | 0,9986         | 5,83                                 | 0,9964 | 0,9964         |
| AS | <b>3,06</b>                   | 526,3                    | 0,008                                | 0,996          | 4,91                                 | 1,0313 | 0,9879         |

Les coefficients de corrélation des deux modèles sont élevés, montrant une bonne linéarité pour les trois adsorbants. Les capacités maximales d'adsorption calculées pour le modèle de Freundlich sont plus proches de celles déterminées expérimentalement. De plus les valeurs de 1/n inférieures ou égales à 1 confirment la validité de ce modèle **(270,298,299)**. Ces données indiquent une meilleure adsorption et la formation de liaisons assez fortes entre les argiles et les molécules de phénol. Il est ainsi possible d'établir un classement de ces argiles selon le pouvoir d'adsorption :

$$AK > AD > AS$$

Etant donné que l'argile AK semble être meilleure que les deux autres, des tests supplémentaires ont été réalisés, cette fois ci en chauffant l'argile AK à différentes températures à 150°C, 300°C, 500°C et 800°C. Ces argiles sont codées AK150°C, AK300°C, AK500°C et AK800°C respectivement. L'adsorption est réalisée dans une solution contenant un micropolluant organique (acide salicylique 10 mg.L<sup>-1</sup>). Les résultats obtenus sont présentés (figure 53). D'après ces résultats, le chauffage à 500°C améliorerait les capacités d'adsorption de l'argile. Pour le micropolluant étudié, le taux d'élimination a pratiquement doublé avec

l'argile chauffée à 500°C. Il est à rappeler que la surface spécifique et la porosité de l'argile AK s'est vue améliorée avec le chauffage à cette température, ce qui justifierait donc l'augmentation de la capacité d'adsorption.

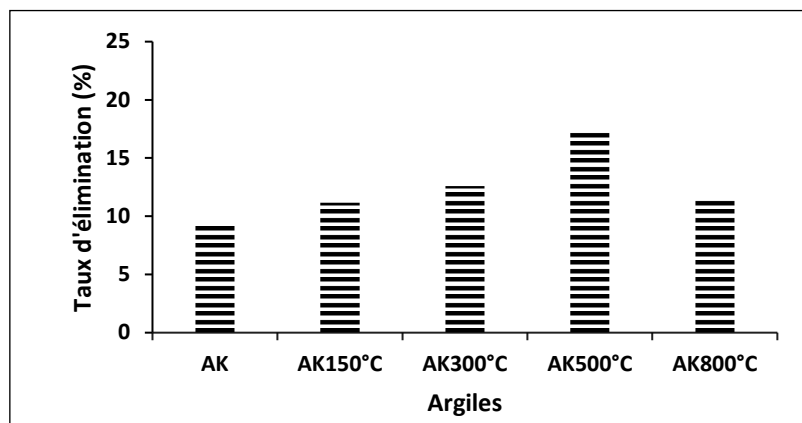


Figure 53 : Effet du chauffage des argiles sur l'adsorption de l'acide salicylique  
( $C = 10 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ )

### III.2.2. Réactivité du charbon actif face à une eau usée synthétique

Le charbon actif possédant la surface spécifique la plus importante CA<sub>500</sub>-2-65 a été utilisé pour tester la capacité d'adsorption du phénol.

#### III.2.2.1. Influence de la masse de charbon actif sur l'élimination du phénol

La figure 54 montre l'effet de la masse du charbon actif sur l'élimination du phénol. Ces résultats révèlent que l'augmentation de la masse du charbon actif fait diminuer les capacités d'adsorption du phénol. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de quantité du matériau adsorbant fait augmenter le nombre de sites d'adsorption disponibles à sa surface pour un même volume d'adsorbat. La capacité d'adsorption semble ne plus évoluer significativement à partir de 500 mg de charbon actif pour une quantité de phénol de 5 mg.

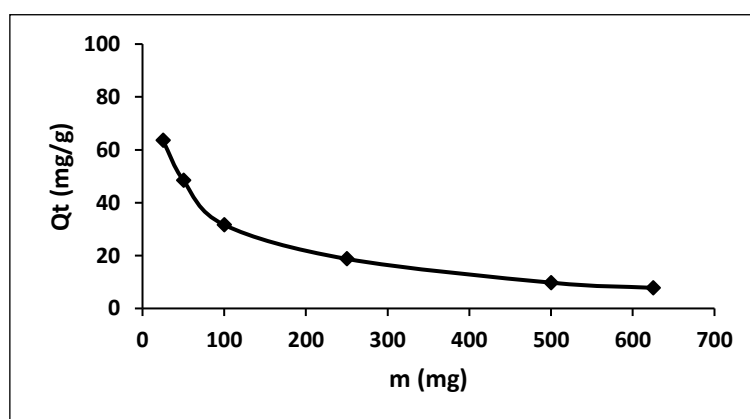


Figure 54 : Evolution de la capacité d'adsorption du phénol en fonction de la dose de charbon actif  
( $C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ )

### III.2.2.2. Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du phénol par le charbon actif

L'évolution de l'élimination du phénol par le charbon actif en fonction de la concentration initiale du phénol est présentée à la figure 55.

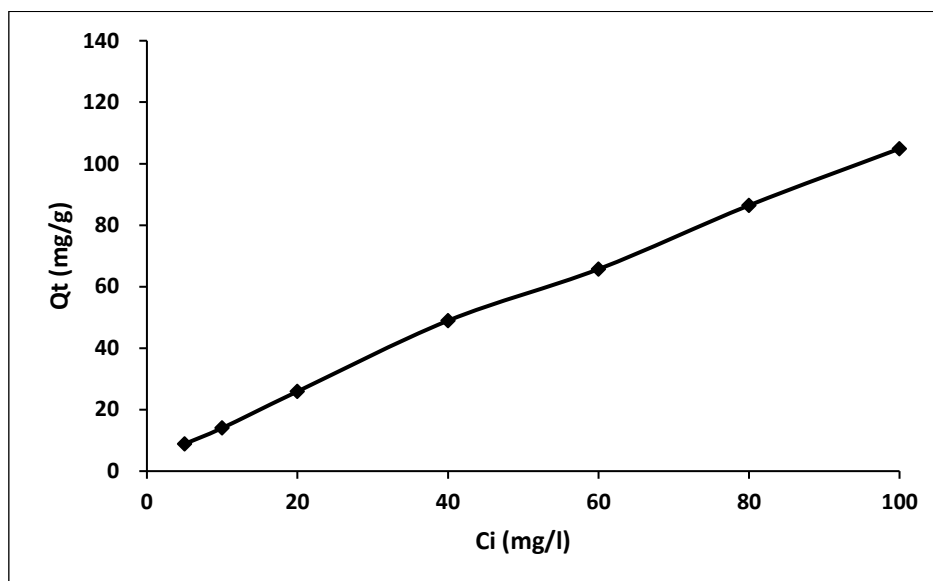


Figure 55 : Evolution de la capacité d'adsorption du phénol en fonction de la concentration initiale du phénol

( $m = 20$  mg,  $V = 50$  mL,  $t = 180$  min)

D'après ces résultats, la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale de l'adsorbat, ce qui peut être dû aux fortes interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les molécules de phénol et les fonctions de surface du charbon actif. Des observations similaires ont été faites par certains auteurs lors de l'étude de l'adsorption du phénol et ses dérivés sur des charbons actifs à partir de balles de riz et de marcs de café (300,301). En effet, pour ces derniers, les interactions  $\pi$ - $\pi$  sont pour la plupart responsables de l'adsorption de composés aromatiques.

### III.2.2.3. Influence du pH initial sur l'adsorption du phénol par le charbon

Le pH peut influencer non seulement l'adsorbat et la structure de l'adsorbant, mais aussi le mécanisme d'adsorption en agissant aussi bien sur la charge de surface du charbon actif que sur la répartition et la spéciation des ions en solution. L'effet du pH initial de la solution de phénol sur les capacités d'adsorption du charbon actif a été étudiée. Les résultats expérimentaux présentés à la figure 56 montrent que la capacité d'adsorption du charbon actif semble diminuer faiblement avec l'augmentation du pH de la solution de phénol. En effet, lorsque le pH de la solution augmente de 2 à 12, les charges négatives de la solution augmentent la force de répulsion électrostatique entre le phénol anionique et les groupement hydroxyles (-OH) de la surface du charbon actif, ce qui réduit la capacité d'adsorption.

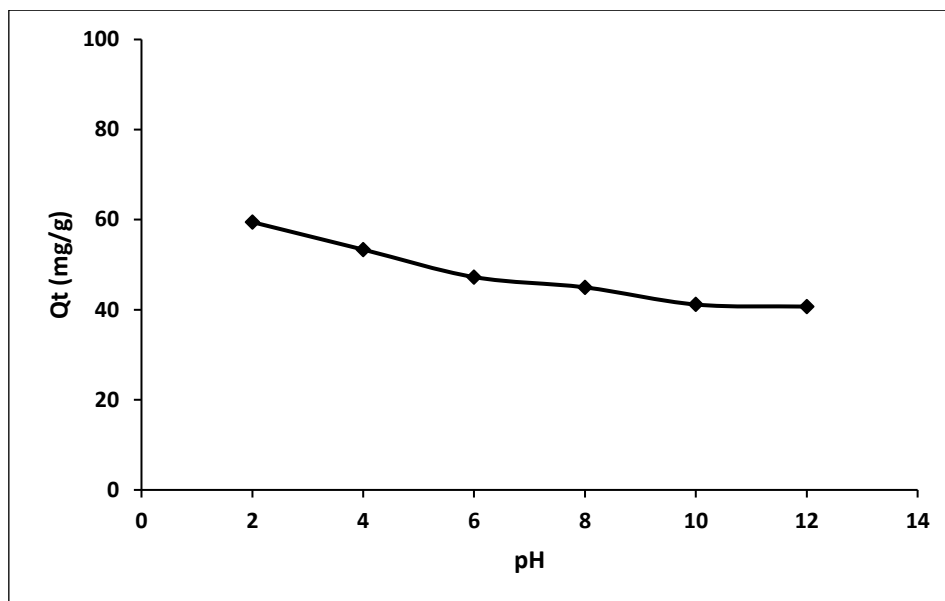


Figure 56 : Evolution de la capacité d'adsorption du phénol en fonction du pH de la solution  
( $m = 20 \text{ mg}$  ;  $C = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ )

#### III.2.2.4. Cinétique de l'adsorption du phénol par le charbon actif

La figure 56a présente l'évolution du taux d'élimination et la concentration résiduelle ( $C_e$ ) en phénol de la solution en fonction du temps. On remarque une adsorption rapide les 20 premières minutes suivie d'une adsorption lente avant d'atteindre la phase d'équilibre. Cette adsorption rapide observée en début de contact avec une vitesse de  $1,8\%/min$  pourrait s'expliquer par la présence d'un nombre important de sites disponibles sur l'adsorbant et par une affinité forte entre les sites d'adsorption et les molécules de phénol. Mais cela pourrait aussi être lié aux caractéristiques physicochimiques du matériau et surtout à la nature de la porosité du matériau **(302)**.

Au niveau de la phase lente qui suit avec une vitesse de  $0,3\%/min$  et qui conduit à l'équilibre, elle traduirait l'occupation graduelle des sites d'adsorption sur le charbon les rendant ainsi de moins en moins disponibles. Il s'en suit par conséquent, une diffusion vers les sites moins accessibles ralentissant la vitesse d'adsorption avant d'atteindre l'état d'équilibre **(303)**. Ainsi, l'équilibre est atteint au bout de 60 min pour une capacité d'adsorption de  $48 \text{ mg.g}^{-1}$ . Ces résultats corroborent avec les travaux de **(300)** sur des charbons à base de noyau d'olive avec une capacité d'adsorption de  $20 \text{ mg.g}^{-1}$ , **(304)** sur du charbon actif commercial pour une capacité d'adsorption de  $70 \text{ mg.g}^{-1}$ . Par contre, Kaleta, (2006) a obtenu l'équilibre à 30 min pour une capacité de  $61 \text{ mg.g}^{-1}$ . Kassahun et al., (2016) ont synthétisé un charbon à base de grains de noyaux d'avocats pour l'adsorption du phénol et ont obtenu un temps d'équilibre de 100 min avec plus de 98% d'élimination.

Les représentations graphiques des équations du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de la diffusion intra particule sont données par les figures 57b, 57c et 57d respectivement.

Les différents paramètres des représentations graphiques des équations du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de la diffusion intra particule obtenue sont résumés dans le Tableau XL.

Tableau XL : Paramètres cinétiques d'adsorption du phénol par le charbon actif

| Q <sub>e</sub> exp.<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | Pseudo-premier ordre  |                      |                | Pseudo-second ordre   |                                         |                | Diffusion intraparticule                   |      |                |
|----------------------------------------------|-----------------------|----------------------|----------------|-----------------------|-----------------------------------------|----------------|--------------------------------------------|------|----------------|
|                                              | q <sub>e</sub>        | k <sub>1</sub>       | R <sup>2</sup> | q <sub>e</sub>        | k <sub>2</sub>                          | R <sup>2</sup> | K <sub>d</sub>                             | C    | R <sup>2</sup> |
|                                              | (mg.g <sup>-1</sup> ) | (min <sup>-1</sup> ) |                | (mg.g <sup>-1</sup> ) | (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) |                | (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-0,5</sup> ) |      |                |
| <b>48,02</b>                                 | 10,1                  | 0,053                | 0,99           | 54,64                 | 0,0016                                  | 0,99           | 5,05                                       | 9,77 | 0,96           |

Le modèle du pseudo-second ordre semble mieux décrire l'adsorption avec des valeurs de q<sub>e</sub> proches des données expérimentales.

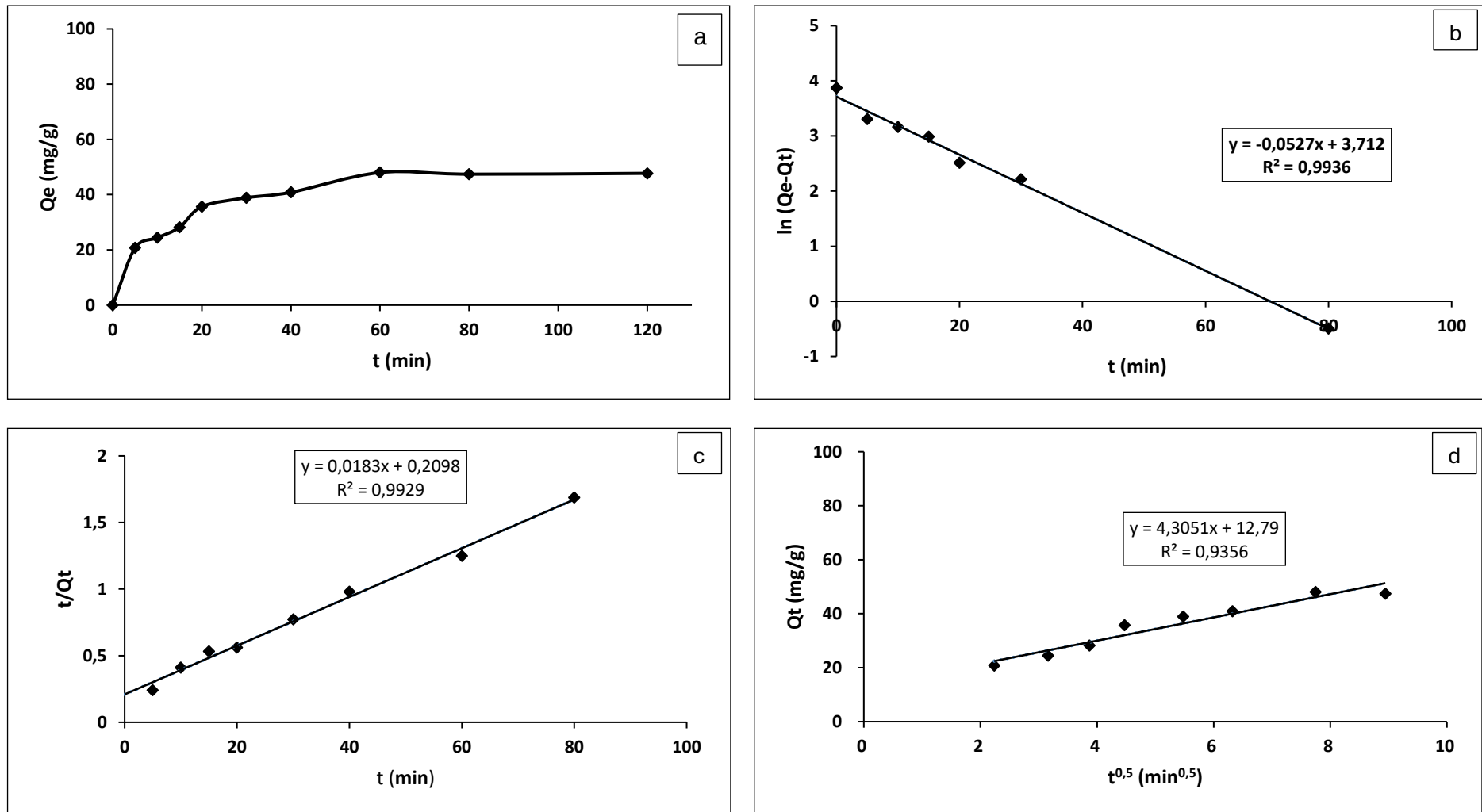


Figure 57 : Modélisation linéaire de la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif

( $C = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $m = 20 \text{ mg}$ ,  $t = 120 \text{ min}$ )

### III.2.2.5. Isotherme de l'adsorption du phénol sur le charbon actif

D'après la classification de Giles, l'isotherme (Figure 58) est de type S dans le sous-groupe 3 sans le plateau de saturation **(116)**. Cette forme d'isotherme de type S indique que le matériau adsorbant serait essentiellement microporeux et que l'adsorption de ces composés s'effectue selon un processus de chimisorption en monocouche à des sites d'adsorption équivalents. La valeur de  $1/n$  du modèle de Freundlich devrait donc être supérieure à l'unité.

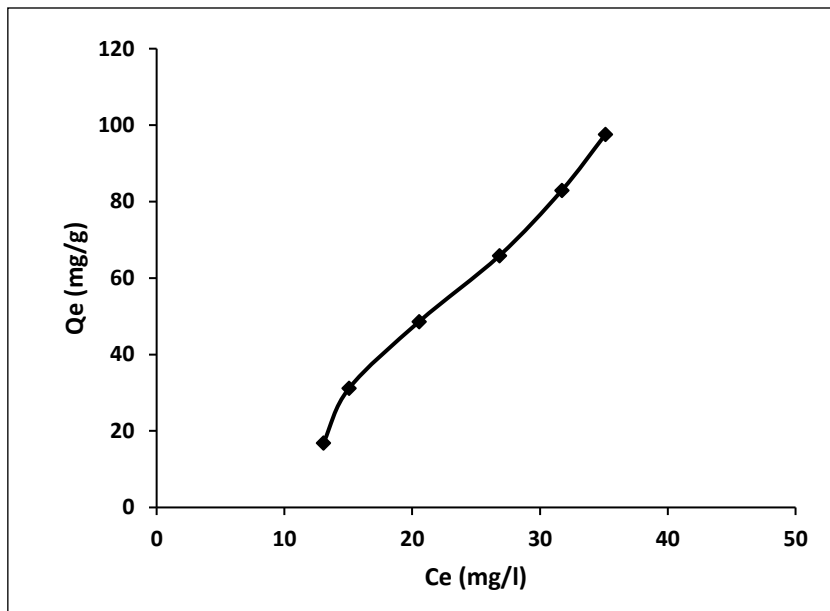


Figure 58 : Isotherme d'adsorption de phénol par le charbon actif

(C = 40 mg.L<sup>-1</sup>, V = 50 mL, t = 120 min)

Les Figures 59a et 59b présentent les isothermes appliquées respectivement aux modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du phénol.

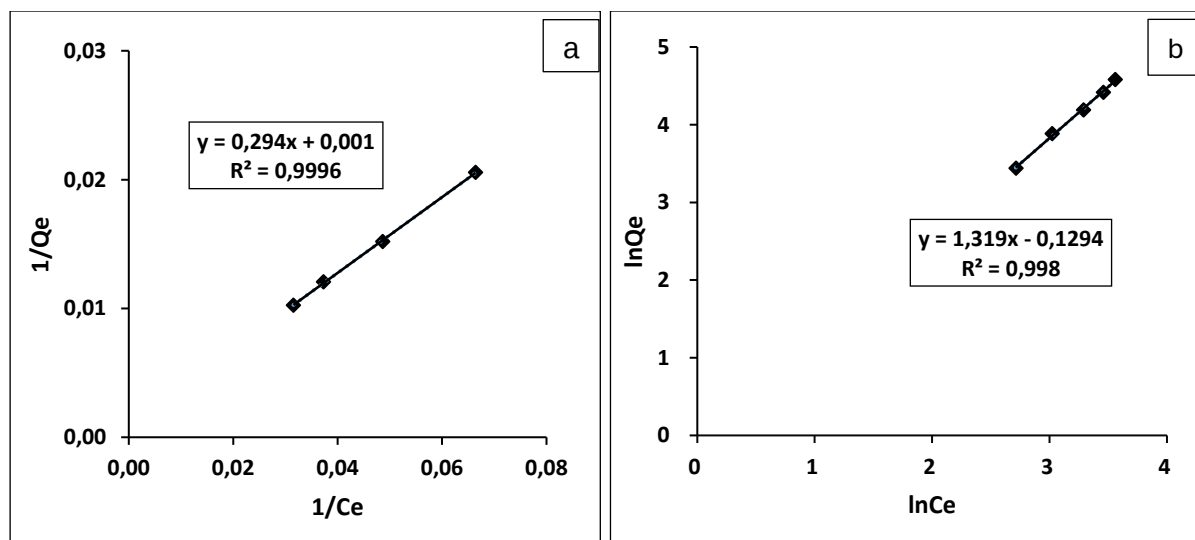


Figure 59 : Modélisation des isothermes d'adsorption de phénol

En tenant compte des résultats des paramètres de modélisation linéaire (Tableau XLI), bien que les capacités maximales obtenues par calcul soient éloignées de la valeur expérimentale, il est possible de constater que l'isotherme d'adsorption est décrite par les modèles de Langmuir et de Freundlich au regard des coefficients de corrélation proches de l'unité. L'adsorption du phénol serait de type chimisorption et se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. C'est une adsorption localisée sur des sites de même énergie sans interactions entre les molécules adsorbées. Des résultats similaires ont été obtenus par certains auteurs sur des supports adsorbants à partir de charbon actif issu de noyaux d'avocats (306), de grignons d'olive (307), de charbons actifs commerciaux (304,308). La valeur de  $n < 1$  implique un processus d'adsorption difficile, en revanche celle de  $1/n > 1$  de l'isotherme de Freundlich est en accord avec la forme de l'isotherme.

Tableau XLI : Paramètres associés aux isothermes des modèles de Langmuir et Freundlich

| Paramètres | Langmuir                    |                                         |                | Freundlich                              |      |      |                |
|------------|-----------------------------|-----------------------------------------|----------------|-----------------------------------------|------|------|----------------|
|            | Qm<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | K <sub>L</sub><br>(L.mg <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | K <sub>F</sub><br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | n    | 1/n  | R <sup>2</sup> |
| Phénol     | 1000                        | 0,077                                   | 0,99           | 0,88                                    | 0,76 | 1,32 | 0,99           |

### III.2.3. Réactivité des argiles et du charbon actif face à aux lixiviats

Les données de caractérisation des lixiviats sont présentées dans le tableau XLII. Les lixiviats prélevés sont des mélanges marron (Evolis 23) et jaunâtre (Alvéol 87 et Noth). Ces couleurs peuvent être attribuées à la présence de MES. Le pH basique caractérise les décharges anciennes avec des lixiviats âgés ou stabilisés (309). Cependant les valeurs des pH des effluents étudiés sont de l'ordre de 7,4 ; 7,5 et 8,4 respectivement pour Evolis 23, Alvéol 87 et Noth. Ce résultat indiquerait que ces lixiviats sont stables. La conductivité électrique mesurée est de l'ordre de 2,94 mS/cm pour Evolis 23 ; 2,46 mS/cm pour Alvéol 87 et 2,42 pour Noth. Ces valeurs relativement faibles sont probablement dûes au début de la phase de stabilisation ou aux sels dissous faibles en concentrations (310). Les matières en suspension retrouvées dans les lixiviats sont de l'ordre de 84,44 mg/L pour Evolis 23 ; 172,67 mg/L pour Alvéol 87 et 150 mg/L pour Noth, elles seraient responsables de la couleur, de la turbidité et de l'odeur de ces lixiviats. Les valeurs de la DCO et de la DBO<sub>5</sub> pour les lixiviats sont inférieures à la valeur standard exigée par les normes Françaises excepté le lixiviat Noth avec une DCO de 365 mgO<sub>2</sub>/L, mais témoignent d'une pollution organique non négligeable. Les rapports DBO<sub>5</sub>/DCO des lixiviats valent 0,18 ; 0,31 et 0,06 respectivement pour Evolis 23, Alvéol 87 et Noth. Cela confirme que ces lixiviats sont modérément stables (311,312), ce qui fait d'eux, des lixiviats intermédiaires ou stabilisés dont la biodégradabilité est faible. Ces résultats laissent penser que ces lixiviats seraient constitués majoritairement de macromolécules.

L'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) des lixiviats d'ordures ménagères identifiés (Evolis 23 et Alvéol 87) sur les argiles et le charbon actif issu de l'optimisation, a été étudiée en suivant l'effet de la masse d'adsorbant, du temps de contact et de la concentration initiale d'adsorbant.

Tableau XLII : Valeurs des paramètres physico-chimiques des lixiviats étudiés

| Paramètres                                | Valeurs mesurées |                  |       | Valeurs limites                                                 |
|-------------------------------------------|------------------|------------------|-------|-----------------------------------------------------------------|
|                                           | <i>Evolis 23</i> | <i>Alvéol 87</i> | Noth  |                                                                 |
| Température au laboratoire (°C)           | 22,5             | 21,7             | 20,1  | -                                                               |
| pH (unité de pH)                          | 7,4              | 7,5              | 8,4   | 6,5 - 8,5                                                       |
| Conductivité électrique (mS/cm)           | 2,94             | 2,46             | 2,42  | -                                                               |
| MES (mg/L)                                | 84,44            | 172,67           | 150   | < 100 mg/L si flux journalier max. < 15 kg/j                    |
| ST-DCO (mg d'O <sub>2</sub> /L)           | 248              | 193,33           | 365   | < 300 mg d'O <sub>2</sub> /L si flux journalier max. < 100 kg/j |
| DBO <sub>5</sub> (mg d'O <sub>2</sub> /L) | 45               | 60               | 20    | < 100 mg/L si flux journalier max. < 30 kg/j                    |
| DBO <sub>5</sub> /DCO                     | 0,18             | 0,31             | 0,06  | -                                                               |
| Nitrates (mg/L)                           | 1,18             | 1,93             | 4,55  | -                                                               |
| Nitrites (mg/L)                           | 0,03             | 0,03             | 0,062 | -                                                               |

### III.2.3.1. Effet de la dose d'adsorbant sur l'abattement de la DCO des lixiviats

Le taux d'adsorption de la DCO initiale des lixiviats croît avec l'augmentation de la masse d'adsorbant (Figure 60) jusqu'à saturation marquant l'équilibre d'adsorption. En effet, cette masse optimale est de 400 mg pour le charbon actif CA avec des pourcentages d'élimination de 70 et 76% respectivement pour Evolis 23 et Alvéol 87. Pour les matériaux argileux, cette masse est de l'ordre de 200 mg avec des pourcentages d'élimination de 45 ; 11 et 32% respectivement pour les argiles AD, AK et AS sur Evolis 23 puis 48 ; 34 et 27% respectivement pour ces mêmes argiles sur Alvéol 87. Il en ressort en comparaison des trois argiles, que l'abattement de la DCO initiale le plus significatif est obtenu pour l'argile AD avec un taux d'élimination plus élevé pour les deux lixiviats.

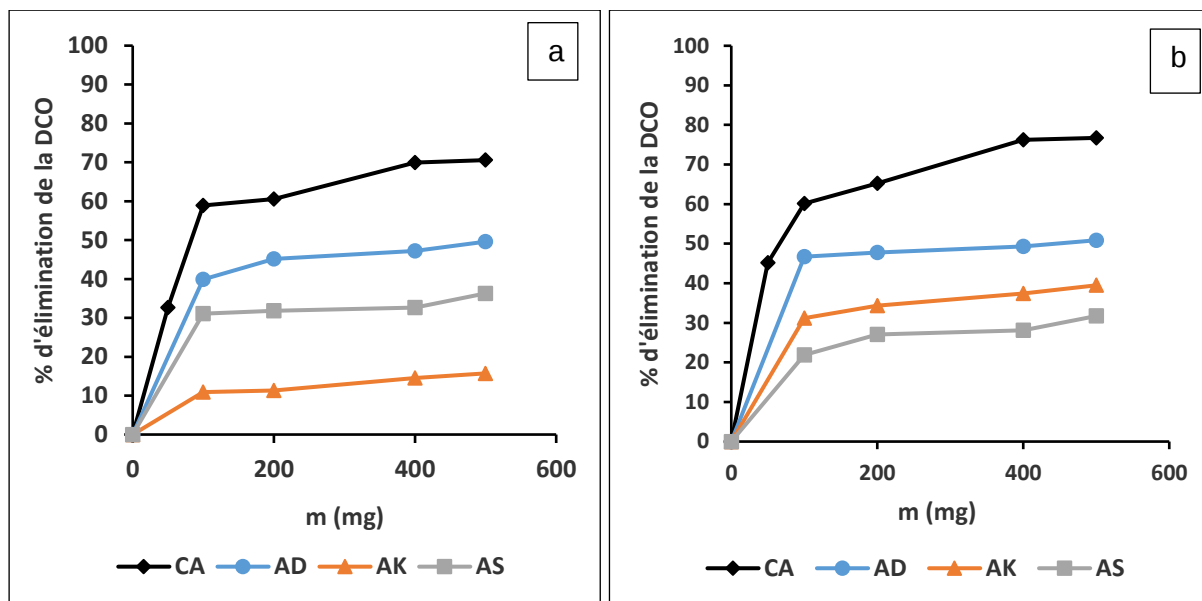


Figure 60 : Evolution du taux d'abattement de la DCO des lixiviats Evolis 23 (a) et Alvéol 87 (b) en fonction de la dose d'adsorbant.

( $\text{DCO}_{\text{Evolis23}} = 248 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{DCO}_{\text{Alvéol87}} = 193 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ )

### III.2.3.2. Effet du temps de contact sur l'abattement de la DCO des lixiviats

L'examen des figures 61a et 62a montre que la cinétique d'adsorption de la DCO des deux lixiviats est plus rapide dans le cas du charbon actif CA que des argiles AD, AK et AS. En effet, pour le CA, l'équilibre est atteint au bout de 60 min avec des taux d'élimination de 60 et 55% respectivement pour Evolis 23 et Alvéol 87. Avec l'argile AS, l'équilibre s'établit à 60 et 30 min avec des taux d'adsorption de 28 et 24% respectivement pour Evolis 23 et Alvéol 87. Concernant les argiles AD et AK, on observe l'équilibre à 120 min pour des taux d'élimination respectifs de 39 et 8% pour Evolis 23 puis 40 et 28% pour Alvéol 87. Ces résultats indiquent que, des 3 argiles, AD présente le meilleur compromis pour l'élimination de la charge organique des lixiviats.

Par ailleurs, les taux d'abattelements obtenus pour le charbon actif CA se situent dans la moyenne des valeurs obtenues par plusieurs auteurs (Tableau XLIII). Avec les argiles, ces valeurs sont relativement inférieures.

Tableau XLIII : Comparaison du taux d'abattement obtenu avec quelques données de la littérature

| Adsorbant                             | Abattement de la DCO | Référence |
|---------------------------------------|----------------------|-----------|
| <b>Boues activées + charbon actif</b> | 76%                  | (312)     |
| <b>Charbon actif</b>                  | 60%                  | (313)     |
| <b>Charbon actif</b>                  | 47 – 70%             | (314)     |
| <b>Charbon actif</b>                  | 93%                  | (315)     |
| <b>Coquilles de moules</b>            | 71%                  | (316)     |
| <b>Argile</b>                         | 72%                  | (317)     |
| <b>Argile</b>                         | 84%                  | (318,319) |

### III.2.3.3. Cinétique d'abattement de la DCO des lixiviats

Les figures 61 et 62 présentent les représentations des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre (b), du pseudo-second ordre (c) et de la diffusion intraparticule (d) de l'adsorption de la DCO des lixiviats Evolis 23 et Alvéol 87 respectivement.

De l'analyse des résultats du tableau XLIV, on constate que les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre présentent des quantités adsorbées à l'équilibre calculées proches de celles déterminées expérimentalement. Cependant, les meilleurs coefficients de corrélations sont obtenus pour le modèle du pseudo-second ordre. Plusieurs études antérieures corroborent ces résultats **(314,315,318)**.

Tableau XLIV : Paramètres de modélisation de la cinétique d'abattement de la DCO des lixiviats par les argiles et le charbon actif

|                      |    | Qe exp.<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | Pseudo-premier ordre        |                                        |                | Pseudo-second ordre         |                                                            |                | Diffusion intraparticule                                     |       |                |
|----------------------|----|----------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|----------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------------------------------|-------|----------------|
|                      |    |                                  | qe<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | k <sub>1</sub><br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | qe<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | k <sub>2</sub><br>(g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | K <sub>d</sub><br>(mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-0,5</sup> ) | C     | R <sup>2</sup> |
| <b>Evolis<br/>23</b> | AD | 48,5                             | 45,18                       | 0,0262                                 | 0,97           | 59,88                       | 0,0006                                                     | 0,99           | 3,77                                                         | 5,07  | 0,95           |
|                      | AK | 9,5                              | 8,09                        | 0,026                                  | 0,81           | 10,56                       | 0,0052                                                     | 0,99           | 0,61                                                         | 1,81  | 0,91           |
|                      | AS | 37,5                             | 46,26                       | 0,0418                                 | 0,93           | 54,05                       | 0,0003                                                     | 0,92           | 2,33                                                         | 9,75  | 0,68           |
|                      | CA | 77                               | 64,91                       | 0,0499                                 | 0,97           | 83,3                        | 0,0013                                                     | 0,99           | 3,17                                                         | 41,26 | 0,87           |
| <b>Alvéol<br/>87</b> | AD | 45                               | 41,98                       | 0,0157                                 | 0,92           | 55,87                       | 0,0003                                                     | 0,93           | 3,29                                                         | 0,76  | 0,93           |
|                      | AK | 33                               | 39,9                        | 0,0062                                 | 0,96           | 34,97                       | 0,0011                                                     | 0,99           | 2,23                                                         | 5,27  | 0,66           |
|                      | AS | 29                               | 24,61                       | 0,0299                                 | 0,84           | 26,81                       | 0,0041                                                     | 0,97           | 2,05                                                         | 6,46  | 0,73           |
|                      | CA | 55,6                             | 47,06                       | 0,0351                                 | 0,85           | 57,47                       | 0,0036                                                     | 0,99           | 1,58                                                         | 37,47 | 0,75           |

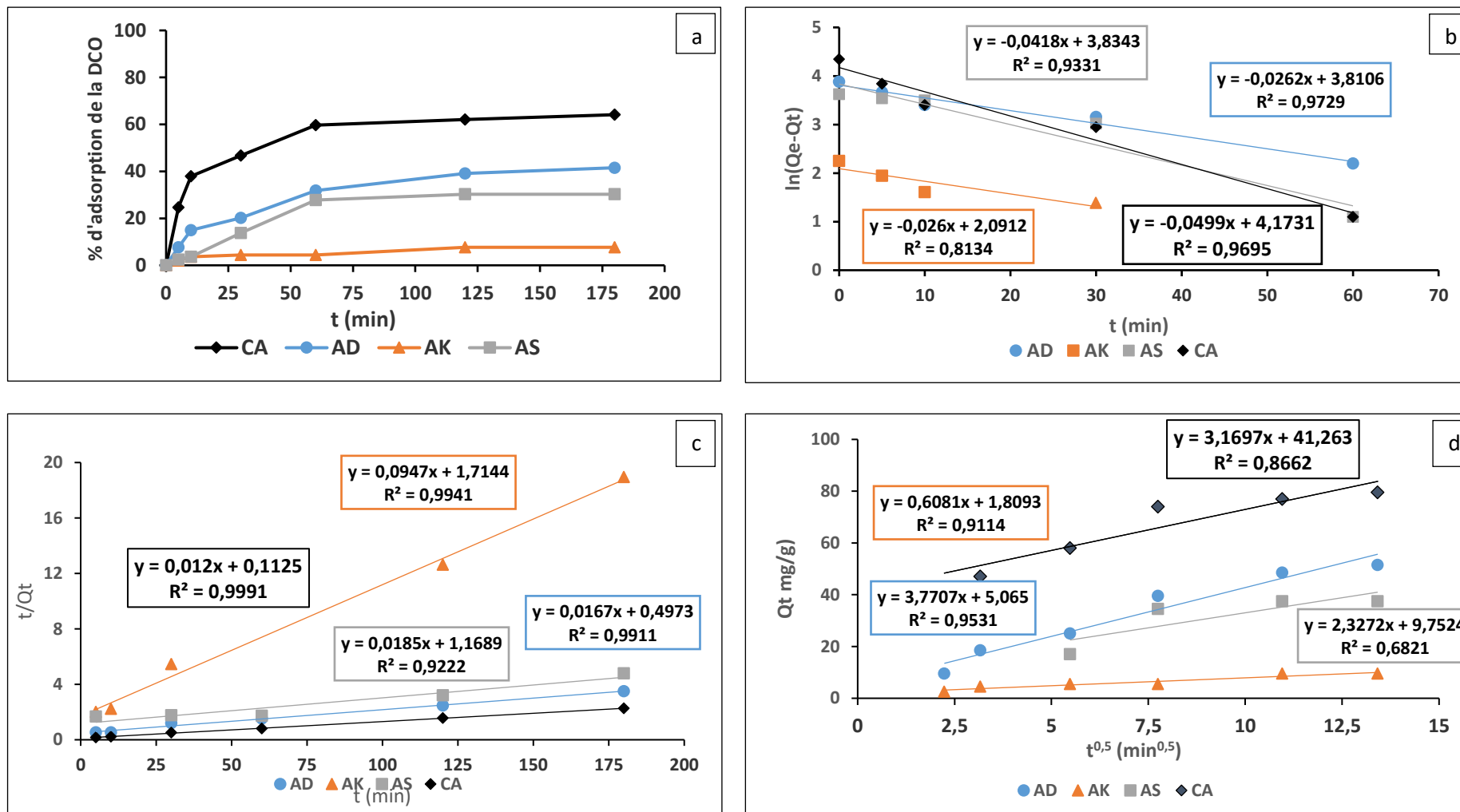


Figure 61 : Cinétique d'abattement de la DCO du lixiviat Evolis 23  
(DCO = 248 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, V = 50 mL, m = 100 mg, t = 180 min)

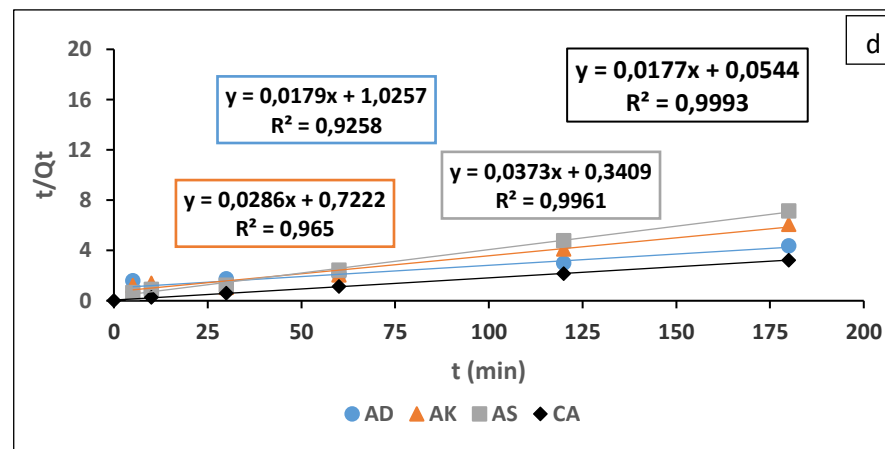
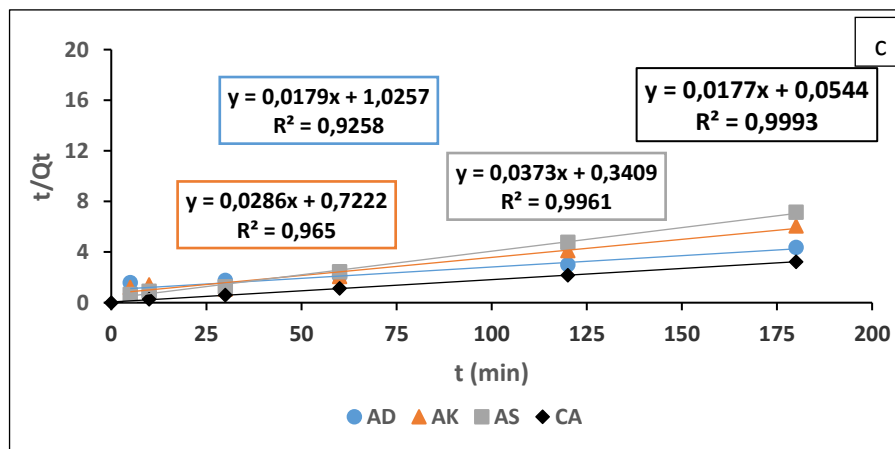
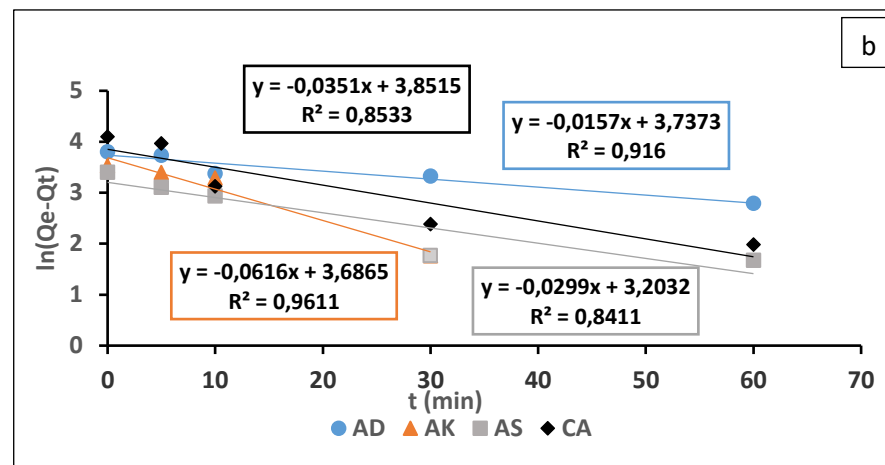
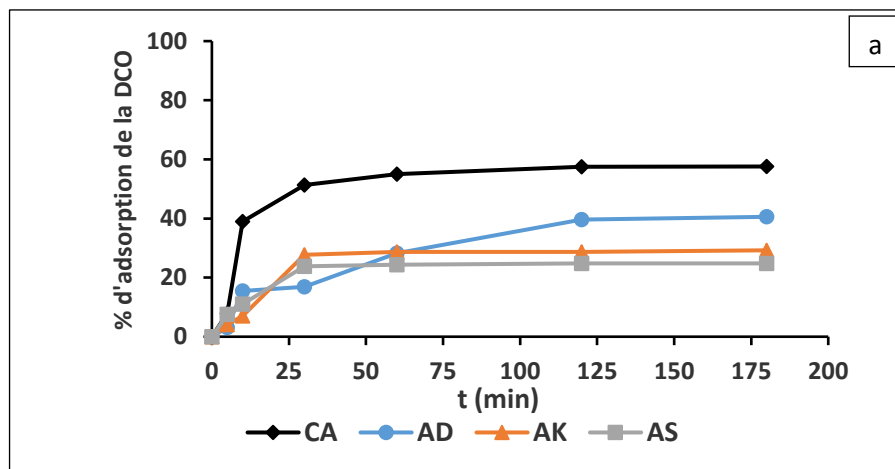


Figure 62 : Cinétique d'abattement de la DCO du lixiviat Alvéol 87  
(DCO = 193 mgO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>, V = 50 mL, m = 100 mg, t = 180 min)

### III.2.3.4. Isothermes de l'abattement de la DCO des lixiviats

Pour l'ensemble des lixiviats étudiés, les isothermes obtenues pour les argiles AD et AS sont pour de type S, correspondant à une adsorption en monocouche de la charge organique polluante sur les supports solides étudiés favorisant l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires (Figure 63). Celles obtenues pour le charbon actif CA<sub>500-2-65</sub> et l'argile AK, étant de type C.

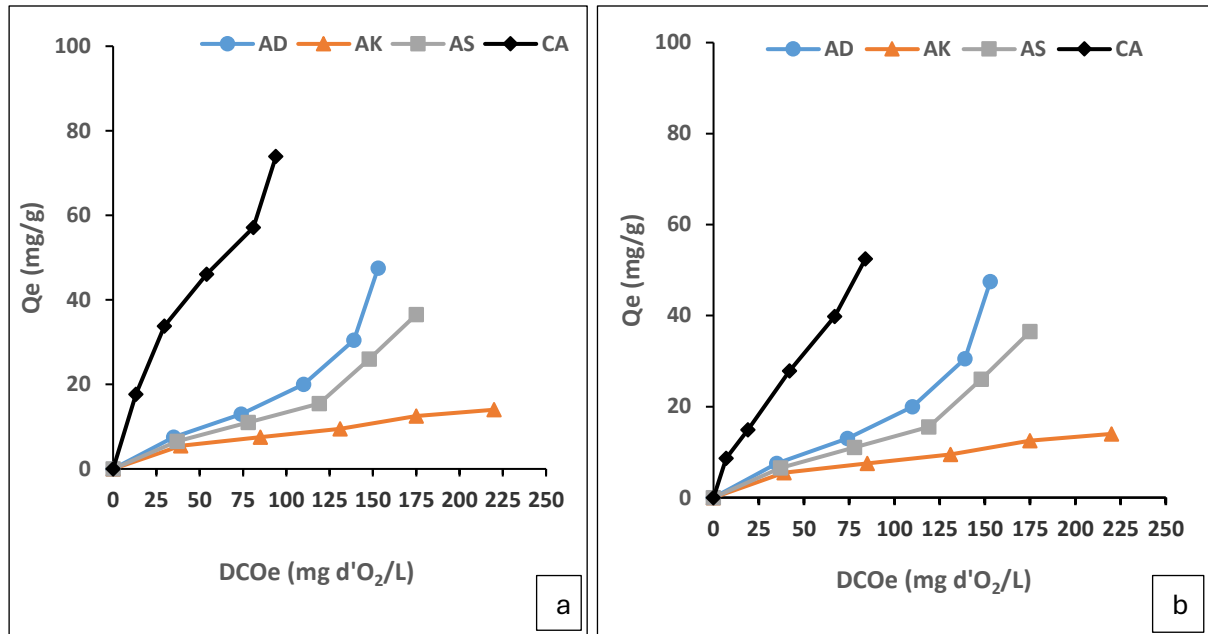


Figure 63 : Isothermes d'adsorption de la DCO des lixiviats Evolis 23 (a) et Alvéol 87 (b)

Les courbes de modélisation des isothermes d'adsorption établies pour les deux lixiviats présentent presque la même allure (Figure 64).

L'ensemble des résultats, reportés dans le Tableau XLV, révèle que la capacité d'adsorption est maximale selon le modèle de Langmuir. En effet, celui-ci a donné des coefficients de corrélation  $R^2$  très significatifs et des facteurs de séparation  $R_L$  très favorables (compris entre 0 et 1) (**311,320**). Des résultats similaires sont retrouvés dans la littérature (**314,315,317,318**). En effet, on peut constater que le charbon actif possède un facteur de séparation nettement inférieur à ceux des argiles. Des trois argiles, et pour les deux lixiviats étudiés, l'argile AK est celle qui présente un meilleur facteur de séparation indiquant une adsorption très favorable.

Les résultats expriment également une bonne linéarité du modèle de Freundlich et donc l'applicabilité de ce modèle pour les adsorbants étudiés. Cela se confirme par les valeurs très élevées des coefficients de corrélation ( $R^2$  compris entre 0,90 et 0,99). On remarque aussi qu'à l'exception de l'argile AD, les valeurs des intensités d'adsorption ( $1/n$ ) sont inférieures à l'unité, ce qui indique une adsorption favorable sur ces matériaux.

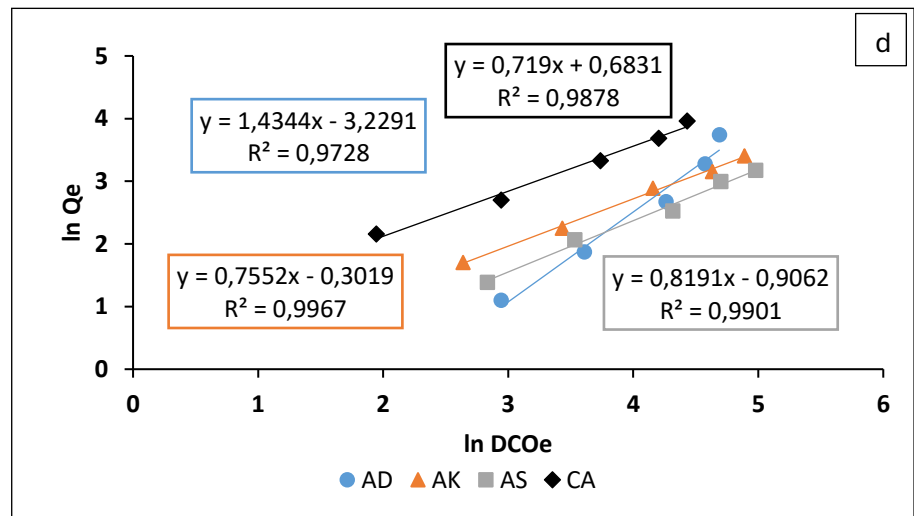
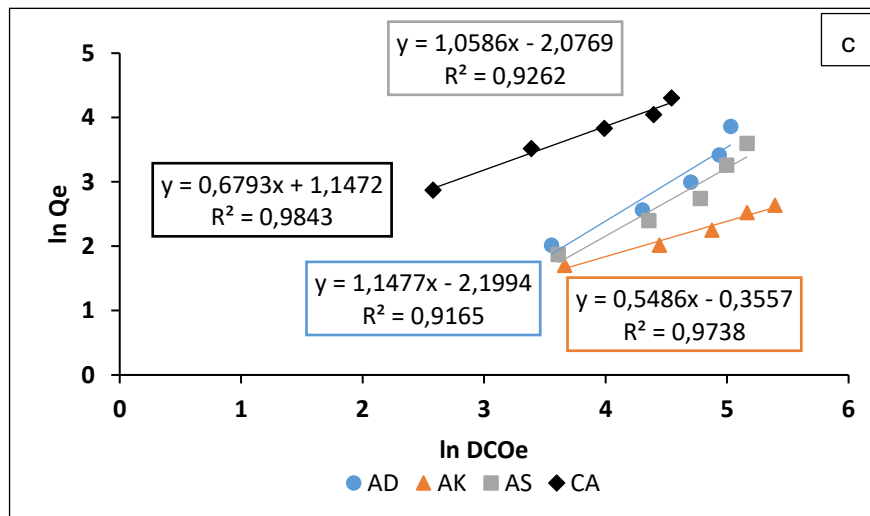
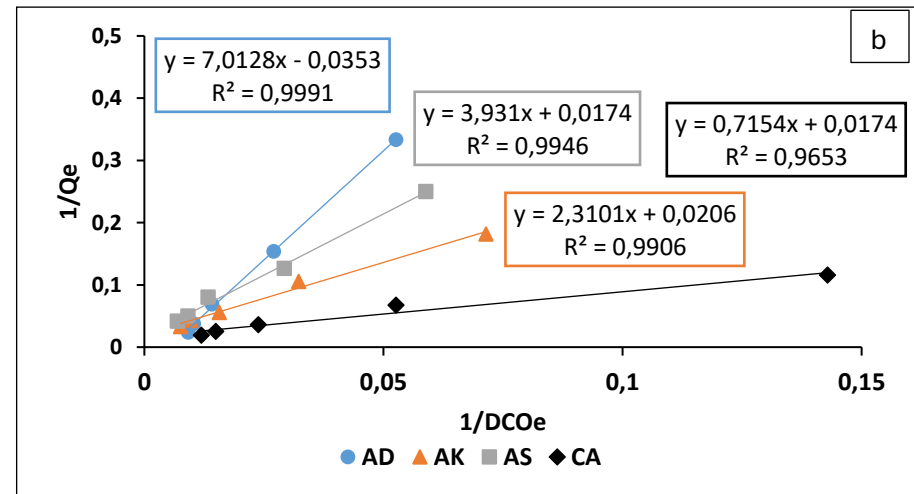
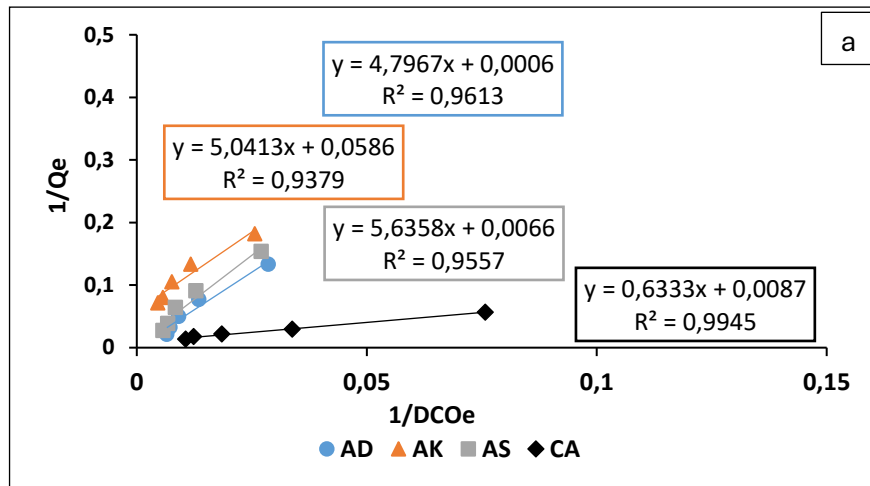


Figure 64 : Isothermes linéaires de Langmuir (a), (b) et Freundlich (c), (d) pour l'abatement de la DCO des lixiviat Evolis 23 et Alvéol 87

Tableau XLV : Paramètres de la modélisation des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de la DCO des lixiviats

|                      |    | Qe exp.<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | Langmuir                    |                                         |                |                | Freundlich                              |      |                |
|----------------------|----|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|----------------|----------------|-----------------------------------------|------|----------------|
|                      |    |                                  | Qm<br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | K <sub>L</sub><br>(L.mg <sup>-1</sup> ) | R <sub>L</sub> | R <sup>2</sup> | K <sub>F</sub><br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | 1/n  | R <sup>2</sup> |
| <b>Evolis<br/>23</b> | AD | 48,5                             | 1666,6                      | 0,0001                                  | 0,9758         | 0,96           | 0,11                                    | 1,15 | 0,92           |
|                      | AK | 9,5                              | 17,06                       | 0,0116                                  | 0,2579         | 0,94           | 0,7                                     | 0,55 | 0,93           |
|                      | AS | 37,5                             | 151,51                      | 0,0012                                  | 0,7707         | 0,96           | 0,13                                    | 1,06 | 0,97           |
|                      | CA | 77                               | 114,94                      | 0,0137                                  | 0,2274         | 0,99           | 3,15                                    | 0,68 | 0,98           |
| <b>Alvéol<br/>87</b> | AD | 45                               | 28,33                       | 0,005                                   | 0,5085         | 0,99           | 0,04                                    | 1,43 | 0,97           |
|                      | AK | 33                               | 48,54                       | 0,0089                                  | 0,3676         | 0,99           | 0,74                                    | 0,75 | 0,99           |
|                      | AS | 29                               | 57,47                       | 0,0044                                  | 0,5404         | 0,99           | 0,38                                    | 0,82 | 0,99           |
|                      | CA | 55,6                             | 57,47                       | 0,0243                                  | 0,1755         | 0,96           | 1,98                                    | 0,72 | 0,98           |

#### III.2.4. Réactivité des grains composites : tests de tenue mécanique et capacité de rétention de micropolluant organique

L'objectif principal de ce travail de recherche est la synthèse de nouveaux matériaux composites à partir des argiles et des charbons actifs dans le but de réduire de façon très significative la pollution organique et minérale contenue dans les eaux chargées. Plusieurs billes ont été préparées à cet effet, soit par mélange de poudres d'argiles et de charbon actif (partie II.2.2.2.1., tableau XVI), soit par granulation des poudres d'argiles sur des grains de charbon actif (partie II.2.2.2.2., tableau XVII). Les résultats du premier scénario de formulation n'étant pas concluants compte tenue du délitement total des billes une fois en solution aqueuse, seuls les résultats du test de tenue mécanique et de la capacité de rétention du micropolluant organique (acide salicylique 10 mg.L<sup>-1</sup>) par les composites mis en forme par granulation voie humide sont discutés dans le présent document.

Dans les conditions initiales, les paramètres mesurés pour la solution d'acide salicylique sont résumés dans le tableau XLVI.

Tableau XLVI : Données des paramètres de suivi de la solution d'acide salicylique

| Acide<br>salicylique<br>10 mg.L <sup>-1</sup> | pH  | Conductivité<br>(μS.cm <sup>-1</sup> ) | Turbidité<br>(NTU) | Absorbance<br>UV 297 nm |
|-----------------------------------------------|-----|----------------------------------------|--------------------|-------------------------|
|                                               | 3,9 | 30,6                                   | 0,3                | 0,38                    |

Pour rappel, les billes composites concernées ont été codées NAKCa, NAKA, NAKCaA, NAKCaE, NAKP, NAKCaP et NAKAE pour les composites à partir de grains d'avocats (NA) activés et carbonisés ; CAKCa, CAKA, CAKCaA, CAKCaE, CAKP, CAKCaP et CAKAE pour les composites à partir du charbon actif (Tableau XVII). Les tests réalisés sur les billes composites ont consisté à la mesure du pH, de la conductivité, de la turbidité et de l'absorbance des solutions d'acide salicylique avant et après les tests en batch. Les mesures de ces paramètres sont réalisées sur les solutions après 30 min, 1 h et 2 h de temps de contact avec les matériaux adsorbants.

#### **III.2.4.1. Evolution du pH et de la conductivité**

L'évolution du pH et de la conductivité a été suivie au cours des tests d'adsorption de l'acide salicylique. Les résultats présentés (Figures 65a et 65b) montrent que quel que soit le mode de préparation, il est observé une augmentation du pH pour les composites préparés à partir du carbonate de calcium, c'est-à-dire CAKCa, CAKCaA, CAKCaE, CAKCaP, NAKCa, NAKCaA, NAKCaE et NAKCaP. Cependant, il est constaté une variation insignifiante du pH au cours du temps. Contrairement aux composites synthétisés à partir des grains d'avocats activés (Figure 65d), les résultats montrent une augmentation de la conductivité pour les composites préparés à partir du charbon actif (Figure 65c). Par ailleurs, dans tous les cas, la conductivité augmente au fur et à mesure que l'agitation continue. Ces effets d'augmentation du pH et de la conductivité pourraient être associés à une bonne dissolution du carbonate entraînant une reminéralisation de l'eau. Avec les NA, la conductivité semble ne pas évoluer, ce qui pourrait être dû au fait que certains éléments de la matrice composite qui pourraient se libérer au contact de l'effluent et augmenter sa conductivité, ont été éliminés lors de la carbonisation.

#### **III.2.4.2. Evolution de la turbidité et du taux d'élimination de l'acide salicylique**

La turbidité mesurée sur la solution d'acide salicylique avant les tests d'adsorption est de 0,3 NTU. L'évolution de la turbidité et du taux d'élimination de l'acide salicylique lors des tests d'adsorption sur les billes composites est représentée (Figure 66). Les résultats obtenus montrent que les billes synthétisées à partir des grains d'avocats activés puis chauffés (Figure 65b) présentent une meilleure tenue. Dans les deux scénarii de préparation, le psyllium et l'éthylcellulose semblent être les meilleurs liants puisque les billes synthétisées à partir de ces deux liants présentent les valeurs les plus faibles de la turbidité. Par ailleurs, les billes d'amidon, d'éthylcellulose et de psyllium offrent les meilleurs taux d'élimination du micropolluant étudié, mais ceux-ci semblent plus faibles avec les billes de grains d'avocats activés puis carbonisés qu'avec les billes de charbon actif.

Ces résultats permettent de classer les meilleurs liants de cette étude comme suit :

**Psyllium > Ethylcellulose > Amidon**

Etant donné que les liants pourraient interférer dans l'adsorption du micropolluant étudié, il a été judicieux de tester les liants seuls dans la solution d'acide salicylique afin d'évaluer leur contribution dans l'adsorption.

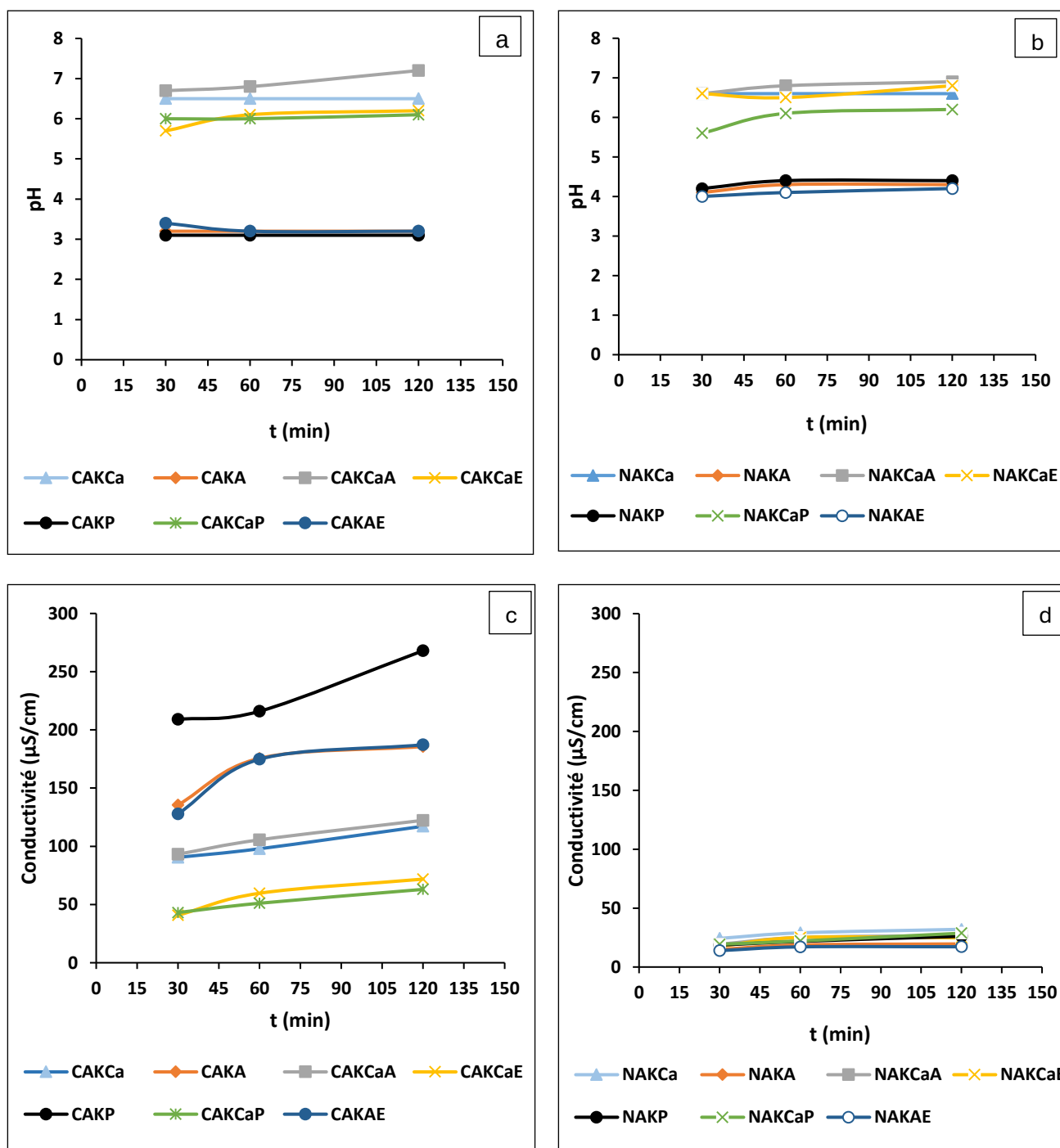


Figure 65 : Evolution du pH et de la conductivité lors de l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes composites

(C = 10 mg.L<sup>-1</sup>, V = 50 mL, m = 200 mg, t = 120 min)

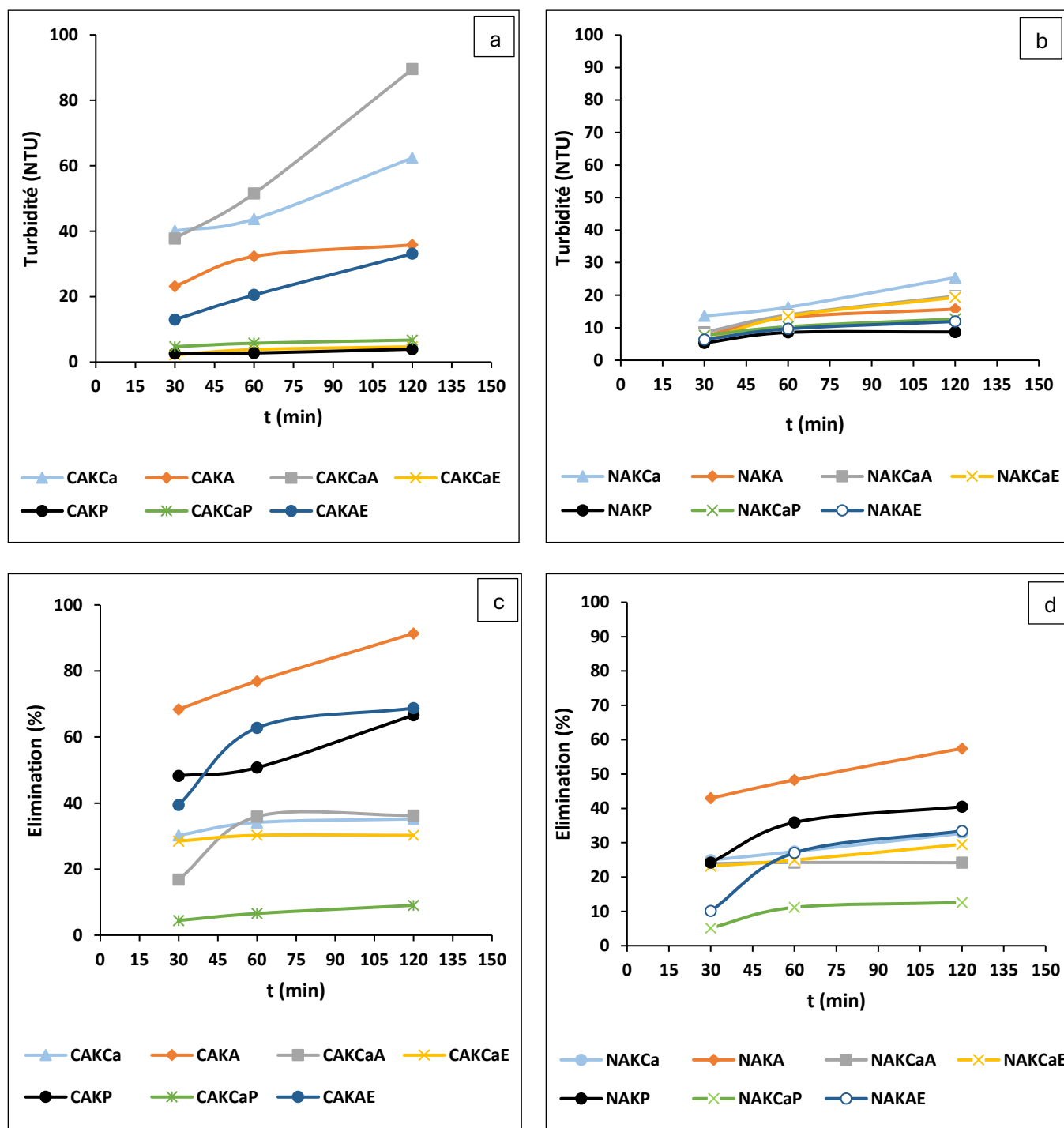


Figure 66 : Evolution de la turbidité et du taux d'élimination de l'acide salicylique sur les billes composites

(C = 10 mg.L<sup>-1</sup>, V = 50 mL, m = 200 mg, t = 120 min)

Les tests avec les liants ont été réalisés en introduisant des quantités égales de liant dans les solutions d'acide salicylique 10 mg.L<sup>-1</sup> et en suivant l'évolution de l'absorbance UV de l'adsorbat après agitation. Les résultats ont montré que seul l'amidon contribue à l'adsorption de l'acide salicylique à hauteur de 10% environs. Pour cette raison, seul le psyllium a été retenu pour la suite de l'étude et s'est accompagné de l'optimisation la masse de psyllium dans

la formulation des billes composites afin de déduire les meilleures proportions pour une bonne tenue tout en conservant les meilleures capacités d'adsorption.

### III.2.4.3. Optimisation de la masse de psyllium

Le pH, la conductivité, la turbidité et l'absorbance ont été mesurés sur des billes composites fabriquées à différents pourcentages de psyllium, c'est-à-dire 3%, 8% 11% et 18%. Ces billes sont identifiées CAKP3, CAKP8, CAKP11 et CAKP18 respectivement. Dans la figure 67 , sont comparés les résultats des tests sur ces billes à ceux du charbon actif (CA) et la solution d'acide salicylique (AS).

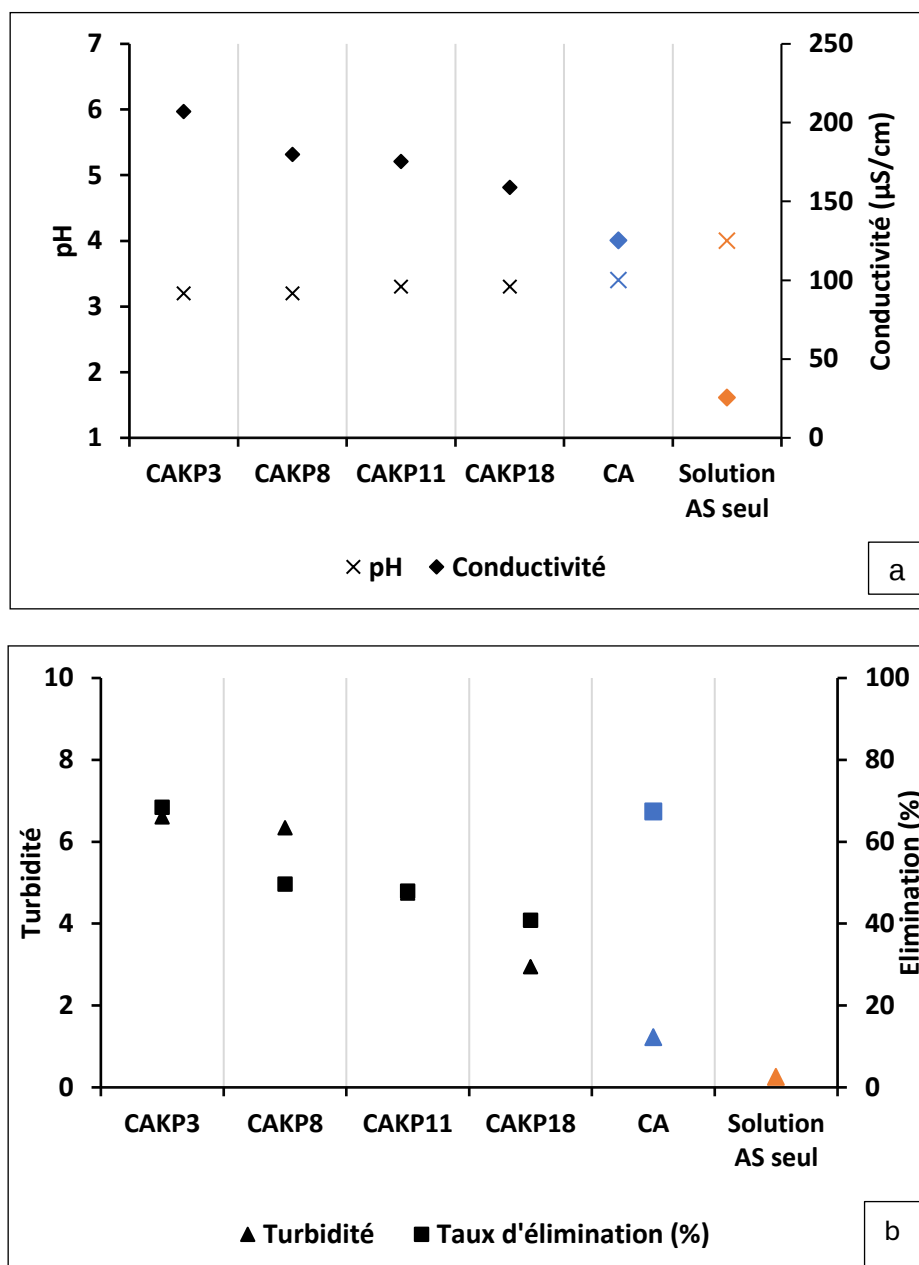


Figure 67 : Effets de la dose de psyllium sur les paramètres d'adsorption de l'acide salicylique  
(C = 10 mg.L<sup>-1</sup>, V = 50 mL, m = 200 mg, t = 120 min)

Les résultats observés montrent que la conductivité et la turbidité diminuent avec l'augmentation de la dose de psyllium. Les composites contenant plus de quantité de liant présentent une meilleure cohésion, cependant leur capacité de rétention de micropolluant demeure de plus en plus faible. En effet, lors de la formation du composite, des molécules du liant occuperaient une partie des pores du matériau adsorbant, réduisant ainsi sa capacité à retenir le micropolluant. En tenant compte de ces résultats, il est possible de conclure que le composite à 3% du liant (CAKP3) présente un meilleur intérêt pour cette étude. Une synthèse des principaux résultats présentés est consignée dans le tableau XLVII.

Tableau XLVII : Synthèse des principaux résultats de l'étude de la réactivité des adsorbants face à l'acide salicylique

|                              | <b>Charbon actif<br/>CA</b>              | <b>Argile<br/>AK</b> | <b>Composites<br/>CAKP3</b>                                                                     |
|------------------------------|------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Adsorption</b>            | +++<br>65%                               | +<br>17%             | +++<br>66%                                                                                      |
| <b>Temps<br/>d'équilibre</b> | 120 min                                  | 60 min               | 120 min                                                                                         |
| <b>Avantages</b>             | Adsorption de la<br>matière<br>organique | -                    | Favorable pour les essais en<br>colonne, turbidité faible, capacités<br>d'adsorption conservées |
| <b>Désavantages</b>          | -                                        | Turbidité élevée     | Eventuel lavage du Psyllium                                                                     |

Dans cette partie, seule l'adsorption de la matière organique a été étudiée sur les différents matériaux adsorbants. Mais il faut préciser que les argiles présentent beaucoup plus d'intérêt pour la rétention des éléments métalliques. L'étude devra donc être poursuivie pour mieux comprendre les différents processus et tirer des résultats beaucoup plus concluants. Quant au composite CAP3, il présente déjà de multiples intérêts (Tableau XLVII) qu'il faut améliorer.

Dans les essais en colonne, il n'y a pas d'agitation, donc la turbidité devrait être plus faible. Pour cette raison, ce composite a été utilisé pour des essais en colonne sur plusieurs jours.

### III.3. Etude du comportement des composites en colonne

L'adsorption en mode batch a permis de disposer des informations utiles telles que la capacité d'adsorption des matériaux synthétisés vis-à-vis de polluants. Elle a également permis d'évaluer l'effet des différents paramètres qui influencent l'adsorption tels que la concentration initiale du polluant, le temps de contact, le pH de la solution et la masse de l'adsorbant. L'optimisation de ces paramètres conduit à la définition des conditions de fonctionnement en batch qui pourra être extrapolé pour les essais en colonne. D'un point de vue économique, l'adsorption en batch est un procédé avantageux, car il exige peu de moyens et une infrastructure légère lorsque les quantités à traiter sont petites et pour lesquelles on veut avoir plus de précision. A l'échelle industrielle, l'adsorption en colonne est largement utilisée pour le traitement des volumes importants d'eaux polluées **(3)**. Compte tenu du caractère onéreux du

procédé, il s'avère indispensable d'étudier le processus en continu à l'échelle du laboratoire avant de passer à l'échelle industrielle. C'est dans ce sens que cette partie est consacrée à l'étude de l'adsorption de l'acide salicylique dans un processus en continu sur un lit fixe de grains composites d'argile – charbon actif. Les expériences d'adsorption en lit fixe ont été réalisées dans une colonne en verre (20 cm de longueur et 3 cm de diamètre interne) remplies avec des grains composites d'argile – charbon actif CAKP3 (constitué de charbon actif à base de noyaux d'avocats, de l'argile de Kara et de 3% de Psyllium) de granulométrie comprise entre 1 et 1,5 mm. Une pompe péristaltique (Ismatec BVP ISM 444, 1 à 8 canaux) fonctionnant avec un débit allant de 0,002 à 100 mL.min<sup>-1</sup>, a permis l'alimentation en solution d'acide salicylique. Des échantillons prélevés à la sortie de la colonne ont permis de mesurer les absorbances à la longueur d'onde de 296 nm. Ces expériences ont été conduites à température ambiante et pour un pH naturel de la solution.

### III.3.1. Analyse des données de la colonne à lit fixe

Les paramètres connus de la colonne utilisée sont sa longueur ( $L = 20$  cm) et le diamètre interne ( $d = 3$  cm). La surface de la colonne cylindrique est déterminée à partir de l'équation 34 :

$$S = \pi \frac{d^2}{4} \quad (\text{équation 34})$$

En supposant que la hauteur du lit d'adsorbant (hauteur occupée par les grains dans la colonne) est de  $h$  (en cm), le volume du lit d'adsorbant correspondant est calculé suivant la relation :

$$V = S \cdot h \quad (\text{équation 35})$$

Généralement, la vitesse de filtration ( $U_f$ ) représentant le volume d'effluent traité par volume du lit d'adsorbant en une heure varie de 5 à 10. Ce paramètre permet de calculer la vitesse du flux entrant (mL.min<sup>-1</sup>) selon l'équation 36 :

$$Q = U_f \cdot V \quad (\text{équation 36})$$

Les valeurs du temps de contact ( $t_c$ ) effluent – adsorbant et du temps de séjour ( $t_s$ ) de l'effluent dans la colonne sont déterminées par les équations respectives :

$$t_c = \frac{V_{ads} \cdot (1 - \varepsilon)}{Q} \quad (\text{équation 37})$$

$$t_s = \frac{V_{ads}}{Q} \quad (\text{équation 38})$$

Avec  $\varepsilon$  la porosité des grains adsorbant,  $V_{ads}$  (mL) le volume des grains adsorbants dans la colonne.

La masse  $m_{ads}$  (g) de grains composites correspondant au volume d'adsorbant dans la colonne est déterminée à partir de la densité des grains suivant l'équation 39 :

$$d = \frac{m_{ads}}{V_{ads}} \Rightarrow m_{ads} = d \cdot V_{ads} \quad (\text{équation 39})$$

Dans les systèmes d'adsorption en continu, la concentration du polluant varie beaucoup dans le temps, aussi bien dans la phase liquide que dans la phase solide, de telle sorte que la conception et l'optimisation des colonnes à lit fixe est particulièrement difficile si on ne dispose pas d'un modèle à approximation quantitative **(15)**. Pour cela, la performance de la colonne est déterminée à partir de l'étude du profil concentration de l'effluent – temps d'épuisement,

connu comme la courbe de percée. Les conditions de mise en œuvre de la colonne sont présentées dans le tableau XLVIII.

Tableau XLVIII : Conditions de mise en œuvre des essais en colonne

|                                 |                                       |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Longueur de la colonne</b>   | 20 cm                                 |
| <b>Diamètre de la colonne</b>   | 3 cm                                  |
| <b>Hauteur du lit</b>           | 6 cm                                  |
| <b>Volume du lit</b>            | 42,41 cm <sup>3</sup>                 |
| <b>Débit de la pompe</b>        | 3 mL.min <sup>-1</sup>                |
| <b>Temps de séjour</b>          | 14 min                                |
| <b>Masse de grains</b>          | 10 g                                  |
| <b>Densité des grains</b>       | 0,5                                   |
| <b>Volume de grains</b>         | 20 cm <sup>3</sup>                    |
| <b>Porosité des grains</b>      | 41%                                   |
| <b>Surface BET des grains</b>   | 217 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>   |
| <b>Volume poreux des grains</b> | 0,14 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> |

### III.3.2. Analyse de la courbe de percée de l'adsorption de l'acide salicylique sur les billes composites CAKP3

Les adsorbants mis en forme granulés (charbons actifs ou composites) sont utilisés sous forme de lit fixe traversé par un fluide. Ces adsorbants se saturent donc progressivement, ce qui permet de délimiter la zone saturée de la zone non saturée par le front d'adsorption. La courbe de percée représente l'évolution de la concentration en sortie d'un lit fixe alimenté en continu par une solution de concentration  $C_0$ . En examinant cette courbe, deux principales caractéristiques peuvent être mises en évidence :

- Le temps de percée  $t_p$ , correspondant au temps à partir duquel commence la saturation du lit,
- La pente de la courbe de percée qui doit être quasiment verticale.

Pour une meilleure efficacité du procédé, le plus long temps de percée s'obtient quand le front de perçage est quasiment vertical **(251)**.

A partir de la courbe de percée, plusieurs paramètres peuvent être calculés **(3)** :

- Le volume d'effluent traité noté  $V_t$  (mL) à partir de l'équation 40 :

$$V_t = Q \cdot t_e \text{ (équation 40)}$$

Avec  $Q$  (mL.min<sup>-1</sup>) le débit volumique et  $t_e$  (min) le temps d'épuisement de l'effluent.

- La quantité totale adsorbée  $q_{tot}$  (mg) en utilisant l'équation 41 :

$$q_{tot} = \frac{Q \cdot A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C dt \text{ (équation 41)}$$

Avec  $t_{total}$  (min) est le temps d'écoulement total,  $Q$  (mL.min<sup>-1</sup>) le débit et  $A$  est la surface sous la courbe de percée.

- La quantité expérimentale adsorbée à l'équilibre  $q_{e,exp}$  (mg.g<sup>-1</sup>) à partir de l'équation 42 :

$$q_{e,exp} = \frac{q_{tot}}{m} \text{ (équation 42)}$$

Avec  $m$  (g) la masse de l'adsorbant dans la colonne.

- La quantité d'adsorbat  $W_{tot}$  passée dans la colonne est calculée à partir de l'équation 43 :

$$W_{tot} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_{total}}{1000} \text{ (équation 43)}$$

- Le pourcentage total de l'adsorption est calculé suivant l'équation 44 :

$$\%R = \frac{Q_{tot}}{W_{tot}} * 100 \text{ (équation 44)}$$

- La concentration de l'adsorbat à l'équilibre  $C_e$  (mg.L<sup>-1</sup>) est connue à partir de l'équation 45 :

$$C_e = \frac{W_{tot} - q_{tot}}{V_t} * 1000 \text{ (équation 45)}$$

Une bonne maîtrise du fonctionnement de la colonne pour des applications réelles, nécessite l'étude de l'influence des variables opératoires à savoir la concentration du polluant, le débit de la solution, et la quantité d'adsorbant. Cependant, cette étude initiée s'est limitée à la détermination du temps nécessaire pour une saturation totale des billes composites. La courbe de percée obtenue lors de l'adsorption de l'acide salicylique sur un lit fixe de grains composites argile - charbon actif est représentée à la figure 68.

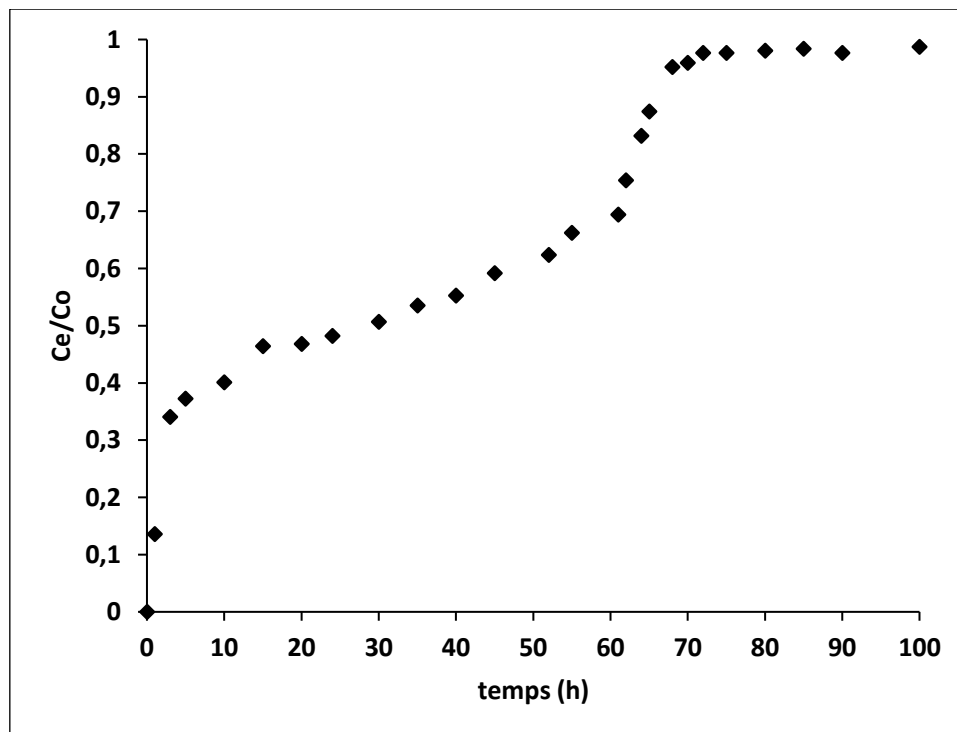


Figure 68 : Représentation de la courbe de percée de concentration 10 mg.L<sup>-1</sup> d'acide salicylique sur les grains composites CAKP3

Sur la figure 68, on peut remarquer que l'adsorption de l'acide salicylique sur les grains composites argile – charbon actif CAKP3 est très lente et il faut environ 72 heures (3 jours)

pour que les billes composites seaturent. Les différentes données obtenues à partir de la courbe de percée sont présentés dans le tableau XLIX.

Tableau XLIX : Paramètres opérationnels de la colonne à lit fixe pour une solution d'acide salicylique 10 mg.L<sup>-1</sup>

| t <sub>tot</sub> (min) | V (mL) | q <sub>tot</sub> (mg) | m (mg) | q <sub>e, exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> ) | C <sub>e</sub> (mg.L <sup>-1</sup> ) | R (%) |
|------------------------|--------|-----------------------|--------|-------------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| 4320                   | 12960  | 122,6                 | 10000  | 12,26                                     | 0,54                                 | 94,6  |

### III.3.3. Modélisation de la courbe de percée

Les auteurs utilisent plusieurs modèles théoriques pour décrire le design et la conception de l'adsorption en lit fixe. Parmi ces modèles mathématiques, le modèle de Thomas et le modèle de Yoon et Nelson sont largement employés pour ajuster les données expérimentales de l'adsorption en continu. Ces deux modèles ont donc fait l'objet de cette étude.

#### III.3.3.1. Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas (321) est basé sur l'adsorption de Langmuir et la cinétique du pseudo-second ordre. Son expression est traduite par la relation :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(\frac{k_{Th} * q_0 * m}{Q}\right) - k_{Th} * C_0 * t\right]} \quad (\text{équation 46})$$

La linéarisation du modèle de Thomas donne l'équation 47 :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th} * q_0 * m}{Q} - k_{Th} * C_0 * t \quad (\text{équation 47})$$

Avec k<sub>Th</sub> (mL.min<sup>-1</sup>.mg<sup>-1</sup>) la constante de Thomas, q<sub>0</sub> (mg.g<sup>-1</sup>) la concentration maximale en soluté à la surface de l'adsorbant, m (g) la masse d'adsorbant et Q (mL.min<sup>-1</sup>) le débit volumique d'alimentation de l'effluent.

#### III.3.3.2. Modèle de Yoon et Nelson

Un autre modèle a été proposé par Yoon et Nelson (322) pour décrire les courbes de percée. Selon ce modèle, le taux de diminution de l'adsorption probable pour chaque molécule d'adsorbat est proportionnel à la percée de l'adsorbant. L'expression mathématique de ce modèle est traduite suivant l'équation 48 :

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{YN} * (\tau - t))} \quad (\text{équation 48})$$

La forme linéaire du modèle de Yoon et Nelson suit l'équation 49 :

$$\ln \frac{C_t}{(C_0 - C_t)} = k_{YN} * t - k_{YN} * \tau \quad (\text{équation 49})$$

Avec k<sub>YN</sub> (min) la constante de réaction et τ (min) le temps au bout duquel 50% du soluté entrant dans la colonne se retrouve en sortie de la colonne.

Les résultats de la modélisation linéaire du modèle de Thomas et du modèle de Yoon et Nelson sont présentés à la figure 69.

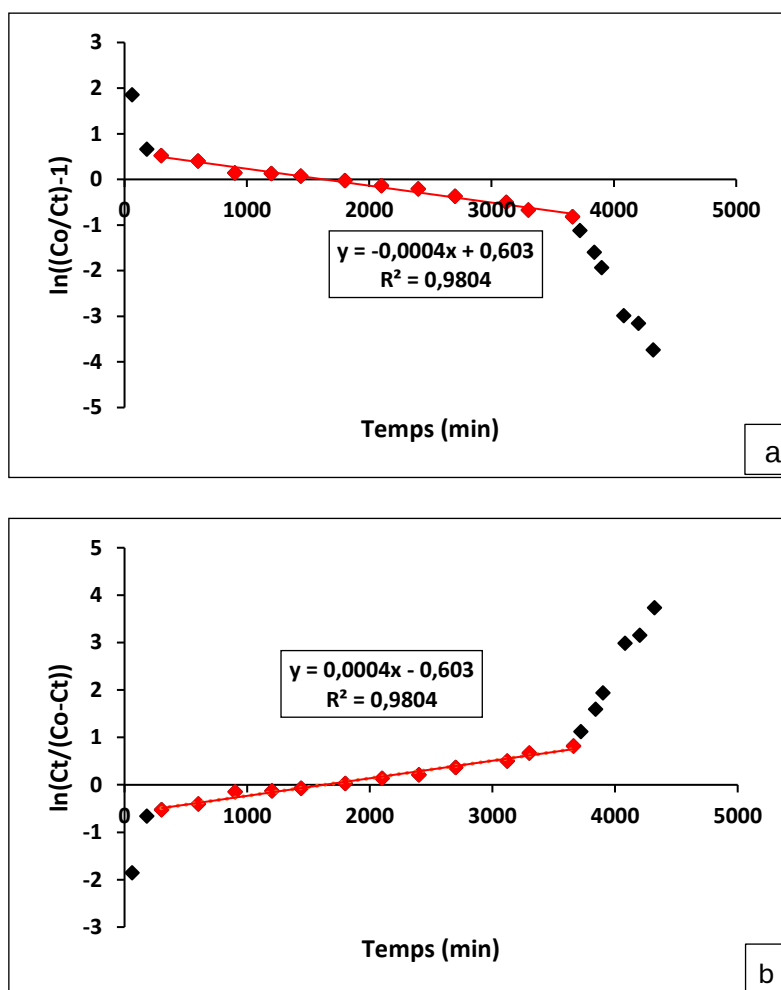


Figure 69 : Représentation de la régression linéaire des modèles de Thomas (a) et Yoon - Nelson (b).  
Les différents paramètres des modèles de Thomas et Yoon – Nelson liés à l'adsorption de l'acide salicylique  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  en lit fixe sur des grains composites argile – charbon actif CAKP3 sont consignés dans le tableau L.

Tableau L : Valeurs des paramètres des modèles de Thomas et Yoon – Nelson

| Thomas                                                         |                                 |       | Yoon – Nelson                                |                                 |       |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------|----------------------------------------------|---------------------------------|-------|
| $k_{TH} \cdot 10^5$<br>( $\text{mL.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) | $q_e$<br>( $\text{mg.g}^{-1}$ ) | $R^2$ | $k_{YN} \cdot 10^4$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $\tau$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $R^2$ |
| 4                                                              | 42                              | 0,98  | 4                                            | 1507,5                          | 0,98  |

L'analyse des résultats du tableau L montre qu'il existe une réelle différence entre la capacité d'adsorption maximale calculée par le modèle de Thomas et la valeur expérimentale, en revanche le coefficient de corrélation  $R^2$  proche de l'unité montre qu'il est tout de même possible d'appliquer ce modèle à l'adsorption de l'acide salicylique en lit fixe sur les grains composites argile – charbon actif CAKP3. Selon ce modèle, l'adsorption ne serait pas limitée par la réaction chimique, mais elle serait contrôlée par le transfert de masse à l'interface solide

– liquide. L'adsorption obéirait donc à la loi de Langmuir avec une réaction du second ordre réversible.

Les résultats obtenus montrent que le modèle de Yoon et Nelson est applicable au processus d'adsorption étudié. En effet, le coefficient de corrélation obtenu en appliquant ce modèle est également proche de l'unité. Ceci permet donc de dire que le taux probable de diminution de l'adsorption pour chaque molécule d'acide salicylique est proportionnel à la percée des grains composites argile – charbon actif. Ces résultats corroborent ceux obtenus par plusieurs auteurs **(15,250,323)**. Le temps requis pour une percée de 50% est de 1507,5 min.

### **Conclusion sur l'étude en colonne**

La performance du processus d'adsorption en continu de l'acide salicylique sur un lit fixe de grains composites argile – charbon actif a été étudiée. Généralement, pour une meilleure connaissance du procédé, l'étude tient compte de l'optimisation des trois paramètres les plus connus et les plus importants dans le processus d'adsorption en continu à savoir la hauteur du lit, le débit d'effluent et la concentration de l'effluent. Cependant, dans le cas de la présente étude, ces paramètres n'ont pas été optimisés. En effet, l'objectif était d'avoir un aperçu sur le procédé à partir d'une eau usée synthétique avant de faire des applications sur une eau usée réelle. Les résultats de la modélisation de la courbe de percée ont montré que les modèles de Thomas et de Yoon et Nelson peuvent être appliqués et décrivent bien l'adsorption dynamique de l'acide salicylique sur le composite argile - charbon actif CAKP3.

Ces premiers résultats sont très prometteurs, ils seront complétés par une étude plus approfondie du comportement des grains composites d'argile – charbon actif sur le long terme. Des essais à partir d'effluents réels de caractéristiques variables seront envisagés. De plus, une réflexion sur la mise en œuvre des billes du matériau composite viendra compléter ce travail de recherche.

## Conclusion

---

La nécessité fondamentale de purifier les eaux usées afin de réduire les niveaux de pollutions aux exigences fixées par la réglementation, en créant le moins d'impact négatif possible sur l'environnement rend l'adsorption sur des matériaux écologiques comme une technologie de première place pour le traitement des eaux usées, surtout dans le contexte des pays en développement. Cette démarche doit être engagée dans le souci de se conformer aux exigences de la chimie pour le développement durable et en promouvant la réutilisation des matériaux considérés autrefois comme déchets. Cependant le vrai défi repose sur le choix d'un matériau adsorbant avec une grande capacité de rétention d'un large spectre de polluants et à faible coût, tout en maximisant son utilisation pour des applications industrielles. C'est dans ce contexte que la présente étude avait pour objectif la réalisation de matériaux adsorbants composites innovants et originaux à partir d'argiles locales provenant des sols togolais en combinaison avec des charbons actifs issus de noyaux d'avocats destinés au traitement de la pollution organique et minérale des eaux fortement chargées de type lixiviats.

La première partie a consisté en la préparation des charbons actifs à partir des grains d'avocats par la méthode d'activation chimique à l'acide orthophosphorique suivi de la carbonisation. Au cours de la préparation des charbons actifs, trois paramètres ont été optimisés afin de fixer les conditions optimales de synthèse. Il s'agit de la concentration de l'agent activant  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (20 à 65% en volume), de la température de carbonisation (300 à 500°C) et du temps de séjour dans le four (1 à 4h). Le charbon actif issu de l'optimisation CA<sub>500-2-65</sub> (500°C, 2h, 65% agent activant) a été utilisé pour tester l'adsorption d'une eau usée polluée en phénol, en mode batch, en s'intéressant à l'influence de plusieurs paramètres tels que le temps d'agitation, la masse de charbon actif, la concentration initiale et le pH initial de la solution de phénol. Les résultats ont montré une capacité d'adsorption de 48 mg.g<sup>-1</sup>. Des tests d'abattement de la demande chimique en oxygène ont été également réalisés sur des effluents réels constitués de lixiviats d'ordures ménagères révélant des capacités d'adsorption entre 55 et 77 mg.g<sup>-1</sup>. Avant l'étude des tests d'adsorption, les charbons actifs ont été caractérisés aux moyens de divers techniques analytiques à savoir l'indice d'iode qui est un paramètre important pour juger de la microporosité, le pH<sub>PCZ</sub>, l'analyse élémentaire, la fluorescence X, la diffraction aux rayons X, la méthode de Boehm pour quantifier les groupements fonctionnels de surface, la surface BET, l'observation au microscope électronique à balayage et l'analyse thermogravimétrique thermodifférentielle. La valeur de l'indice d'iode obtenu pour le charbon actif optimal est de 1506 mg.g<sup>-1</sup> pour une surface BET de 862 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> indiquant ainsi que la microporosité de ce charbon actif est importante. Tous ces résultats ont permis de conclure que le charbon actif optimal obtenu dans les conditions de synthèse à partir des noyaux d'avocats possède des caractéristiques comparables aux charbons actifs retrouvés dans la littérature pour des applications de traitement des eaux usées.

La seconde partie a été consacrée à l'étude de trois argiles provenant des régions nord et centrale du Togo. L'idée était de les caractériser et de retenir celle aux propriétés intéressantes pour la fabrication du matériau composite. Pour cela, les trois argiles codifiées AD, AK et AS, extraites de différentes régions du Togo ont été caractérisées aux moyens des techniques analytiques similaires à celles utilisées pour la caractérisation des charbons actifs. Les résultats ont montré que pour l'ensemble des analyses réalisées, les trois argiles présentaient des caractéristiques physiques, chimiques et texturales assez proches. Néanmoins quelques écarts ont été relevés concernant les valeurs de la capacité d'échange cationique (25,8

méq/100g pour AD ; 22,4 méq/100g pour AK et 9 méq/100g pour AS), de la surface BET (19,8 m<sup>2</sup>/g pour AD ; 19,7 m<sup>2</sup>/g pour AK et 42,8 m<sup>2</sup>/g pour AS), de l'indice d'iode ( 67,7 mg/g pour AD ; 160,7 mg/g pour AK et 143,8 mg/g pour AS) et le potentiel zêta (-67 mV pour AD ; -64 mV pour AK et -72 mV pour AS). L'étude du potentiel des trois argiles à adsorber les molécules de phénol a permis de classer les trois argiles selon le pouvoir adsorbant de la molécule de phénol (AK > AD > AS). Tous ces résultats obtenus, couplés à ceux de l'étude de l'abattement de la DCO des lixiviats par les mêmes argiles, ont permis de retenir l'argile AK pour la formulation du composite en combinaison avec le charbon actif optimal. Le modèle cinétique du pseudo-second ordre semble bien décrire le processus d'adsorption des effluents étudiés, que ce soit sur le charbon actif optimal que sur les argiles témoignant ainsi de l'existence de liaisons fortes entre les molécules d'adsorbat et la surface des matériaux adsorbants.

La troisième partie s'intéressait à la synthèse des grains composite à partir du charbon actif optimal CA<sub>500</sub>-2-65 et de l'argile retenue AK. Pour ce faire, deux voies de synthèse ont été explorées : une première voie par mélange des poudres d'argile et de charbon actif, et une seconde voie par granulation des poudres d'argiles sur des grains de charbon actif ou des grains d'avocats activés puis carbonisés. Dans chaque méthode de préparation, un liant a été utilisé ou non. Les billes composites obtenues de diamètre compris entre 1 et 2 mm ont été soigneusement caractérisées aux moyens de la spectroscopie infrarouge, l'observation au microscope électronique à balayage, la surface BET et l'analyse thermogravimétrique thermodifférentielle. Les billes composites obtenues ont présenté des surfaces BET comprises entre 182 et 300 m<sup>2</sup>/g. L'observation au microscope électronique à balayage a montré une structure interne poreuse dans la plupart des cas, et une certaine hétérogénéité de la surface qui serait due aux conditions de chauffage ou à l'incorporation de liants pour les composites issus de la voie de synthèse par mélange de poudres. Des tests de tenue mécanique et d'étude de la capacité d'adsorption des billes composites ont été réalisés à partir d'une solution d'acide salicylique 10 mg.L<sup>-1</sup>. Ces tests ont consisté à suivre l'évolution du pH, de la conductivité, de l'absorbance et de la turbidité de l'adsorbat. Les résultats obtenus pour les billes composites issus de la voie de synthèse par mélange de poudres n'étaient pas concluant à cause du délitement total des billes dans la solution au cours de l'adsorption en batch. En revanche, la tenue mécanique et l'efficacité de l'adsorption dépendaient fortement du liant utilisé pour la formulation des composites dans la voie de synthèse par granulation. En effet, les billes composites de psyllium ont présenté une meilleure tenue mécanique et une capacité de rétention meilleure comparativement aux autres composites étudiés (liant éthylcellulose ou liant amidon ou liant carbonate de calcium). En optimisant la masse de ce liant dans le composite, il a été démontré que plus la quantité de psyllium augmente dans le matériau composite, meilleure est la cohésion des billes, cependant leur capacité de rétention de micropolluant demeure de plus en plus faible. En effet, lors de la formation du composite, des molécules du liant occuperaient une partie des pores du matériau adsorbant, réduisant ainsi sa capacité à retenir le micropolluant. En tenant compte de ces résultats, il est possible de conclure que le composite à 3% du liant (CAKP3) a présenté un meilleur intérêt pour cette étude. Pour cette raison, ce composite a été utilisé pour des essais en colonne sur plusieurs jours. L'adsorption de l'acide salicylique dans un processus en continu sur un lit fixe de grains composites d'argile – charbon actif a été étudiée. Les expériences d'adsorption en lit fixe ont été réalisées dans une colonne en verre de 20 cm de longueur et 3 cm de diamètre interne, remplies avec des grains composites d'argile – charbon actif CAKP3 de granulométrie comprise entre 1 et 1,5 mm. La modélisation de la courbe de percée a permis de déterminer les paramètres opérationnels de la colonne (voir tableau XLVIII). Les résultats de la

modélisation indiquent que les modèles de Thomas et Yoon – Nelson sont applicables à l'adsorption de l'acide salicylique sur les grains composites CAKP3.

L'ensemble de ces résultats sur l'adsorption des polluants organiques sur les matériaux étudiés sont encourageants et très prometteurs. L'utilisation de ces matériaux innovants issus de la biomasse (noyaux d'avocats) et de ressources naturelles abondantes (que sont les argiles) permettrait de réduire les coûts de production dans un contexte d'économie circulaire. La finalité de cette étude était de combiner les propriétés des argiles et des charbons actifs pour éliminer considérablement la pollution organique et minérale des eaux usées de types lixiviats ; cependant l'étude s'est beaucoup plus focalisée sur des eaux usées synthétiques afin d'avoir une meilleure maîtrise du processus avant de l'étendre aux effluents réels que sont les lixiviats. Il reste donc un certain nombre de paramètres à étudier de façon approfondie avant de passer à l'échelle industrielle.

Dans le but d'améliorer la pertinence, la portée et l'applicabilité pratique de cette étude, les résultats intéressants obtenus peuvent susciter quelques suggestions à l'endroit des politiques et des populations visant à encourager l'adoption, la diffusion et l'intégration de ces technologies dans une approche de gestion durable de l'environnement. Plus précisément, il est question de : mettre en place des subventions pour les initiatives utilisant ces matériaux composites dans le traitement des eaux usées, soutenir les chercheurs et entrepreneurs par des fonds à la recherche et la mise à l'échelle de ces technologies, former les décideurs et gestionnaires des décharges à l'utilisation de ces matériaux comme alternative viable, promouvoir l'implantation de petites unités locales de traitement dans les zones rurales, encourager la participation des populations dans la gestion des déchets pour limiter la production de lixiviats, organiser des sessions éducatives sur les solutions innovantes comme les matériaux composites pour le traitement des eaux usées, promouvoir des initiatives locales de valorisation des matériaux usagés, ...

Après analyse des résultats présentés, de nombreuses questions persistent sur les lignes de travail de cette thèse. Néanmoins, ce travail confirme un réel intérêt de la faisabilité des matériaux composites d'argile – charbon actif. Il serait donc intéressant de poursuivre les travaux visant à mieux comprendre les propriétés du matériau composite en lien avec les possibles interactions entre les argiles, le charbon actif et le liant. Il conviendrait également de tester et de développer le traitement d'une eau usée naturelle comportant différents micropolluants ou polluants de manière à mieux optimiser le procédé en colonne fixe. Il faudrait donc envisager l'étude du comportement des grains composites argile – charbon actif dans des milieux plus complexes en vérifiant la résistance ou la cohésion des billes vis – à – vis des microorganismes présents dans les eaux résiduaires qui pourraient dégrader la matrice du liant. Aussi, il faudrait étudier l'influence des paramètres expérimentaux de la colonne à lit fixe sur la résistance des billes composite argile – charbon actif afin de mieux optimiser le traitement. Pour compléter ce travail, une étude des coûts liés à la mise en œuvre de ce procédé devra être envisagée afin de justifier son utilisation comme alternative aux méthodes classiques.

## Références bibliographiques

---

1. Ohanessian K. Optimisation de filières de traitement des eaux résiduaires industrielles par couplage de procédés physico-chimiques, thermiques et biologiques [Internet] [These de doctorat]. Aix-Marseille; 2019 [cité 29 mai 2024]. Disponible sur: <https://theses.fr/2019AIXM0368>
2. Atheba P. Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. 2009.
3. Aichour A. Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsulés dans l'alginate: application à l'élimination des colorants du milieu aqueux [PhD Thesis]. 2019.
4. Aleya L, Desmolles F, Michard M, Bonnet MP, Devaux J. The deterministic factors of the *Microcystis aeruginosa* blooms over a biyearly survey in the hypereutrophic reservoir of Villerest(Roanne, France). Arch Fuer Hydrobiol Suppl. 1994;99(4):489-515.
5. Kouadio DL, Diarra M, Djassou AC, Dibi B, Dongui BK, Mamadou K, et al. Etude expérimentale de l'adsorption du bleu 16 et du méthyle rouge sur du charbon issu de la coque de la cabosse de cacao. 2022;15.
6. Grauto MKB, Panyathanmaporn T, Chumnanklang RA, Sirinuntawittaya NB, Dutta A. Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology. Bioresour Technol. 2008;99(11):4887-95.
7. Haimour NM, Emeish S. Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. Waste Manag. 2006;26(6):651-60.
8. Gurten I, Ozmak M, Yagmur E, Aktas Z. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using  $K_2CO_3$ . Biomass Bioenergy. 2012;37:73-81.
9. Satonaka S, Isobe T, Kayama T. Preparation of Activated Carbon with Phosphoric Acid from Waste Liquors, Waste Sludges and Waste from Deinking. Hokkaido Univ Collect Sch Acad Pap. 2000;41(2):551-61.
10. Abdallah M, Hijazi A, Hamieh M, Alameh M, Rammal H. Study of the adsorption of Methylene Blue on a biomaterial based on eucalyptus according to particle size Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus. J Mater Environ Sci. 2016;7(11):4035-48.
11. Kudo MVF, De Oliveira LG, Suquila FAC, Almeida FG FG de, Segatelli MG, Lima EC, et al. Performance of avocado seed activated carbon as adsorbent for highly sensitive determination of Cd using a flow injection system online coupled to TS-FF-AAS. J Braz Chem Soc. 2020;31:100-8.
12. Leite AB AB, Saucier C, Lima EC, Dos Reis GS, Umpierres CS, Mello BL, et al. Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds. Environ Sci Pollut Res. 2018;25(8):7647-61.
13. Sánchez F, Agudín F, San Miguel AG. Granular activated carbons from avocado seeds. Presentation présenté à: 15th International Conference on Environmental Science and Technology; Global Network for Environmental Science and Technology. University of the ...; 2017.

14. Zhu Y, Kolar P, Shah SB, Cheng JJ, Lim PK. Avocado seed-derived activated carbon for mitigation of aqueous ammonium. *Ind Crops Prod.* 2016;92:34-41.
15. Belhouchat NH. Synthèse et caractérisation de billes composites biopolymère-argile: application à l'élimination de polluants du milieu aqueux [Internet] [PhD Thesis]. 2018 [cité 13 sept 2024]. Disponible sur: <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/1490>
16. El-Fadel M, Bou-Zeid E, Chahine W, Alayli B. Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Manag.* 2002;22(3):269-82.
17. Farquhar GJ. Leachate: production and characterization. *Can J Civ Eng.* 1 juin 1989;16(3):317-25.
18. Segbeaya KN, Yao B, Baba G, Feuillade G, Koumaglo KH, LGCIE I, et al. Évaluation de l'impact des déchets ménagers de la ville de Kara (Togo) sur la qualité de la rivière Kara [Internet] [Thèse en cotutelle]. Université de Lomé et Université de Limoges; 2012 [cité 27 mai 2024]. Disponible sur: <https://aurore.unilim.fr/theses/nxfile/default/382a0337-37c6-4c06-8267-1744baf19e43/blobholder:0/2012LIMO4057.pdf>
19. Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A, Christensen TH. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Crit Rev Environ Sci Technol.* oct 2002;32(4):297-336.
20. Kulikowska D, Klimiuk E. The effect of landfill age on municipal leachate composition. *Bioresour Technol.* 2008;99(13):5981-5.
21. Moustafa A. Caractérisation chimique (minérale et organique) des lixiviats issus de la décharge des déchets à Tripoli-Liban. [France]: Université de Lille; 2021.
22. Alvarez-Vazquez H, Jefferson B, Judd SJ. Membrane bioreactors vs conventional biological treatment of landfill leachate: a brief review. *J Chem Technol Biotechnol.* oct 2004;79(10):1043-9.
23. Liu L, Yang C, Li JS, Tian Y. The effect of temperature on landfill gas production with waste degradation. *Adv Mater Res.* 2012;599:570-3.
24. Baccot C. Etude du potentiel de valorisation énergétique ou matière de composés organiques extraits de lixiviats de déchets ménagers [Internet] [These de doctorat]. Limoges; 2016 [cité 21 mai 2024]. Disponible sur: <https://theses.fr/2016LIMO0107>
25. Gao J, Oloibiri V, Chys M, Audenaert W, Decostere B, He Y, et al. The present status of landfill leachate treatment and its development trend from a technological point of view. *Rev Environ Sci Biotechnol.* 1 mars 2015;14(1):93-122.
26. Renou S, Givaudan JG, Poulain S, Dirassouyan F, Moulin P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J Hazard Mater.* 11 févr 2008;150(3):468-93.
27. Bui TKL, Do-Hong LC, Dao TS, Hoang TC. Copper toxicity and the influence of water quality of Dongnai River and Mekong River waters on copper bioavailability and toxicity to three tropical species. *Chemosphere.* 2016;144:872-8.

28. Loprieno N. International Agency for Research on Cancer (IARC) monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man:" relevance of data on mutagenicity". *Mutat Res.* 1975;31(3):210.
29. Agarwal S, Zaman T, Murat Tuzcu E, Kapadia SR. Heavy Metals and Cardiovascular Disease: Results from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 1999-2006. *Angiology.* juill 2011;62(5):422-9.
30. Edet AE, Offiong OE. Evaluation of water quality pollution indices for heavy metal contamination monitoring. A study case from Akpabuyo-Odukpani area, Lower Cross River Basin (southeastern Nigeria). *GeoJournal.* 2002;57(4):295-304.
31. World Health Organisation F. Guidelines for drinking-water quality. *WHO Chron.* 2011;38(4):104-8.
32. Apostoli P, Kiss P, Porru S, Bonde JP, Vanhoorne M. Male reproductive toxicity of lead in animals and humans. *ASCLEPIOS Study Group. Occup Environ Med.* 1998;55(6):364-74.
33. Epa US. Priority pollutant list. *Fed Regist.* 1979;44:69514-7.
34. Net S, El-Osmani R, Prygiel E, Rabodonirina S, Dumoulin D, Ouddane B. Overview of persistent organic pollution (PAHs, Me-PAHs and PCBs) in freshwater sediments from Northern France. *J Geochem Explor.* 2015;148:181-8.
35. Net S, Delmont A, Sempéré R, Paluselli A, Ouddane B. Reliable quantification of phthalates in environmental matrices (air, water, sludge, sediment and soil): a review. *Sci Total Environ.* 2015;515:162-80.
36. El Fadel H, Merzouki M, Faouzi M, Chaouch M, Benlemlih M. Traitement biologique et chimique des lixiviats de la décharge publique contrôlée de la ville de Fès au Maroc. *Tech Sci Méthodes.* 2012;6:39-51.
37. Ghasimi SMD, Idris A, Ahmadun FR, Tey BT, Chuah TG. Batch anaerobic treatment of fresh leachate from transfer station. 2008;3.
38. Zhou S, Wang J, Peng S, Chen T, Yue Z. Anaerobic co-digestion of landfill leachate and acid mine drainage using up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *Environ Sci Pollut Res.* 1 févr 2021;28(7):8498-506.
39. Zineb C, Imane EM, Karim T, Zineb B, Mohamed H, Fouad K, et al. Treatment of landfill leachate from Mediouna city (Morocco) using a sequence of coagulation flocculation and heterogenous photocatalysis by TiO<sub>2</sub>. *RHAZES Green Appl Chem.* 31 oct 2022;16:24-32.
40. Yusoff MS, Adam NH, Watalinggam K, Abdul Aziz H, Alazaiza MYD. Effectiveness of Oil Palm Frond Activated Carbon for Removing COD, Color and Fe from Landfill Leachate. *J Eng Technol Sci.* 26 janv 2021;53(1):210104.
41. Foo KY, Lee LK, Hameed BH. Batch adsorption of semi-aerobic landfill leachate by granular activated carbon prepared by microwave heating. *Chem Eng J.* 15 avr 2013;222:259-64.
42. Poblete R, Oller I, Maldonado MI, Luna Y, Cortes E. Cost estimation of COD and color removal from landfill leachate using combined coffee-waste based activated carbon with advanced oxidation processes. *J Environ Chem Eng.* 1 févr 2017;5(1):114-21.

43. Klauck CR, Giacobbo A, Altenhofen CG, Silva LB, Meneguzzi A, Bernardes AM, et al. Toxicity elimination of landfill leachate by hybrid processing of advanced oxidation process and adsorption. *Environ Technol Innov.* 1 nov 2017;8:246-55.
44. Peres EC, Cunha JM, Dortzbacher GF, Pavan FA, Lima ÉC, Foletto EL, et al. Treatment of leachates containing cobalt by adsorption on *Spirulina* sp. and activated charcoal. *J Environ Chem Eng.* 1 févr 2018;6(1):677-85.
45. Foo KY, Lee LK, Hameed BH. Preparation of banana frond activated carbon by microwave induced activation for the removal of boron and total iron from landfill leachate. *Chem Eng J.* 1 mai 2013;223:604-10.
46. Boubekeur A. Traitement du lixiviat par différents types de membranes [Internet] [PhD Thesis]. Thèse, Université Abdelhamid ibn Badis Mostaganem-Algerie; 2010 [cité 13 juin 2024]. Disponible sur: <http://e-biblio.univ-mosta.dz/bitstream/handle/123456789/1590/CD36.pdf?sequence=1>
47. Soumahoro G. Elimination des acides humiques presents dans l'eau par adsorption et /ou photocatalyse. 2019;
48. Ehrig HJ. Treatment of sanitary landfill leachate: biological treatment. *Waste Manag Res.* 1984;2(2):131-52.
49. Gálvez A, Giusti L, Zamorano M, Ramos-Ridao AF. Stability and efficiency of biofilms for landfill leachate treatment. *Bioresour Technol.* 2009;100(20):4895-8.
50. Kargi F, Pamukoglu MY. Aerobic biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. *Enzyme Microb Technol.* 2003;33(5):588-95.
51. Cardenas-Robles A, Martinez E, Rendon-Alcantar I, Frontana C, Gonzalez-Gutierrez L. Development of an activated carbon-packed microbial bioelectrochemical system for azo dye degradation. *Bioresour Technol.* 2013;127:37-43.
52. Reemtsma T, Jekel M. Organic pollutants in the water cycle: properties, occurrence, analysis and environmental relevance of polar compounds [Internet]. John Wiley & Sons; 2006 [cité 29 mai 2024]. Disponible sur: [https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=WElqapDkOEAC&oi=fnd&pg=PR5&dq=Reemtsma+T.,+Jekel+M.,+\(2006\).+Organic+pollutants+in+the+water+cycle:+properties,+occurrence,+analysis+and+environmental+relevance+of+polar+compounds.+John+Wiley+%26+Sons.&ots=oJf0Hbe3Ru&sig=x-6pESoPM\\_nf6AfQcWkJHN4KNjs](https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=WElqapDkOEAC&oi=fnd&pg=PR5&dq=Reemtsma+T.,+Jekel+M.,+(2006).+Organic+pollutants+in+the+water+cycle:+properties,+occurrence,+analysis+and+environmental+relevance+of+polar+compounds.+John+Wiley+%26+Sons.&ots=oJf0Hbe3Ru&sig=x-6pESoPM_nf6AfQcWkJHN4KNjs)
53. Anjaneyulu Y, Sreedhara Chary N, Samuel Suman Raj D. Decolourization of industrial effluents—available methods and emerging technologies—a review. *Rev Environ Sci Biotechnol.* 2005;4:245-73.
54. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol.* 2001;77(3):247-55.
55. Bhatnagar A, Sillanpää M. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption—a review. *Chemosphere.* 2017;166:497-510.
56. Trabelsi S. 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 » [Internet] [phdthesis]. Université Paris-Est; 2011 [cité 26 mars 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00674731>

57. Ai J, Wu X, Wang Y, Zhang D, Zhang H. Treatment of landfill leachate with combined biological and chemical processes: changes in the dissolved organic matter and functional groups. *Environ Technol*. 29 juill 2019;40(17):2225-31.
58. Klauson D, Kivi A, Kattel E, Klein K, Viisimaa M, Bolobajev J, et al. Combined processes for wastewater purification: treatment of a typical landfill leachate with a combination of chemical and biological oxidation processes: Combined processes for landfill leachate treatment. *J Chem Technol Biotechnol*. août 2015;90(8):1527-36.
59. Babaei S, Sabour MR, Moftakhari Anasori Movahed S. Combined landfill leachate treatment methods: an overview. *Environ Sci Pollut Res*. 1 nov 2021;28(42):59594-607.
60. De S, Hazra T, Dutta A. Treatment of landfill leachate by integrated sequence of air stripping, coagulation–flocculation and adsorption. *Environ Dev Sustain*. 2019;21:657-77.
61. De S, Hazra T, Dutta A. Sustainable treatment of municipal landfill leachate by combined association of air stripping, Fenton oxidation, and enhanced coagulation. *Environ Monit Assess*. 2019;191(2):49.
62. Aziz HA, AlGhuri HR, Alazaiza MYD, Noor AFM. Sequential treatment for stabilized landfill leachate by ozonation–adsorption and adsorption–ozonation methods. *Int J Environ Sci Technol*. 2021;18(4):861-70.
63. Tezcan Un U, Filik Iscen C, Oduncu E, Akcal Comoglu B, Ilhan S. Treatment of landfill leachate using integrated continuous electrocoagulation and the anaerobic treatment technique. *Environ Prog Sustain Energy*. sept 2018;37(5):1668-76.
64. Lim CK, Seow TW, Neoh CH, Md Nor MH, Ibrahim Z, Ware I, et al. Treatment of landfill leachate using ASBR combined with zeolite adsorption technology. *3 Biotech*. déc 2016;6(2):195.
65. Nivya TK, Pieus TM. Comparison of Photo ElectroFenton Process (PEF) and combination of PEF Process and Membrane Bioreactor in the treatment of Landfill Leachate. *Procedia Technol*. 2016;24:224-31.
66. BOAD. Etude sur la gestion durable des déchets ménagers et industriels dans les états membres de l'UEMOA en vue de la production d'énergie - Rapport final. 2022.
67. Avougla K, Yampoadéb PG, Agbamaro M. Gestion des déchets solides ménagers dans la ville de Dapaong au Nord Togo. *Espace Géographique Société Marocaine* [Internet]. 2023 [cité 28 mars 2024];1(71). Disponible sur: <https://revues.imist.ma/index.php/EGSM/article/download/39698/20510>
68. Hundjoe K, Koledzi K, Tcha-Thom M, Krou N, Krou B, Sema AIM. Study of the Methanogenic Potential of the Organic Fraction of Household Waste and Similar with and Without Inoculum (Leachate): Case of the AKÉPÉ Technical Landfill Center (TOGO). *Chem Eng Sci*. 6 nov 2023;8:6-14.
69. Roy D, Azaïs A, Benkaraache S, Drogui P, Tyagi RD. Composting leachate: characterization, treatment, and future perspectives. *Rev Environ Sci Biotechnol*. juin 2018;17(2):323-49.

70. Doucet J. Traitement simultané des nitrates et du méthane des sites d'enfouissement à l'aide de bactéries méthanotrophes par biofiltration. 2022.
71. Ramiandrarivo MF. Economie circulaire. 2019;
72. Desvaux P. Économie circulaire acritique et condition post-politique : analyse de la valorisation des déchets en France. Flux. 2017;108(2):36-50.
73. Jellouli T, zahrae Lahbi F. La transition vers l'économie circulaire et la valorisation énergétique des sous-produits de l'olivier dans la région Fès-Meknès. Int J Econ Stud Manag IJESM. 2023;3(2):421-33.
74. Candelier K. Approche multidisciplinaire vers une valorisation des biomasses locales en bioproduits durables : matériaux et énergie [Internet] [thesis]. Université de Lorraine; 2024 [cité 30 juin 2024]. Disponible sur: <https://hal.science/tel-04531724>
75. ADEME. Economie circulaire : notions [Internet]. 2014. Disponible sur: <https://www.centre-val-de-loire.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/fiche-technique-economie-circulaire-oct-2014.pdf>
76. Ngambi JR. Déchets solides ménagers de la ville de Yaoundé (Cameroun) : de la gestion linéaire vers une économie circulaire [Internet] [phdthesis]. Université du Maine; 2015 [cité 26 mars 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01262368>
77. Mesnil M. Soutenir l'émergence de l'économie circulaire dans la division de transition urbaine de l'Agence française de développement: analyse interne et benchmark de deux partenaires de référence. 2022 [cité 28 mars 2024]; Disponible sur: <https://matheo.uliege.be/handle/2268.2/13910>
78. Ntsonde J, Aggeri F. Repenser la RSE dans le contexte d'un pays en voie de développement, le cas de l'économie circulaire au Cameroun. In: RIODD [Internet]. 2017 [cité 28 mars 2024]. Disponible sur: <https://shs.hal.science/halshs-01620352/>
79. Mbiadjeu-Lawou SP, Djellouli Y, Tchindjang M. Les pratiques locales de gestion des déchets solides ménagers en lien fort avec l'économie circulaire de Bangangté». Espace Géographique Société Marocaine [Internet]. 2021 [cité 28 mars 2024];(43-44). Disponible sur: <https://revues.imist.ma/index.php/EGSM/article/download/24586/13025>
80. Dénier M. Etude de la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires et de leurs molécules modèles [Internet] [phdthesis]. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux; 2016 [cité 16 août 2023]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01469148>
81. Ademe. Agence de la transition écologique. 2021 [cité 21 août 2023]. Le traitement des déchets. Disponible sur: <https://expertises.ademe.fr/economie-circulaire/dechets/quoi-parle-t/prevention-gestion-dechets/traitement-dechets>
82. Hatik C. Proposition de scénarios de gestion raisonnée des déchets en vue de leur valorisation énergétique [Internet] [phdthesis]. Université de la Réunion; 2015 [cité 17 août 2023]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01666256>
83. Nawel B. Valorisation des résidus agro-industriels. 2015;
84. Westendorf ML. Food waste as animal feed: an introduction. Food Waste Anim Feed. 2000;3-16.

85. Hefa C, Yanguo Z, Aihong M, Qinghai L. Municipal Solid Waste Fueled Power Generation in China: A Case Study of Waste-to-Energy in Changchun City | Environmental Science & Technology. 2007.
86. Meddah H, Belamri O. Extraction d'huile des déchets Agroalimentaires-caractérisation et application [Internet] [Thesis]. Université Kasdi Merbah Ouargla; 2022 [cité 27 juill 2024]. Disponible sur: <http://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/handle/123456789/32867>
87. Alves B. Fresh avocado production in Mexico from 2013/14 to 2019/20 [Internet]. 2020 [cité 30 juin 2024]. Disponible sur: <https://scholar.google.com/scholar?q=Alves%20B.%20Fresh%20avocado%20production%20in%20Mexico%20from%202013%2F14%20to%202019%2F20.%202020%3B%20Available%20from%3A%20https%3A%2F%2Fwww-statista-com.ezproxy.unilim.fr%2Fstatistics%2F591329%2Fmexico-fresh-avocado-production%2F>
88. Sangare D, Chartier A, Moscossa-Santillan M, Gökalp I, Bostyn S. Kinetic studies of hydrothermal carbonization of avocado stone and analysis of the polycyclic aromatic hydrocarbon contents in the hydrochars produced. Fuel. 15 mai 2022;316:123163.
89. Salgado JM, Danieli F, Regitano-D'Arce MAB, Frias A, Mansi DN. O óleo de abacate (*Persea americana* Mill) como matéria-prima para a indústria alimentícia. Ciênc Tecnol Aliment. 2008;
90. Dariana GRS, Adriana P, Maria IGC, Janet AGU, Jorge ABL. Isolation and Structure Elucidation of Avocado Seed (*Persea americana*) Lipid Derivatives That Inhibit *Clostridium sporogenes* Endospore Germination. J Agric Food Chem. 2013;61(30):7403-11.
91. Kapitanova DA. Plastic packaging solutions: 5 ways to reduce pollution. 2022;338-40.
92. Yurtsever MÇ, Cömertpay A, Iyigundogdu Z, Yurtsever HA. Room temperature biosynthesis of ZnO nanoparticles using avocado seed extract with antimicrobial and anticancer properties. Int J Environ Sci Technol [Internet]. 13 mars 2024 [cité 30 juin 2024]; Disponible sur: <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05528-5>
93. Paipa-Álvarez HO, Alvarado WP, Delgado BM. Biodegradable thermosets polymers as an alternative solution to pollution generated by plastics. J Phys Conf Ser. oct 2020;1672(1):012013.
94. Bentahar Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse [Internet] [phdthesis]. COMUE Université Côte d'Azur (2015 - 2019); Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc); 2016 [cité 3 nov 2023]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01452518>
95. Caillère S, Hénin S, Rautureau M. Minéralogie des argiles Tomes 1 et 2 Paris : Masson. 1982.
96. Boudchicha MR. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de Kaolin-dolomite [Internet] [PhD Thesis]. UB1; 2010 [cité 1 avr 2024]. Disponible sur: <http://dspace.univ-batna.dz/handle/123456789/701>

97. Rotenberg B. Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles [Internet] [PhD Thesis]. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI; 2007 [cité 1 avr 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00181433/>
98. Zen S. Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie [Internet] [PhD Thesis]. 2015 [cité 28 mars 2024]. Disponible sur: <https://dspace.univ-guelma.dz/xmlui/handle/123456789/366>
99. Jozja N. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation « "multi-échelle" » d'une bentonite magnésienne. [France]: Université d'Orléans; 2003.
100. Bourara Hana ZH. Etude de l'adsorption des colorants anioniques de tannerie par des argiles de la région" Est d'algérie". 2012 [cité 1 avr 2024]; Disponible sur: <https://dspace.univ-guelma.dz/jspui/bitstream/123456789/7310/1/Bourara%20061.pdf>
101. Zahaf F. Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants [Internet]. [Algérie]: Mustapha Stambouli de Mascara; 2017 [cité 2 juill 2024]. Disponible sur: [https://www.academia.edu/download/110104439/these\\_doctorat\\_zahaf\\_faiza.pdf](https://www.academia.edu/download/110104439/these_doctorat_zahaf_faiza.pdf)
102. Gueu S. Elimination des acides humiques presents dans les eaux par adsorption et/ou photocatalyse [Internet] [These de doctorat]. Université de Lorraine; 2019 [cité 22 août 2023]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2019LORR0043>
103. Manceau A, Marcus MA, Tamura N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Rev Mineral Geochem*. 2002;49(1):341-428.
104. Temmar A. Synthèse d'un support polypropyle intercalé dans la bentonite. Applications à l'élimination des métaux lourds ( $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ). [Algérie]: Université M'Hammed Bougara-Boumerdès; 2016.
105. White GN, Dixon JB, Weaver RM, Kunkle AC. Sedimentary Structure in Gray Kaolins of Georgia | SpringerLink. 1992;40:555-60.
106. Ayawei N, Ebelegi AN, Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *J Chem*. 2017;2017.
107. Machado FM, Bergmann CP, Fernandes TH, Lima EC, Royer B, Calvete T, et al. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. *J Hazard Mater*. 2011;192(3):1122-31.
108. Koller E. Aide-mémoire de génie chimique-3ème édition. Hachette; 2010.
109. Lagergren SK. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven Vetenskapsakad Handlingar*. 1898;24:1-39.
110. Gherbi N, Meniai AH. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. 2008;
111. Ouakouak A. Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux [Internet] [doctoral]. Université Mohamed Khider - Biskra; 2017 [cité 18 sept 2023]. Disponible sur: <http://thesis.univ-biskra.dz/2898/>
112. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*. 1999;34(5):451-65.

113. Weber WJ, Morris JC. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. J Sanit Eng Div. avr 1963;89(2):31-59.
114. Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. J Colloid Interface Sci. 1974;47(3):755-65.
115. Giles CH, D'Silva AP, Easton IA. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. J Colloid Interface Sci. 1974;47(3):766-78.
116. Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. J Colloid Interface Sci. 1 juin 1974;47(3):755-65.
117. Zeghache H. Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux «charbon actif». 2019;166.
118. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J Am Chem Soc. 1918;40(9):1361-403.
119. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. J Am Chem Soc. 1916;38(11):2221-95.
120. Freundlich H. Über die adsorption in lösungen. Z Für Phys Chem. 1907;57(1):385-470.
121. Khalfaoui A. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane. Sci En Constantine. 2012;
122. Amin MT, Alazba AA, Shafiq M. Adsorptive removal of reactive black 5 from wastewater using bentonite clay: isotherms, kinetics and thermodynamics. Sustainability. 2015;7(11):15302-18.
123. Yadav D, Kapur M, Kumar P, Mondal MK. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. Process Saf Environ Prot. 2015;94:402-9.
124. Abidi N. Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants [Internet] [phdthesis]. Université de Strasbourg ; Université de Carthage (Tunisie); 2015 [cité 3 nov 2023]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01222041>
125. Singh S. High rate anaerobic treatment of LCFA-containing wastewater at low temperature [Internet] [These de doctorat]. Paris Est; 2019 [cité 22 août 2023]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2019PESC2042>
126. Yang RT. Gas separation by adsorption processes [Internet]. Vol. 1. World Scientific; 1997 [cité 2 nov 2023]. Disponible sur: <https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=zs02DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=Yang,+R.T.,+1999.+Gas+separation+by+adsorption+processes,+Repr.+ed,+Series+on+chemical+engineering.+Imperial+College+Press,+London.&ots=z-T6TBcHXY&sig=ZotFv1RxKyQsQwNUZQkMeYeDkes>
127. Ruthven DM, Farooq S, Knaebel KS. Pressure swing adsorption [Internet]. John Wiley & Sons; 1996 [cité 2 nov 2023]. Disponible sur: <https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=4uG8EAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR11&dq=>

- Ruthven, D.M., Farooq, S., Knaebel, K.S., 1994. Pressure swing adsorption. VC H, New York &ots=gJN\_\_rx\_ZB&sig=WZON\_MWJq3a2n0NQCWen93yvEXg
128. Tzanis L. Réactivité de silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamates vis-à-vis de Co(II) et Ni(II) : vers une nouvelle méthode de diagnostic de l'exposition aux métaux lourds lors du recueil des urines [Internet] [These de doctorat]. Nancy 1; 2008 [cité 2 nov 2023]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2008NAN10098>
  129. Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon. 2004;42(1):83-94.
  130. Bouaziz J, Elleuch B, El Garbi R. Synthèse et caractérisation de gels de silice obtenus à partir du sable tunisien. J Soc Chim Tun. 1993;6:411-9.
  131. Sadovnik N. Elimination du formaldéhyde par adsorbants recyclables de type MOFs [Internet] [phdthesis]. Normandie Université; 2021 [cité 2 nov 2023]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-03934589>
  132. W John Thomas Fe, Crittenden B. Adsorption technology and design [Internet]. Butterworth-Heinemann; 1998 [cité 2 nov 2023]. Disponible sur: [https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=tXOqBBn8msC&oi=fnd&pg=PA7&dq=Thomas,+W.J.,+Crittenden,+B.D.,+1998.+Adsorption+technology+and+design.+Butterworth-Heinemann,+Oxford.&ots=gai\\_1SfYK0&sig=AqVn\\_xEhA2mDxEhYpiaUY2O\\_tk0](https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=tXOqBBn8msC&oi=fnd&pg=PA7&dq=Thomas,+W.J.,+Crittenden,+B.D.,+1998.+Adsorption+technology+and+design.+Butterworth-Heinemann,+Oxford.&ots=gai_1SfYK0&sig=AqVn_xEhA2mDxEhYpiaUY2O_tk0)
  133. Sahu JN, Acharya J, Meikap BC. Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology. Bioresour Technol. 2010;101(6):1974-82.
  134. Abioye AM, Ani FN. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. Renew Sustain Energy Rev. 2015;52:1282-93.
  135. Aworn A, Thiravetyan P, Nakbanpote W. Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro-and mesopores. J Anal Appl Pyrolysis. 2008;82(2):279-85.
  136. Ayral C. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. [Toulouse]: Université de Toulouse; 2009.
  137. Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. Colloids Surf Physicochem Eng Asp. 2004;241(1-3):15-25.
  138. Nkwaju YR. Préparation des Charbons Actifs Antibactériens par la Méthode de carbonisation hydrothermale et son Application à l'élimination de Escherichia Coli et l'adsorption de l'atrazine dans les eaux polluées. [Cameroun]: Université de Yaoundé I; 2018.
  139. Slasli MA. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale [Internet] [PhD Thesis]. Université de Neuchâtel; 2002 [cité 7 janv 2024]. Disponible sur: <https://doc.rero.ch/record/2593>
  140. Ortega DR. Etude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : application au traitement des biogaz [Internet] [phdthesis]. Université de Nantes; 2009 [cité 2 août 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00462034>

141. Couderc G. Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux [Internet] [PhD Thesis]. Université de Neuchâtel; 2002 [cité 7 janv 2024]. Disponible sur: <https://doc.rero.ch/record/2585>
142. Laurette S. Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O-et Nglycosylation Application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides [PhD Thesis]. Thèse de doctorat; 2004.
143. Meljac L. Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées [Internet] [phdthesis]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne; 2004 [cité 30 juill 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00009984>
144. Daoud M. Elimination des colorants en milieu aqueux par adsorption sur charbon actif à base de noyaux jujube sauvage. application aux effluents du textile [Mémoire]. Faculté de Chimie; 2012.
145. Jagtoyen M, Thwaites M, Stencel J, McEnaney B, Derbyshire F. Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation. Carbon. 1992;30(7):1089-96.
146. Balogoun CK, Bawa ML, Osseni S, Aina M. Preparation of chemically activated carbons with phosphoric acid based on coconut shell. Int J Biol Chem Sci. 2015;9(1):563-80.
147. Chatir EM, El Hadrami A, Ojala S, Brahmi R. Production of activated carbon with tunable porosity and surface chemistry via chemical activation of hydrochar with phosphoric acid under oxidizing atmosphere. Surf Interfaces. 1 juin 2022;30:101849.
148. Daoud M, Benturki O. Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile. Rev Energ Renouvelables. 2014;14:155-62.
149. Piotr N, Robert P, Helena W. Sorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation. Catalys today [Internet]. 2010 [cité 30 juill 2024]; Disponible sur: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109006610?casa\\_token=dLzdiPcn6WMAAAAA:RonJg0ME-OT20fwKqzj-LVCAnFk3lgdlpEsLb2Wf-kylEoFxa\\_1wVUpDxlfOWaEKekHLI69Y71M](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109006610?casa_token=dLzdiPcn6WMAAAAA:RonJg0ME-OT20fwKqzj-LVCAnFk3lgdlpEsLb2Wf-kylEoFxa_1wVUpDxlfOWaEKekHLI69Y71M)
150. Amina AA, Badie SG, Nady AF. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Batch and column studies. Dyes Pigments. 2008;(76):282-9.
151. Cuerda-Correa EM, Díaz-Díez MA, Macías-García A, Gañán-Gómez J. Preparation of activated carbons previously treated with sulfuric acid: A study of their adsorption capacity in solution. Appl Surf Sci. 30 juin 2006;252(17):6042-5.
152. Amibo TA, Surafel MB, Bayu AB, Kabeta WF. Optimization and Modeling of Cr (VI) Removal from Tannery Wastewater onto Activated Carbon Prepared from Coffee Husk and Sulfuric Acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) as Activating Agent by Using Central Composite Design (CCD). Journal of Environmental and Public Health. 2023;14.
153. Belkharchouche D, Meniai AH. Elaboration d'un biosorbant à base de la gousse de fève en vue de l'élimination des produits pharmaceutiques (Métoprolol) [Internet] [Thesis]. Université Constantine 3 Salah Bounider, Faculté de génie des procédés; 2023 [cité 30 juill 2024]. Disponible sur: <http://localhost:8080/xmlui/handle/123456789/5549>

154. Narges B, Jalal A. Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide. *Chem Eng Res Des.* 1 août 2009;87(8):1059-64.
155. Okman I, Karagöz S, Tay T, Erdem M. Activated Carbons From Grape Seeds By Chemical Activation With Potassium Carbonate And Potassium Hydroxide. *Appl Surf Sci.* 28 févr 2014;293:138-42.
156. Benamraoui F. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture [PhD Thesis]. 2018.
157. Boonamnuayvitaya V, Sae-ung S, Tanthapanichakoon W. Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Sep Purif Technol.* 15 mars 2005;42(2):159-68.
158. Liou TH. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chem Eng J.* 1 avr 2010;158(2):129-42.
159. Atheba P, Gbassi GK, Dongui B, Bamba D, Yolou FS, Trokourey A. Études de la porosité, de la surface spécifique et des fonctions de surface de charbons actifs préparés après carbonisation artisanale des coques de noix de coco. *Technol Lab.* 2014;8(34).
160. Najib MYA mahbashi a, Shamsul RMK, Jagaba AH, Upaka R, Haithm SH, Al-Dhawi BNS, et al. Optimization and characterization of paddy stalks-based activated carbon by physical activation: Box-Behnken design approach. *Nano-Struct Nano-Objects.* 1 mai 2024;38:101155.
161. Ömer Ş, Cafer S. Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> in two-step pretreatment. *Bioresour Technol.* 1 mai 2013;136:163-8.
162. Reddy KSK, Al Shoaibi A, Srinivasakannan C. Activated Carbon from Date Palm Seed: Process Optimization Using Response Surface Methodology. *Waste Biomass Valorization.* juin 2012;3(2):149-56.
163. Chen R, Li L, Liu Z, Lu M, Wang C, Li H, et al. Preparation and characterization of activated carbons from tobacco stem by chemical activation. *J Air Waste Manag Assoc.* 3 juin 2017;67(6):713-24.
164. Olivares-Marin M, Fernánde-González C, Macías-García A, Gómez-Serrano V. Porous Structure of Activated Carbon Prepared from Cherry Stones by Chemical Activation with Phosphoric Acid. *Energy Fuels.* 2007;(21):2942-9.
165. Guilloso R. Élimination des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires urbaines par adsorption sur charbon actif : compréhension des processus et implications opérationnelles [Internet] [phdthesis]. Université Paris-Est; 2019 [cité 18 oct 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-03474290>
166. Kafack FT. Etude des performances des charbons actifs préparés à partir de biomasses tropicales pour l'élimination du chrome et diuron en milieu aqueux. *Mém Master 2iE Burkina Faso.* 2012;

167. Bouziane N. Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Algérie: Université Mentouri de Constantine; 2007 p. 205.
168. Yates M, Martín-Luengo MA, Argomaniz LV, Velasco SN. Design of activated carbon–clay composites for effluent decontamination. *Microporous Mesoporous Mater.* mai 2012;154:87-92.
169. Huawen H, Muhammad KR, Tuoyu Z, Rong X, Ondřej M, Xiangkai L. A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *J Hazard Mater.* 5 mai 2019;369:780-96.
170. Han H, Rafiq MK, Zhou T, Xu R, Mašek O, Li X. A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *J Hazard Mater.* 5 mai 2019;369:780-96.
171. Ince M, Ince OK. An Overview of Adsorption Technique for Heavy Metal Removal from Water/Wastewater: A Critical Review. *Int J Pure Appl Sci.* 28 déc 2017;3(2):10-9.
172. Lewoyehu M. Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater. *J Anal Appl Pyrolysis.* 1 oct 2021;159:105279.
173. Srivastava A, Gupta B, Majumder A, Gupta AK, Nimbhorkar SK. A comprehensive review on the synthesis, performance, modifications, and regeneration of activated carbon for the adsorptive removal of various water pollutants. *J Environ Chem Eng.* 1 oct 2021;9(5):106177.
174. Sultana M, Rownok MH, Sabrin M, Rahaman MH, Alam SMN. A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Clean Eng Technol.* 1 févr 2022;6:100382.
175. Ugwu EI, Agunwamba JC. A review on the applicability of activated carbon derived from plant biomass in adsorption of chromium, copper, and zinc from industrial wastewater. *Environ Monit Assess.* 17 mars 2020;192(4):240.
176. Wong S, Ngadi N, Inuwa IM, Hassan O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. *J Clean Prod.* 20 févr 2018;175:361-75.
177. Foo KY, Hameed BH. The environmental applications of activated carbon/zeolite composite materials. *Adv Colloid Interface Sci.* 17 févr 2011;162(1):22-8.
178. Kouloughli F, Lekadir A. Etude comparative entre deux procédés de granulation par voie humide: Granulation dans le mélangeur-Granulateur et en lit d'air fluidisé et leurs influence sur la dissolution [Internet]. Algérie: UMMTO; 2014 [cité 3 août 2024] p. 71. Disponible sur: <https://www.ummt0.dz/dspace/bitstream/handle/ummt0/2390/Kouloughli,%20Fatma.pdf?sequence=1>
179. Zhao L. Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate [Internet] [PhD Thesis]. Université de Limoges; 2016 [cité 2 avr 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01508515/>

180. Bouillon-Camara ALB. Extrapolation du procédé de granulation humide en mélangeur haute vitesse [Internet] [PhD Thesis]. Institut National Polytechnique de Lorraine; 2005 [cité 3 août 2024]. Disponible sur: <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748884>
181. Dupe S, Isaure F, Marchand M, Pagnoux C, Bechade E, Tessier-Doyen N, et al. Formulation et mise en forme d'un réactif pour rétablir l'état chimique et écologique des eaux. Limoges, France: ENSIL-Université de Limoges; 2023 p. 35.
182. Latour M, Pallier V, Feuillade G, Aimable A. Développement d'un matériau composite (carbonate de calcium et charbon actif) destiné aux traitements des eaux. Limoges, France: IRCER, E2Lim - Université de Limoges; 2023 p. 31.
183. Boudiaf Y. Etude de l'influence des paramètres physicochimiques du liquide de mouillage sur le procédé de granulation par voie humide [Internet]. [Nancy 1]: Henri Poincare; 2009 [cité 3 août 2024]. Disponible sur: [http://docnum.univ-lorraine.fr/public/SCDPHA\\_T\\_2009\\_BOUDIAF\\_YOUCCEF.pdf](http://docnum.univ-lorraine.fr/public/SCDPHA_T_2009_BOUDIAF_YOUCCEF.pdf)
184. Chekname B. Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériau inerte : application à la mobilité et à l'adsorption dynamique [Internet] [PhD Thesis]. Université Saad DAHLAB., Blida; 2010 [cité 3 août 2024]. Disponible sur: [https://www.cder.dz/vlib/cder\\_ft/cder\\_ft\\_00111.pdf](https://www.cder.dz/vlib/cder_ft/cder_ft_00111.pdf)
185. Puganeshwary P, Nurul AZA, Mohd SY, Salem SAA. Activated Carbon-Limestone-Alginate Beads for the Simultaneous Removal of Color and Turbidity of Kerian River | International Journal of Integrated Engineering. Int J Integr Eng. 2019;11(2):032-9.
186. Gupta VK, Nayak A, Agarwal S. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: current status and their future prospects. Environ Eng Res. 2015;20(1):1-18.
187. Halouane F. Elaboration et fonctionnalisation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène réduit et de nanoparticules d'oxyde de fer- Application à l'environnement [Internet]. Université Mouloud Mammeri; 2018 [cité 2 avr 2024]. Disponible sur: <https://dspace.ummtto.dz/handle/ummtto/1828>
188. Rawat S, Maiti A. Facile preparation of iron oxyhydroxide–biopolymer (Chitosan/Alginate) beads and their comparative insights into arsenic removal. Sep Purif Technol. 1 oct 2021;272:118983.
189. Najeh M, Paula O, Manuel R, Achraf G, Mario D. Biopolymer composite from cellulose nanocrystals of almond (*Prunus dulcis*) shell as effective adsorbents for Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions. J Environ Chem Eng. 1 avr 2021;9(2):105139.
190. Tiantian L, Zhen W, Zinrui W, Guihua Y, Yu L. Adsorption-photocatalysis performance of polyaniline/dicarboxyl acid cellulose@graphene oxide for dye removal. Int J Biol Macromol. 1 juill 2021;182:492-501.
191. Quesada HB, de Araújo TP, Vareschini DT, de Barros MASD, Gomes RG, Bergamasco R. Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants. Int J Biol Macromol. 1 déc 2020;164:2535-49.
192. Shahin H, Hakimey S, Mahboobeh N, Mohammad reza P. A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium. Chem Eng J. 15 juin 2012;193-194:276-82.

193. Nasrullah A, Bhat AH, Naeem A, Isa MH, Danish M. High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue. *Int J Biol Macromol.* 1 févr 2018;107:1792-9.
194. Pawar RR, Lalhmunsiam, Kim M, Kim JG, Hong SM, Sawant SY, et al. Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads. *Appl Clay Sci.* sept 2018;162:339-50.
195. Kaiser AR, Islam MdA, Animesh P, Sampad G, Kyaw T, Nasruddin, et al. Experimental investigation of the specific heat capacity of parent materials and composite adsorbents for adsorption heat pumps - *ScienceDirect. Appl Therm Eng.* 2020;(164):114431.
196. Ruifeng L, Jinghong M, Jiandong T, Xiongwei D. Effects of preparation parameters on the textural features of a granular zeolite/activated carbon composite material synthesized from elutrilite and pitch - *ScienceDirect. Microporous Mesoporous Mater.* 2010;(132):458-63.
197. Diagboya PN, Dikio ED. Scavenging of aqueous toxic organic and inorganic cations using novel facile magneto-carbon black-clay composite adsorbent. *J Clean Prod.* 10 avr 2018;180:71-80.
198. Arif M, Liu G, Zia Ur Rehman M, Yousaf B, Ahmed R, Mian MM, et al. Carbon dioxide activated biochar-clay mineral composite efficiently removes ciprofloxacin from contaminated water - Reveals an incubation study. *J Clean Prod.* janv 2022;332:130079.
199. Kunwar B, Mondal S, Saini VK, Bahukhandi KD, Kumar A. Utilization of barks of *Araucaria columnaris*: Preparation of activated carbon/clay composite beads and adsorptive treatment of phenolic wastewater. *Ind Crops Prod.* juill 2023;197:116534.
200. Ullah N, Ali Z, Ullah S, Khan AS, Adalat B, Nasrullah A, et al. Synthesis of activated carbon-surfactant modified montmorillonite clay-alginate composite membrane for methylene blue adsorption. *Chemosphere.* déc 2022;309:136623.
201. Chun FM, Yern CC, Farina M, Noor AAO, Nguyen DH, Che RCH. Adsorption of Dyes Using Poly(vinyl alcohol) (PVA) and PVA-Based Polymer Composite Adsorbents: A Review. *J Polym Environ.* 2020;(20):775-93.
202. Ghemati Dj, Aliouche Dj. Dye Adsorption Behavior of Polyvinyl Alcohol/Glutaraldehyde/ $\beta$ -Cyclodextrin Polymer Membranes. *J Appl Spectrosc.* 1 mai 2014;81(2):257-63.
203. Rashidzadeh A, Olad A. Novel polyaniline/poly (vinyl alcohol)/clinoptilolite nanocomposite: dye removal, kinetic, and isotherm studies. *Desalination Water Treat.* 2013;51(37-39):7057-66.
204. Yang X, Li Y, Du Q, Wang X, Hu S, Chen L, et al. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Polyvinyl Alcohol/Graphene Oxide Composites. 2016 [cité 21 août 2024]; Disponible sur: <https://www.ingentaconnect.com/contentone/asp/jnn/2016/00000016/00000002/art00098>
205. Boursier B. Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. *Tech Ing Agroaliment* [Internet]. 2005 [cité 21 août 2024];3(F4690). Disponible sur: <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimiebio-agroth2/agroalimentaire-ti700/amidons-natifs-et-amidons-modifies-alimentairesf4690/amidons-modifiesphysiquement-f4690niv10004.html>

206. Nacitas J. Composition du fruit à pain récolté sur un territoire contrasté : Structure, propriétés et aptitudes technologiques de son amidon [Internet] [thesis]. Antilles-Guyane; 2012 [cité 21 août 2024]. Disponible sur: <https://theses.fr/2012AGUY0517>
207. Thiebleson LM. Élaboration et caractérisation de matériaux issus de ressources locales recyclées ou biosourcées [Internet] [PhD Thesis]. Université de Rennes; Université Félix Houphouët-Boigny (Abidjan, Côte d'Ivoire); 2018 [cité 21 août 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-02309637/>
208. Lafargue D. Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques. Nantes; 2007.
209. Tran Le AD. Etude des transferts hygrothermiques dans le beton de chanvre et leur application au bâtiment. Reims Champagne-Ardenne; 2010.
210. Albouze S, Anglade A, De-Weyer A, Fajal M, Billota M, Buttard T, et al. Développement d'un matériau composite (carbonate de calcium et charbon actif) pour le traitement des eaux locales. Université de Limoges, ENSIL-ENSCI; 2024 p. 25.
211. André-Abrant A, Taverdet JL, Jay J. Microencapsulation par évaporation de solvant. Eur Polym J. 2001;37(5):955-63.
212. Khaldia MS, Hanane MD. Synthèse et caractérisations des microsphères à matrice d'Ethyle cellulose, Triacétate de cellulose et libération de principe actif. République Algérienne Démocratique et Populaire: Université Ibn Khaldoun – TIARET; 2016 p. 107.
213. Belorio M, Marcondes G, Gómez M. Influence of psyllium versus xanthan gum in starch properties. Food Hydrocoll. 1 août 2020;105:105843.
214. Singh B. Psyllium as therapeutic and drug delivery agent. Int J Pharm. 4 avr 2007;334(1):1-14.
215. Xu W, Zhang W, Zhang T, Jiang B, Mu W. I-arabinose isomerases: Characteristics, modification, and application. Trends Food Sci Technol. 1 août 2018;78:25-33.
216. Barthe M. Etude de l'hétérogénéité métabolique chez la bactérie Escherichia coli lors de sa croissance en mélange glucose/xylose [Internet] [phdthesis]. INSA de Toulouse; 2021 [cité 22 août 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-03625250>
217. Khaliq R, Tita O, Antofie MM, Sava C. Industrial application of psyllium: an overview. Acta Univ Cibiniensis Tech Ser. 2015;67(1):210-4.
218. Py J. Modélisation et développement d'un système d'analyse en ligne des transuraniens par spectrométrie de fluorescence X raies L [Internet] [These de doctorat]. Besançon; 2014 [cité 19 avr 2024]. Disponible sur: <https://theses.fr/2014BESA2047>
219. Belkbir Z. valorisation des déchets agro-alimentaires, cas des grignons d'olive. Mém Magister Univ M'Hamed Bougara Boumerdes. 2007;
220. Diatta MT. Matières premières argileuses du Sénégal: caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion [Internet] [PhD Thesis]. Université de Limoges; Université Assane Seck (Ziguinchor, Sénégal); 2016 [cité 3 avr 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01364772/>
221. Halimi N, Drik T, Belmabedi A. Elimination de fer par adsorption sur charbon actif préparé à base de noyaux des dattes [PhD Thesis]. Université Kasdi-Merbah Ouargla; 2020.

222. Zamouche M, Bencheikh Lehocine M. Etude et caractérisation de certains matériaux comme adsorbants [Internet] [Thesis]. Université Constantine 3 Salah Boubnider, Faculté de génie des procédés pharmaceutiques; 2016 [cité 30 juill 2024]. Disponible sur: <http://localhost:8080/xmlui/handle/123456789/1874>
223. Boehm HP, Scholz W. Investigations on graphite oxide, Comparison of the preparation methods for graphite oxide. *Justus Liebigs Ann Chem.* 1966;691(1):1-8.
224. Abdelbaki R. Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge de nylosan et bleu de méthylène. 2010.
225. Lopez-Ramon MV, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon.* 1999;37(8):1215-21.
226. Namane A, Mekarzia A, Benrachedi K, Belhaneche-Bensemra N, Hellal A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *J Hazard Mater.* 17 mars 2005;119(1):189-94.
227. Avom J, Ketcha JM, Djam DB, Abega IN, Germain P. Adsorption de l'iode par des charbons actifs de rafles de régimes de palmes. *Environ Ingénierie Dév* [Internet]. 2002 [cité 19 avr 2024]; Disponible sur: <https://eid.episciences.org/8072/pdf>
228. Bestani B, Benderdouche N, Benstaali B, Belhakem M, Addou A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresour Technol.* 2008;99(17):8441-4.
229. Kouadio DL, Diarra M, Tra BTD, Akesse DP, Soro BD, Aboua KN, et al. Adsorption of textile dye Yellow 11 on activated carbon from peanut shell. *Int J Innov Appl Stud.* 2019;26(4):1280-92.
230. Mamane OS, Zanguina A, Daou I, Natatou I. Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de *Balanites Eagyptiaca* et de *Zizyphus Mauritiana*/Preparation and characterization of activated carbons based on *Balanites Eagyptiaca* and *Zizyphus Mauritiana* shell cores. *J Société Ouest-Afr Chim.* 2016;41:59.
231. Nko'o AMC, Avom J, Mpon R. Evaluation of the properties of activated carbon from Moabi residue (*Baillonella toxisperma* Pierre) by adsorption of iodine in aqueous solution. *Water Sci Rev.* 16 mars 2016;29(1):51-60.
232. Gautier M. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. [Internet] [phdthesis]. Université d'Orléans; 2008 [cité 2 juill 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00329770>
233. Zhang Z, O'Hara IM, Kent GA, Doherty WO. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. *Ind Crops Prod.* 2013;42:41-9.
234. Qlihaa A, Dhimni S, Melrhaka F, Hajjaji N, Srhiri A. Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay]. 2016;
235. Ofomaja AE. Sorptive removal of Methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre: Effect of fibre dose. *Biochem Eng J.* 2008;40(1):8-18.
236. Moussaoui K, Laksaci H. Modification de la structure chimique d'un matériau adsorbant au moyen de l'oxydation par l'acide nitrique. Application à l'adsorption en solution arques

- [Internet] [PhD Thesis]. universite Ahmed Draia-ADRAR; 2021 [cité 1 août 2024]. Disponible sur: <https://dspace.univ-adrar.edu.dz/jspui/handle/123456789/6170>
237. Schaefer S. Effets du dopage d'adsorbants nanoporeux par des métaux ou des semi-métaux nanodispersés sur leurs performances en stockage d'hydrogène par sorption [Internet] [PhD Thesis]. Université de Lorraine; 2016 [cité 1 août 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01470511/>
  238. Ghayaza M. Réactivité argiles-polluants métalliques: simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets [Internet] [PhD Thesis]. Université d'Orléans; 2012 [cité 3 avr 2024]. Disponible sur: <https://hal.science/tel-00716445/>
  239. Jinyan L. Comparative study on activated carbons. 2005 p. 28.
  240. Benlalla A, Elmoussaouiti M, Dahhou M, Assafi M. Utilization of water treatment plant sludge in structural ceramics bricks. *Appl Clay Sci.* 1 déc 2015;118:171-7.
  241. Benzekri Benallou M. Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé. [Algérie]: Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem; 2018.
  242. Morteau B. Développement d'un système de traitement des eaux de ruissellement routier par marais épurateur adapté et lit filtrant réactif. [Québec, Canada]: Université Laval; 2014.
  243. Achak M, Ouazzani N, Mandi L. Traitement des margines d'une huilerie moderne par infiltration-percolation sur un filtre à sable. *Rev Sci Eau.* 2009;22(3):421-33.
  244. Saïd ET. Suivi et étude du phénomène de colmatage dans le procédé d'infiltration-percolation et adsorption d'un colorant synthétique sur différents types de sables [Internet]. [Agadir]: Ibn Zohr; 2015 [cité 2 août 2024]. Disponible sur: <https://toubkal.imist.ma/handle/123456789/10814>
  245. Baup S. Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle: Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption. [Internet] [PhD Thesis]. Université de Poitiers; Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers-ESIP; 2000 [cité 7 janv 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00983252/>
  246. Asma B. Possibilité de rétention des nitrates par adsorption sur charbon préparé à partir des noyaux de dattes sur solutions synthétiques [Internet]. Algérie: Université Mohamed khider –Biskra; 2022 [cité 2 août 2024] p. 92. Disponible sur: [http://archives.univ-biskra.dz/bitstream/123456789/21711/1/Boukhalfi\\_Asma.pdf](http://archives.univ-biskra.dz/bitstream/123456789/21711/1/Boukhalfi_Asma.pdf)
  247. Ruiti M, Ben Thayer B. Valorisation des matériaux carbonés dans l'élimination du fer des eaux souterraines : Application à l'élimination des ions  $Fe^{2+}$  par le charbon de bois du pin d'Alep. 1 janv 2017;
  248. Manuel C, Soledad MQ, Gassan H, Alberto JML, Sebastian S. Furfural removal from liquid effluents by adsorption onto commercial activated carbon in a batch heterogeneous reactor. *Ecol Eng.* 1 juill 2014;68:241-50.
  249. Lezehari M, Baudu M, Bouras O, Basly JP. Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads. *J Colloid Interface Sci.* 2012;379(1):101-6.

250. Soro DB, N'Guettia KR, Diarra M, Aboua KN, Meite L, N'Zue YJV, et al. Adsorption of a basic dye on a fixed bed column of clay beads. *Int J Innov Appl Stud*. 2023;41(1):79-87.
251. Benzekri Benallou M. Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé [Internet]. [République Algérienne Démocratique et Populaire]: Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem; 2018 [cité 2 août 2024]. Disponible sur: <http://e-biblio.univ-mosta.dz/bitstream/handle/123456789/13280/these%20BENZEKRI%2007%2010%20%202018.pdf?sequence=1>
252. Cheknane B. Contribution à l'étude de l'adsorption de colorants basiques d'effluents industriels sur une argile pontée granulée [Internet]. Limoges; 2011 [cité 2 août 2024]. Disponible sur: [https://scholar.google.fr/scholar?hl=fr&as\\_sdt=0%2C5&q=Contribution+%C3%A0+l%E2%80%99%C3%A9tude+de+l%E2%80%99adsorption+de+colorants+basiques+d%E2%80%99effluents+industriels+sur+une+argile+pont%C3%A9e+granul%C3%A9e.+Th%C3%A8se.+Limoges.&btnG=](https://scholar.google.fr/scholar?hl=fr&as_sdt=0%2C5&q=Contribution+%C3%A0+l%E2%80%99%C3%A9tude+de+l%E2%80%99adsorption+de+colorants+basiques+d%E2%80%99effluents+industriels+sur+une+argile+pont%C3%A9e+granul%C3%A9e.+Th%C3%A8se.+Limoges.&btnG=)
253. NF EN ISO 18134-3. Biocombustibles solides - Dosage de la teneur en humidité [Internet]. 2023 [cité 9 avr 2024]. Disponible sur: <https://viewerbdc.afnor.org/pdf/viewer/Pou7ahl55DE1?proxy=true>
254. NF XP CEN/TS 15148. biocombustibles solides - Méthode pour la détermination de la teneur en matières volatiles [Internet]. 2006 [cité 9 avr 2024]. Disponible sur: <https://viewerbdc.afnor.org/pdf/viewer/Pou7ahl55DE1?proxy=true>
255. NF XP CEN/TS 14775. Biocombustibles solides-Méthode de détermination de la teneur en cendre [Internet]. 2005 [cité 9 avr 2024]. Disponible sur: <https://viewerbdc.afnor.org/pdf/viewer/MeJyAOsdL801?proxy=true>
256. ASTM D4607-14. Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon1. 2021.
257. Elabed A, Saoiabi A. Thermal reactivity and kinetic degradation of argan wood: Application to the production of activated carbon by chemical activation with phosphoric acid [Thesis]. [Maroc]: Mohammed V - Agdal; 2007.
258. Gueye M, Blin J, Brunschwig C. Study of the synthesis of activated carbons from local biomasses by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. 6th scientific day of 2iE; 2011.
259. Hmi Gheidene S, Tighezi K. Traitement des eaux par l'utilisation des gousses de la plante Moringa Oléifera. Algérie: Université d'Adrar; 2017 p. 103.
260. Girgis BS, El-Hendawy ANA. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous Mesoporous Mater*. 1 avr 2002;52(2):105-17.
261. Laine J, Calafat A, Labady M. Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid. *Carbon*. 1 janv 1989;27(2):191-5.
262. Berthe C. Étude de la matière organique contenue dans des lixiviats issus de différentes filières de traitement des déchets ménagers et assimilés. Limoges Fr. 2006;
263. ISO 15705. Qualité de l'eau - Détermination de l'indice de demande chimique en oxygène (ST-DCO) - Méthode à petite échelle en tube fermé [Internet]. 2002 [cité 23 avr 2024].

Disponible sur: <https://cobaz-afnor-org.ezproxy.unilim.fr/notice/norme/iso-157052002/XS109242?rechercheID=22965679&searchIndex=1&activeTab=all>

264. Bouras O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation [Internet] [These de doctorat]. Limoges; 2003 [cité 8 mai 2023]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2003LIMO0001>
265. Estevinho BN, Ratola N, Alves A, Santos L. Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues [Internet]. 2006 [cité 8 mai 2023]. Disponible sur: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0304389406003438?token=3DB3D11F401F5528FDFFE978926ED7DDF432C0FE51AEB2EF7A07F773B1A061B53829F88A110BA89304B5627624EE2490&originRegion=eu-west-1&originCreation=20230508140432>
266. Melouki A, M'Sila UMB, Debih H. Interactions de la Bentonite et la Kaolinite avec la matière organique issue de la rivière Suwannee (USA). 2022;
267. Berez A. Dépollution par l'argile naturelle d'effluents teinturiers: étude expérimentale et modélisation du processus d'adsorption / désorption en réacteur fermé et colonne de percolation. 2015;184.
268. Kertiou, Zeghdi. Adsorption du phénol en milieux aqueux sur une argile Ain Touta. 2020;
269. Koriko M, Zounon D, Degbe A, Tchegueni S, Diheenane Bafai D, Fiatty K, et al. Caractérisation physico-chimique de l'argile d'Aklakou utilisé dans la poterie en vue de son application dans la formulation des agrégats légers. Int J Adv Res. 30 sept 2021;9(09):706-12.
270. Rima K, Abdelhamid L. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia [PhD Thesis]. 2013.
271. Tadjer A. Adsorption du phénol sur la bentonite naturelle [PhD Thesis]. 2014.
272. Makhoukhi B. Modification de bentonite par divers sels organiques-applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles [Internet]. Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïd. Faculté des Science; 2008 [cité 31 août 2024]. Disponible sur: <https://www.ccdz.cerist.dz/admin/notice.php?id=123374>
273. Sadki H. Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution). 2014;6.
274. Aarfane A, Salhi A, Krati ME, Tahiri S, Monkade M, Lhadi EK, et al. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). 2014;
275. Mbaye G. Synthesis and studies of activated carbons for the treatment of wastewater from a tannery. 2iE Burkina Faso; 2009.
276. Maazou SDB, Hima HI, Alma MMM, Adamou Z, Natatou I. Elimination of the chromium by the elaborate activated coal and characterized from the c-ockle of the core of Balanites aegyptiaca. Int J Biol Chem Sci. 2017;11(6):3050-65.
277. Gueye M, Blin J, Brunschwig C. Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Journ Sci 2iE. 2011;

278. Petrov N, Budinova T, Razvigorova M, Parra J, Galiatsatou P. Biomass and Bioenergy, 32: 1303-1310. 2008 [cité 17 avr 2023]. Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents. Disponible sur: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S096195340800086X?token=4DCE51D89F31623A12106B0CF053CCE6C54860DF66449B7F11A698F218F6C382641C3018ABEF7E0CBAF0EF2128426FEC&originRegion=eu-west-1&originCreation=20230416224421>
279. Azzouz L, Belaloui D, Bouchemal N. Valorization of the cones of the Pine *Pinus Pinea* L., by the synthesis of activated carbon, characterization study. *Rev Agrobiol.* 2022;12(1):3000-8.
280. Zohra B. Activation of jujube kernels to obtain activated carbon [Thesis]. [Algeria]: University Abdelhamid Ibn Badis Mostaganeme; 2018.
281. Imane S. Influence of the activation temperature on the adsorption yield of activated carbon on methylene blue. Algeria: University Mohamed Khider of Biskra; 2020 p. 70.
282. Tchakala I, Bawa LM, Djaneye-Boundjou G, Doni KS, Nambo P. Optimization of the process for preparing Activated Carbons by chemical means ( $H_3PO_4$ ) from Shea cake and cotton cake. *Int J Biol Chem Sci.* 2012;6(1):461-78.
283. Sánchez F, Agudín F, San Miguel Alfaro G. Granular activated carbons from avocado seeds. 2017;
284. Reffas A, Bencheikh EM, Duclaux L. Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. 2010;
285. Zaabal M. Study of the adsorption properties of porous materials based on linocellulose and carbon derivatives [Memory of master]. [Algeria]: University of Houari Boumediene; 2012.
286. Teixeira RA. Composite of methyl polysiloxane and avocado biochar as adsorbent for removal of ciprofloxacin from waters. *Environ Sci Pollut Res.* 2022;18.
287. Trachi M, Bourfis N, Benamara S, Gougam H. Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère. *Biotechnol Agron Soc Env.* 2014;11.
288. Rodrigues LA, da Silva MLC, Alvarez-Mendes M, dos Reis CA, Thim GP. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. *Chem Eng J.* 2011;174(1):49-57.
289. Sanou Y, Ségbéaya KN, Paré S, Baba G, Bonzi-Coulibaly LY. Experimental study of the elimination of calcium from wastewater by mesoporous activated carbons. *J West Afr Soc Chem.* 2019;47:52-60.
290. Hazourli S, Ziati M, Hazourli A, Cherifi M. Valorization of a natural lignocellulosic residue into activated carbon - example of date stones. *Renew Energy Rev ICRES.* 2007;7:187-92.
291. Tchakala I. Contribution à l'étude de la préparation des charbons actifs à partir des résidus carbonés des industries de transformation agroalimentaires (cas des tourteaux de karité et des tourteaux de coton): caractérisation et applications en traitement des eaux. Lomé; 2013.

292. Piluso P. Développement de nouvelles formulations à base de polymères fonctionnels pour la mise au point de papiers techniques à propriétés spécifiques [Internet] [PhD Thesis]. Université de Lyon; 2018 [cité 16 sept 2024]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-04213610/>
293. Zerrouki B, Djellikh S. Synthèse et caractérisation d'un matériau composite PTMB/ZnO [Internet] [PhD Thesis]. université ibn khaldoun-tiaret; 2019 [cité 16 sept 2024]. Disponible sur: <http://dspace.univ-tiaret.dz/handle/123456789/5208>
294. Kaga TT, Segbeaya KN, Pallier V, Feuillade G. Synthesis and Characterization of Activated Carbons from Avocado Kernel; Application to Phenol Removal. *Am J Mater Sci Eng* [Internet]. 2024 [cité 9 avr 2024]; Disponible sur: <https://unilim.hal.science/hal-04497180/>
295. Trachi M, Bourfis N, Benamara S, Gougam H. Preparation and characterization of an activated carbon from bitter almond shell (*Prunus amygdalus*). *Biotechnol Agron Soc Environ*. 2014;18(4):492-502.
296. Banat FA, Al-Bashir B, Al-Asheh S, Hayajneh O. Adsorption of phenol by bentonite. *Environ Pollut*. 1 mars 2000;107(3):391-8.
297. El Gaidoumi A, Benabdallah AC, Lahrichi A, Kherbeche A. Adsorption du phénol en milieu aqueux par une pyrophyllite marocaine brute et traitée (Adsorption of phenol in aqueous medium by a raw and treated moroccan pyrophyllite). *J Mater Env Sci*. 2015;6:2247-59.
298. Shahin A, Chinenye AI. Adsorptive removal of phenol and aniline by modified bentonite: adsorption isotherm and kinetics study | SpringerLink [Internet]. 2018 [cité 24 avr 2023]. Disponible sur: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13201-018-0826-3>
299. Djebbar M, Djafri F, Boucekara M, Djafri A. Adsorption of phenol on natural clay. *Appl Water Sci*. 1 juin 2012;2(2):77-86.
300. Bohli T, Fiol Santaló N, Villaescusa GI, Ouederni A. Adsorption on activated carbon from olive stones: kinetics and equilibrium of phenol removal from aqueous solution. *J Chem Eng Process Technol*. 2013;4(6):5.
301. Tchuifon DR, Anagho SG, Njanja E, Ghogomu JN, Ndifor-Angwafor NG, Kamgaing T. Equilibrium and kinetic modelling of methyl orange adsorption from aqueous solution using rice husk and egussi peeling. *Int J Chem Sci*. 2014;12(3):741-61.
302. Aboua KN, Soro DB, Diarra M, Bibi K, N'Guettia KR, Traoré KS. Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux: influence de la concentration de l'agent chimique d'activation. *Afr Sci*. 2018;14(6):322-31.
303. Joseph O. Study of the potential for using Haitian agricultural residues for the biosorption treatment of polluted effluents [PhD Thesis]. [France]: INSA Lyon; 2009.
304. Kessoum M, Caqueret V, Chedeville O, Cagnon B, Bostyn S, Porte C. Study of the kinetics and thermodynamics of adsorption of phenolic compounds in monosolutes and in mixtures on activated carbon. 2014;
305. Kaleta J. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption. *Can J Civ Eng*. 2006;33(5):546-51.

306. Kassahun D, Khalid S, Shimeles AK. Kinetic and thermodynamic study of phenol removal from water using activated carbon synthesized from Avocado kernel seed. *Int Lett Nat Sci.* 2016;54:42-57.
307. Naib N. Study of the phenol adsorption process on activated carbon based on olive pomace modeling by experimental plans [PhD Thesis]. [Algeria]: M'hamed Bougara; 2007.
308. Özkaya B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *J Hazard Mater.* 2006;129(1):158-63.
309. Arrizabalaga P. Etude des lixiviats de décharges: Approche écotoxicologique. *Rapp Comm Int Prot Eaux Léman Contre Pollut Camp.* 1997;1996:203-25.
310. Amarouche A, Sadi N. Caractérisation et traitement des lixiviats issu de centre d'enfouissement technique de la ville de Bouira [PhD Thesis]. université akli mohand-eoulhadj bouira; 2015.
311. Bennama T, Younsi A, Derriche Z, Debab EA. Caractérisation et traitement physico-chimique des lixiviats de la décharge publique d'El-Kerma (Algérie) par adsorption en discontinu sur de la sciure de bois naturelle et activée chimiquement. *Water Qual Res J.* 1 févr 2010;45(1):81-90.
312. Sillet AA, Royer S, Coque Y, Bourgois J, Thomas O. Les lixiviats de décharges d'ordures ménagères: Genèse, composition et traitements. *Environ Ingénierie Dév.* 1 janv 2001;N°22-2ème Trimestre 2001:8116.
313. Xu J, Wu S, Liu M, Wang F, Liu C, Wu C, et al. The adsorption mechanism of sludge-based biochar toward highly concentrated organic membrane concentrates from landfill leachate. *Environ Sci Pollut Res.* 2023;30(18):54149-59.
314. Ab Ghani Z, Yusoff MS, Alazaiza MYD, Akinbile CO, Binti Abd Manan TS. Landfill leachate treatment by activated carbon (AC) from banana pseudo-stem, iron oxide nanocomposite (IOAC), and iron oxide nanoparticles (IONPs). *J Environ Chem Eng.* juin 2023;11(3):110132.
315. Laishram V, Kumar PA. Treatment of landfill leachate by H3PO4 impregnated *Parkia speciosa* (Petai) pods activated carbon: characterization, kinetics, thermodynamics and isotherms studies. *Carbon Lett.* 2023;33(1):245-60.
316. Detho A, Memon AA, Memon AH, Almohana AI, Daud Z, Rosli MA. Sorption Kinetics, Isotherm Studies and Mechanism of Removal of Organic and Inorganic by Adsorption onto Renewable Biomineral. *Water Air Soil Pollut.* 2023;234(1).
317. Foo KY. Potential of natural clay derived functionalized adsorbent for the effective remediation of sanitary landfill leachate. *Desalination Water Treat.* 2020;175:164-73.
318. El Mrabet I, Bellouk H, Bencheqroun Z, Nawdali M, Zaitan H. Treatment of stabilized landfill leachate using coupled fenton-like and adsorption process onto moroccan bentonite clay. *Desalination Water Treat.* 2021;240:43-54.
319. Zeng F, Li Y, Chen S, Zhao X, Hu H, Liao L. Preparation of activated clay-stalk based activated carbon and its adsorption of COD in landfill leachate. *Chin J Environ Eng.* 2017;11(9):5188-94.

320. Fayoud N, Younssi SA, Tahiri S, Albizane A. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). 2015;12.
321. Thomas HC. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. J Am Chem Soc. oct 1944;66(10):1664-6.
322. Yoon YH, Nelson JH. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. Am Ind Hyg Assoc J. août 1984;45(8):509-16.
323. Saadi Z, Saadi R, Fazaeli R. Fixed-bed adsorption dynamics of Pb (II) adsorption from aqueous solution using nanostructured  $\gamma$ -alumina. J Nanostructure Chem. déc 2013;3(1):48.

### **Communication affichée**

**Taba To'ora Kaga**, Kwamivi Nyonuwasro Segbeaya, Virginie Pallier, Geneviève Feuillade : « *Etude de l'abattement des charges organiques et minérales des eaux chargées de type lixiviat par adsorption sur un composite argile – charbon actif* ».

Poster présenté à la 1<sup>ère</sup> journée scientifique « Juniors » du Réseau Régional Recherche « Naïades », 3 Juillet 2024 à Périgueux, France.

### **Communications orales**

**[1] Taba To'ora Kaga**, Kwamivi Nyonuwasro Segbeaya, Virginie Pallier, Geneviève Feuillade : « *Caractérisation physico-chimique de quelques argiles du Togo pour le développement d'un adsorbant composite argile-charbon actif et essais de réduction du taux de phénol* ».

V<sup>ème</sup> Colloque Scientifique International de l'Université de Kara, en collaboration avec l'Université de Parakou, du 11 au 15 Septembre 2023 à Kara, Togo.

**[2] Taba To'ora Kaga**, Kwamivi Nyonuwasro Segbeaya, Virginie Pallier, Geneviève Feuillade : « *Préparation et caractérisation des charbons actifs à partir du noyau d'avocat en vue de l'élaboration d'un composite pour le traitement des eaux usées à fortes charges* ».

XIX<sup>ème</sup> Journées Scientifiques Internationales de Lomé, du 17 au 21 Octobre 2022 à Lomé, Togo.

**[3] Taba To'ora Kaga**, Kwamivi Nyonuwasro Segbeaya, Virginie Pallier, Geneviève Feuillade : « *Etude de l'abattement des charges organiques et minérales des eaux chargées de type lixiviat par adsorption sur un composite argile – charbon actif* ».

XXII<sup>èmes</sup> Journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM du 08 au 12 Août 2022 à Ouagadougou, Burkina-Faso.

### **Article publié**

**Taba To'ora Kaga**, Kwamivi Nyonuwasro Segbeaya, Virginie Pallier, and Genevieve Feuillade, "Synthesis and Characterization of Activated Carbons from Avocado kernel; Application to Phenol Removal." *American Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 12, n°1 (2024): 1-12. doi: 10.12691/ajmse-12-1-1.

# Synthesis and Characterization of Activated Carbons from Avocado Kernel; Application to Phenol Removal

Taba To'ora Kaga<sup>1,2,3,\*</sup>, Kwamivi Nyonuwsro Segbeaya<sup>1,2</sup>, Virginie Pallier<sup>3</sup>, Geneviève Feuillade<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Waste Treatment and Recovery Management, Faculty of Sciences, University of Lomé, Togo

<sup>2</sup>Organic Chemistry and Environmental Science Laboratory, University of Kara, Togo

<sup>3</sup>Water and Environment Limoges, ENSIL-ENSCI, University of Limoges, France

\*Corresponding author: [pascalkaga@gmail.com](mailto:pascalkaga@gmail.com)

Received December 01, 2023; Revised January 02, 2024; Accepted January 09, 2024

**Abstract** Water pollution is characterized by the presence of a wide variety of substances found in significant quantities in this environmental compartment, which requires the installation of high-performance treatments. Among the multiple techniques of treatment, one can mention the adsorption on activated carbons which enable the retention of organic molecules. This led to the development of high-cost granular activated carbons to specifically reduce some micro-pollutants or macro-molecules. This work aims at designing a low-cost activated carbon adsorbent material by giving it properties to adsorb a broad spectrum of the pollutant load of effluents rich in organic molecules such as landfill leachate. The first phase of this study involved the synthesis of activated carbon from avocado core with optimization of manufacturing conditions, followed by physical and chemical characterization. Activated carbon with the highest iodine index value (1506 mg.g<sup>-1</sup>) and the highest specific surface area (862 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) was obtained. FTIR results confirms the presence of carboxylic functional groups, lactones and phenols. Phenol removal tests were carried out in batch mode to evaluate the adsorbent performance. Results showed that equilibrium was reached during a contact time of 60 min for an adsorption capacity of 48 mg.g<sup>-1</sup>. The study of adsorption kinetics revealed the adequacy of the pseudo-second order kinetic model. These results show that avocado kernels would be good adsorbent for organic compounds in solution.

**Keywords:** avocado kernels, adsorption, activated carbon, leachate

**Cite This Article:** Taba To'ora Kaga, Kwamivi Nyonuwsro Segbeaya, Virginie Pallier, and Geneviève Feuillade, "Synthesis and Characterization of Activated Carbons from Avocado Kernel; Application to Phenol Removal." *American Journal of Materials Science and Engineering*, vol. 12, no. 1 (2024): 1-12. doi: 10.12691/ajmse-12-1-1.

## 1. Introduction

Pollutants are constantly being discharged into the environment, generating a lot of organic and mineral residues. Over the past few years, research which has focused on previously neglected wastes, have shown that they can have added value through the production of second-generation materials. This approach has aroused interest in the development of new recovery processes, particularly those used for the production of adsorbents, which have experienced real boom [1]. Activated carbon is a material known for its high adsorption capacity and is one of the most commonly used materials in many liquid or gas phase applications, for its interesting structural properties (porosity, specific surface area, etc.). It is currently widely used in the industrial, healthcare and pharmaceutical sector [2], as well as for water treatment. The structural properties and efficiency of activated carbon are highly related on the raw materials in their manufacture. However, it should be noticed that this efficiency is relative to the use for which it is intended,

and consequently determines the choice of basic or raw materials [3]. The manufacturing of activated carbon, the expected performances in related to various uses go necessarily through the identification and choice of raw materials. They are mainly derived from carbon-containing materials of plant origin, such as cocoa pod shells [4] coconut shells, date pits [5], tea waste [6] wheat and rice [7], eucalyptus [8], animal waste (animal bones, blood and hair) or minerals waste (coal, coke, peat). The manufacturing process can be carried out by both physical and chemical activation. In general, the activation reaction is a process that uses an oxidizing agent at high temperature to produce a highly porous product. The physical activation follows two phases. The first phase, known as carbonization, is generally carried out at relatively moderate temperatures (400 to 500°C). The aim is to remove organic compounds and form a carbon. The material then undergoes extensive activation by treatment with steam, carbon dioxide or a mixture of these gases at 800°C [9,10]. The second phase leads to the opening of pores and the production of a very large specific surface area (between 500 and 3000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), whereas the original carbonisate generally has only a low specific surface area

(from 50 to 250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) [11].

In chemical activation, raw carbonaceous materials such as sawdust, peat, molasses and vegetable waste are mixed with chemicals such as sulfuric acid, calcium chloride, zinc chloride, phosphoric acid, potassium hydroxide, etc. After carbonization (400 to 500°C), the carbon is separated from the inorganic activating substance by dissolving the latter in a suitable washing. Zinc chloride [12-14] and phosphoric acid [15-17] are the activating agents most commonly used.

A number of parameters can be used to characterize activated carbon and determine conditions of use. These include pore volume and pore size, specific surface area, grain size, hardness, density, iodine number, ash content [3]. The main characteristics of activated carbons from different materials are compared in Table 1.

**Table 1. main characteristics of activated carbons depending on source material (Carbochem, 2004)**

| Properties                    | Coal AC  | Wood AC    | Coconut AC | Lignite AC |
|-------------------------------|----------|------------|------------|------------|
| Micro pores (number)          | rich     | poor       | rich       | medium     |
| Macro pores (number)          | medium   | rich       | poor       | rich       |
| Hardness                      | rich     | poor       | rich       | poor       |
| Density (g.cm <sup>-3</sup> ) | 0.48     | 0.35       | 0.48       | 0.4 g      |
| Iodine index                  | 1000     | 1000       | 1100       | 600        |
| Ash content                   | 10%      | 5%         | 5%         | 20%        |
| Manufacturing method          | physical | chemical   | physical   | physical   |
| Regeneration                  | Good     | impossible | Good       | bad        |

Recently, studies have focused on the conversion of agricultural and forestry biomass into value-added products, in particular adsorbents for the mitigation of environmental pollutants. For example, research has revealed the effectiveness of avocado kernel based activated carbon in the adsorption of phenolic compounds [12], cadmium ion [18], ammonium [19], methylene blue [20].

As part of our research into the valorization of Togolese biomass, we have turned our attention to avocado kernels for the production of activated carbon by chemical activation with orthophosphoric acid, with a view to manufacturing a new material composite for the treatment of waters with a high organic and mineral load. The choice was made not to produce an expensive material whose manufacturing process requires high-temperature pyrolysis, but to limit activation to the use of a chemical agent and a temperature rise around 500°C.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Raw Material, Origin and Uses

The avocado is the fruit of the avocado tree (*Persea americana*) of which the seed, commonly called the stone, is used for a variety of purposes, not only to renew plantations, but for its health and cosmetic benefits. Despite these applications, these avocado kernel end up in the Togolese environment as urban waste. Hence the advantage of recycling them, giving them another added value. The kernels were collected from fruit sellers in the

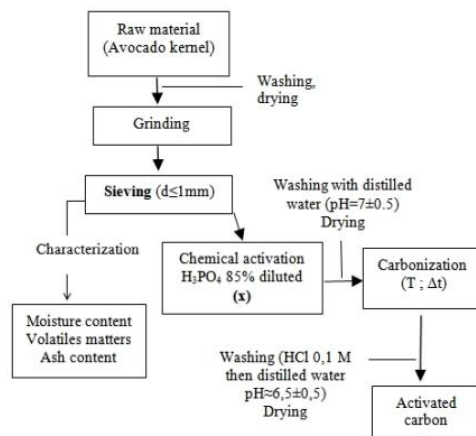
town of Atakpame in the Plateaux region where they are abundant. In fact, these sellers would constitute the main intermediaries in the acquisition and recovery of avocado kernels.

Parameters such as moisture content, volatile matter and ash content complying with the AFNOR XP CEN/TS 14774-3, XP CEN/TS 15148, and AFNOR XP CEN/TS 14775 standards, have been determined in order to have immediate knowledge of the raw material.

Part of the entire proceedings, not an independent document. Please do not revise any of the current designations.

### 2.2. Preparation of Activated Carbons

Avocado kernels were washed with distilled water and then oven-dried at 110°C for 24 hours. They were then crushed in a blender and sieved until the fraction smaller than 1 mm was obtained; the retained grains are impregnated in a mass of orthophosphoric acid at 85% in aqueous solution, at an impregnation ratio of 2, for a period of 24 hours and pyrolysis was carried out in a nitrogen atmosphere. Figure 1 shows the various stages in the activated carbon preparation process.



**Figure 1.** Schematic diagram of the activated carbon preparation process

In order to select the best activated carbon to meet the needs of this study, three parameters were studied during the synthesis process: carbonization temperature (T), carbonization time (Δt) and activating agent concentration (x). The eleven (11) activated carbons manufactured were coded according to the AC<sub>T</sub>-Δt-x model where AC designates activated carbon, T represents the carbonization temperature, Δt is the carbonization duration and x is the activating agent concentration. The different carbons obtained according to the preparation conditions are shown in Table 2.

The choice of experimental conditions is justified by literature data, according to which several authors have shown that the advantage of chemical activation is low pyrolysis temperatures and lower energy cost. Good-quality activated carbons with a very large porous structure, high specific surface areas and a broad spectrum

of adsorbed molecules were prepared from plant biomasses using orthophosphoric acid as the chemical activating agent [21-23] which was also the choice made in this study.

**Table 2. Activation and carbonization conditions**

| Coded                   | T (°C) | Δt (h) | x (%) |
|-------------------------|--------|--------|-------|
| AC <sub>300</sub> -2-50 | 300    | 2      | 50    |
| AC <sub>350</sub> -2-50 | 350    | 2      | 50    |
| AC <sub>400</sub> -1-50 | 400    | 1      | 50    |
| AC <sub>400</sub> -2-20 | 400    | 2      | 20    |
| AC <sub>400</sub> -2-35 | 400    | 2      | 35    |
| AC <sub>400</sub> -2-50 | 400    | 2      | 50    |
| AC <sub>400</sub> -2-65 | 400    | 2      | 65    |
| AC <sub>400</sub> -3-50 | 400    | 3      | 50    |
| AC <sub>450</sub> -4-50 | 400    | 4      | 50    |
| AC <sub>450</sub> -2-50 | 450    | 2      | 50    |
| AC <sub>500</sub> -2-50 | 500    | 2      | 50    |

### 2.3. Iodine Index of Activated Carbons

The iodine index was tested on all the prepared carbons in order to evaluate the influence of the preparation conditions of the activated carbons on this performance indicator and to identify optimal synthesis conditions. The purpose of the iodine index value test is to evaluate the porosity of an activated carbon; it's a precise and easy-to-implement test that approximates the specific surface area and provides information on the micro porosity of the carbons. This indicator was obtained using the AWWA B 600-78 standard method [16,24,25].

In addition, activated carbons preparation mass yields were calculated in order to assess the influence of mass loss on carbons performance.

### 2.4. Characterization of Activated Carbons

**Table 3. Operating conditions for activated carbons characterization**

| Technical                          | Equipment                                                                                                                                             | Operating conditions                                                                                                     |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IR spectroscopy                    | Nicolet iS5 FTIR, spectrum produced with 64 scans cumulative over the range from 4000 to 400 cm <sup>-1</sup> with a resolution of 4 cm <sup>-1</sup> | Formation of circular pellet 1 mm in diameter by compressed mixture under 7 atm of powders 150 mg KBr + 0.4 mg of sample |
| X-ray diffraction                  | Brüker D8 ADVANCE ECO, CuKα, λ= 1.5406 Å, 10 0 ≤ 2θ ≤ 1000, step 0.010; acquisition time 1h16mn                                                       | Deposition of powders on a sample holder and tamped surface with a glass slide so that it is flat and uniform            |
| MEB                                | MEB/EDS Hitachi TM3000                                                                                                                                | Sample fixed to the surface of a black carbon pellet then placed on the sample holder                                    |
| Specific surfaces S <sub>BET</sub> | ASAP 2020 "micromeritics 2020"                                                                                                                        | Degassing 90°C for 1 hour then 350°C for 10 hours under vacuum                                                           |

The authors use a number of parameters to characterize activated carbons. The pH at zero charge point (pH<sub>PCN</sub>) determined by the Lopez-Ramon method [26], provides information on the pH of the aqueous solution in which the solid exists under zero electrical potential. Infrared spectrometry was used for qualitative determination of

acidic or basic surface groups, while Boehm's method [27] was used for the quantitative determination. Chemical composition was determined by CHNS/O elemental analysis and activated carbons surfaces were observed by scanning electron microscopy (SEM). Finally, the crystalline phases are identified using X-ray diffraction. The specific surface area, which provides information on the total surface area per unit mass of adsorbent accessible to the molecules [28] was determined by the BET method. Equipment and operating conditions are summarized in Table 3 for some techniques.

### 2.5. Adsorption Capacity of Activated Carbon

In order to access the adsorption capacity of the activated carbon with the best performance indices, phenol adsorption was tested. In fact, due to its simple dosage, several authors [29-32] have been interested in this molecule to find out more about its adsorption capacities; the data in the literature therefore enable us to compare the effectiveness of the carbons synthesized in this study. Phenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O, molar mass of 94 g.mol<sup>-1</sup>) and its derivatives are among the European Union's priority pollutants and the United States Environmental Protection Agency [33].

Adsorption was followed until equilibrium time. The activated carbon/phenol solution mixture is stirred at defined time intervals in the range varying from 0 to 80 min. The tests were carried out in batch of 50 ml (20 mg of activated carbon for 2 mg of phenol in 50 ml of distilled water). The residual concentrations C<sub>i</sub>, were determined on the filtrates by UV spectrophotometry at the wavelength λ<sub>max</sub> = 270 nm and adsorbed quantity (mg.g<sup>-1</sup>) is calculated using equation (1). Organic product concentration is given by Beer Lambert's law, from a calibration curve.

$$q_t = \frac{v(C_0 - C_i)}{m} \quad (1)$$

C<sub>0</sub> and C<sub>i</sub> are respectively the initial and residual concentrations (mg.l<sup>-1</sup>) of phenol; v the volume (l) of the solution; m the mass of the adsorbent (g).

To study the adsorption kinetics of phenol on carbon, pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion models were applied.

#### • Pseudo-first order kinetics

This kinetic model was proposed by Lagergren [34] and assumes that the adsorption at right time t is proportional to the difference between the quantity adsorbed at equilibrium and the quantity adsorbed at time t.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2)$$

q<sub>e</sub> and q<sub>t</sub> are the quantities (mg.g<sup>-1</sup>) of adsorbate adsorbed at equilibrium and at time t respectively and K<sub>1</sub> (ml.min<sup>-1</sup>) is the adsorption rate constant.

After integration, equation (2) becomes:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (3)$$

#### • Pseudo-second order kinetics

This model assumes rapid adsorption of the solute at high-energy sites and relatively slow adsorption at low-energy sites.

The pseudo-second order kinetic model is expressed according to equation (4).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

$q_e$  and  $q_t$  are the quantities ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) of adsorbate adsorbed at equilibrium and at time  $t$  respectively and  $K_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) is the adsorption rate constant.

Integrating equation (4), we obtain equation (5):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

- Intra-particle diffusion

The intra-particle diffusion model or Weber and Morris model assumes that the diffusion process is the only limiting step controlling adsorption.

$$q_t = K_d \cdot t^{0.5} + C \quad (6)$$

$K_3$  is the intra-particle diffusion rate constant ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$ ) and  $C$  a constant (Boundary layer thickness).

For the adsorption capacity of activated carbon, the Langmuir and Freundlich models were applied.

- Langmuir model

The solid is assumed to have a limited adsorption capacity  $Q_{\max}$  linked to a limited number of adsorption sites (monomolecular layer).

The adsorption isotherms on activated carbon are described according to the Langmuir model corresponding to the equation (7).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot c_e}{1 + K_L \cdot c_e} \quad (7)[35]$$

$q_e$  is the quantity ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) of phenol adsorbed at equilibrium;  $c_e$  is the equilibrium concentration ( $\text{mg.l}^{-1}$ );  $q_m$ : the monolayer adsorption capacity ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $K_L$  Langmuir's constant ( $\text{l.mg}^{-1}$ ) related to the free energy of adsorption.

The linear Langmuir transform used is the relation.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot c_e + \frac{1}{K_L q_m} \quad (8)$$

- Freundlich model

This theory describes a multilayer adsorption of the adsorbate on the adsorbent surface. This isotherm is represented by the equation (9).

$$q_e = K_F \cdot c_e^{1/n} \quad (9)[36]$$

$q_e$  is the quantity ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) of phenol adsorbed by one gram of adsorbent;  $c_e$  is the equilibrium concentration ( $\text{mg.l}^{-1}$ );  $K_F$  et  $1/n$  are the Freundlich for adsorption capacity constants ( $\text{l/g}$ ) and adsorption affinity respectively.

The logarithmic form gives the linear equation (10).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (10)$$

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Moisture, Volatile Matter and Ash Content of Non-Activated Avocado Kernel

With a low moisture content ( $5.3 \pm 1.2\%$ ), the avocado kernel used could have a high calorific value. The low ash content ( $3.5 \pm 1.6\%$ ) implies that the biomass consists essentially of organic matter, i.e. the element carbon. The high volatile matter content ( $96.5 \pm 1.6\%$ ) offers the advantages of high calorific value and a large number of functional groups [37] for the production of activated carbons. These results suggest that the avocado kernel is a good precursor for activated carbon production.

#### 3.2. Influence of Synthesis Conditions on Activated Carbons Performance

Mass yield values decrease with increasing furnace residence time and carbonization temperature (Table 4). This is a classic thermochemical phenomenon in thermochemistry; an increase in heat or in the duration of its exposure, more of the macromolecules making up the biomass are lost. A lower yield implies an increase in the porous network due to the significant elimination of the organic part of the coal. Generally speaking, the mass yield of synthesis is inversely proportional to the loss of volatile matter.

Table 4. Mass yields and iodine value of activated carbons

| Activated carbon        | Synthesis yield (%) | Iodine value ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) |
|-------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| AC <sub>300</sub> -2-50 | 45.4                | 710.7                               |
| AC <sub>350</sub> -2-50 | 40.8                | 930.6                               |
| AC <sub>400</sub> -1-50 | 35.8                | 676.8                               |
| AC <sub>400</sub> -2-20 | 39.4                | 812.2                               |
| AC <sub>400</sub> -2-35 | 41.3                | 1049.1                              |
| AC <sub>400</sub> -2-50 | 35                  | 1167.5                              |
| AC <sub>400</sub> -2-65 | 40.6                | 1302.9                              |
| AC <sub>400</sub> -3-50 | 31.6                | 1150.6                              |
| AC <sub>400</sub> -4-50 | 30.6                | 1184.5                              |
| AC <sub>450</sub> -2-50 | 33.4                | 1235.2                              |
| AC <sub>500</sub> -2-50 | 28.2                | 1286                                |

The activated carbons prepared had iodine values ranging from  $680 \pm 74 \text{ mg.g}^{-1}$  to  $1300 \pm 74 \text{ mg.g}^{-1}$ . Seven (7) of the prepared activated carbons are of good quality because according to the SILEX INTERNATIONAL technical description on the quality criterion of an activated carbon, the iodine index must be higher than  $950 \text{ mg.g}^{-1}$  [25]. Comparing these values with those in the literature (Table 5), we deduce that the mass yield and the iodine value are strongly related to the biomass and activating agent.

Principal component analysis was used to study the effects of different experimental factors (carbonization temperature, furnace residence time and activating agent concentration) on the quantity and quality (synthesis mass yield and iodine value) of the activated carbons obtained. The results in Tables 6 and 7 (after varimax rotation) shows that the mass yield, the iodine value and the

carbonization temperature are strongly correlated to the factors F1 and D1; similarly, acid concentration is strongly correlated with the factors F2 and D2.

Carbonization temperature, activating agent concentration, mass yield and iodine number are strongly correlated. Increasing temperature and concentration are proportional to the iodine value. A negative effect on mass yield was observed. This is because increasing the concentration of activating agent can modify the structural characteristics and surface functional groups of the adsorbent material. On the other hand, weak correlations are observed with carbonization time. Similar correlations are found in the literature [14,23,40].

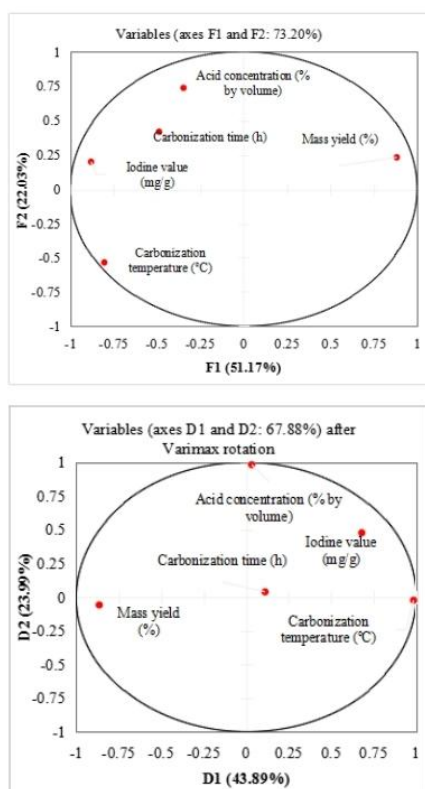


Figure 2. Correlation circles between variables and factors

Table 5. Comparisons with other activated carbons

| Biomass           | Activating agent               | Yield (%)     | Iodine value (mg.g <sup>-1</sup> ) | Reference  |
|-------------------|--------------------------------|---------------|------------------------------------|------------|
| Coconut shell     | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 30 - 41       | 432 - 870                          | [22]       |
| Peanut shell      | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 24<br>31 - 71 | 955<br>271 - 880                   | [24] [23]  |
| Olive shell       | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | -             | 1720                               | [38]       |
| Pignon Pine Cones | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 70            | 466                                | [17]       |
| Jujube pits       | NaOH<br>KOH                    | -             | 409<br>745                         | [39]       |
| Avocado kernels   | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 28 - 45       | 677 - 1303                         | This study |

Table 6. Correlations between variables and factors

|                                  | F1      | F2      | F3      | F4      | F5      |
|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Carbonization temperature (°C)   | -0.8036 | -0.5363 | -0.2257 | 0.0647  | 0.1069  |
| Carbonization time (h)           | -0.4878 | 0.4188  | 0.7632  | -0.0233 | 0.0600  |
| Acid concentration (% by volume) | -0.3468 | 0.7376  | -0.5503 | -0.1769 | 0.0382  |
| Mass yield (%)                   | 0.8830  | 0.2329  | -0.0801 | 0.3922  | 0.0766  |
| Iodine value (mg/g)              | -0.8801 | 0.2005  | -0.0804 | 0.4170  | -0.0690 |

Table 7. Correlations between variables and factors after Varimax rotation

|                                  | D1      | D2      | D3      |
|----------------------------------|---------|---------|---------|
| Carbonization temperature (°C)   | 0.9853  | -0.0234 | -0.1142 |
| Carbonization time (h)           | 0.1109  | 0.0390  | 0.9910  |
| Acid concentration (% by volume) | 0.0327  | 0.9828  | 0.0162  |
| Mass yield (%)                   | -0.8646 | -0.0582 | -0.2989 |
| Iodine value (mg/g)              | 0.6804  | 0.4775  | 0.3611  |

### 3.3. Adsorption Capacity of Activated Carbons

Activated carbon with the highest specific surface area AC<sub>500</sub>-2-65 was used to test phenol adsorption capacity.

#### 3.3.1. Adsorption Kinetics

Figure 3 shows the evolution of the removal rate and the residual phenol concentration (C<sub>e</sub>) of the solution as a function of time. Rapid adsorption is observed for the first 20 minutes, followed by slow adsorption before reaching equilibrium. The rapid adsorption observed at the start of contact could be explained by the presence of a large number of available sites on the adsorbent. But it could also be linked to the physicochemical characteristics of the material and especially to the nature of the material's porosity [41].

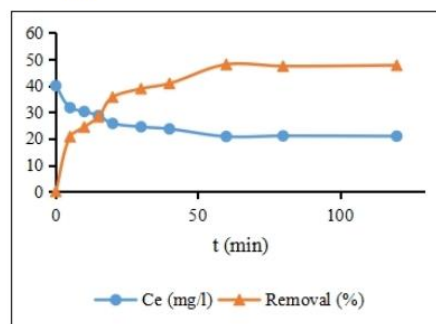


Figure 3. Influence of contact time on phenol adsorption

At the level of the slow phase that follows and leads to equilibrium, it would reflect the gradual occupation of adsorption sites on the charcoal making them less and less available. This leads to diffusion towards less accessible sites, slowing the rate of adsorption before equilibrium is reached [42]. Thus, equilibrium is reached after 60 min for an adsorption capacity of 48 mg.g<sup>-1</sup>. These results corroborate with the work of [30] on olive kernel-based carbons with an

adsorption capacity of  $20 \text{ mg.g}^{-1}$ , [43] on commercial activated carbon for an adsorption capacity of  $70 \text{ mg.g}^{-1}$ . In contrast, Kaleta (2006) obtained equilibrium at 30 min for a capacity of  $61 \text{ mg.g}^{-1}$ . [31] synthesized an avocado kernel-based carbon for phenol adsorption and achieved an equilibrium time of 100 min with over 98% removal.

Graphical representations of the pseudo-first order, pseudo-second order and intra-particle diffusion equations are given in Figures 4a, 4b and 4c respectively.

The various parameters of the graphical representations of the pseudo-first order, pseudo-second order and intra-particle diffusion equations are summarized in Table 8.

Table 8. Phenol adsorption kinetic parameters

| Pseudo-first order               |                                 |       | Pseudo-second order              |                                                 |       | Intraparticle diffusion                           |      |       |
|----------------------------------|---------------------------------|-------|----------------------------------|-------------------------------------------------|-------|---------------------------------------------------|------|-------|
| $q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ | $k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | $R^2$ | $q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ | $k_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$ | $R^2$ | $K_d \text{ (mg.g}^{-1}\text{min}^{-0.5}\text{)}$ | C    | $R^2$ |
| 10.1                             | 0.053                           | 0.99  | 54.64                            | 0.0016                                          | 0.99  | 5.05                                              | 9.77 | 0.96  |

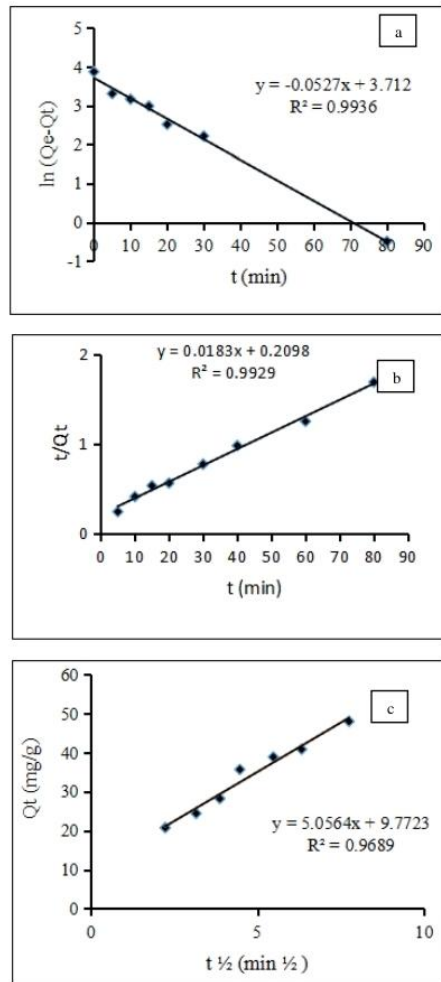


Figure 4. Kinetics of phenol adsorption

### 3.3.2. Study of Adsorption Isotherms

According to Giles' classification, the isotherm is type L (Langmuir class) in sub group 3 without the saturation plateau [47]. This form isotherm indicates that the adsorbent material would be essentially micro porous and that the adsorption of these compounds takes place via a monolayer chemisorption process at equivalent adsorption sites.

Figures 6a and 6b shows the isotherms applied to the Langmuir (6a) and Freundlich (6b) models for phenol adsorption.

The adsorption isotherm is perfectly described by the Langmuir model. Phenol adsorption is of the chemisorption type, with the formation of a molecular monolayer. The adsorption is located on sites of the equal energy, with no interactions between the adsorbed molecules. Similar results have been obtained by some authors on adsorbent supports from activated carbon from avocado pits [31], olive pomace [32], commercial activated carbons [43,48].

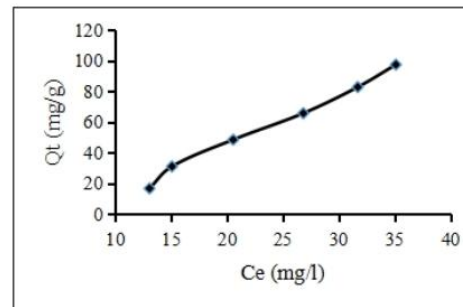


Figure 5. Phenol adsorption isotherm

Table 9. Parameters associated with the isotherms of the Langmuir and Freundlich models

|       | Langmuir                         |                                  |       | Freundlich                       |       |       |
|-------|----------------------------------|----------------------------------|-------|----------------------------------|-------|-------|
|       | $Q_m \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ | $K_L \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ | $R^2$ | $K_F \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ | $1/n$ | $R^2$ |
| Value | 86.7                             | 0.077                            | 0.99  | 0.88                             | 1.32  | 0.99  |

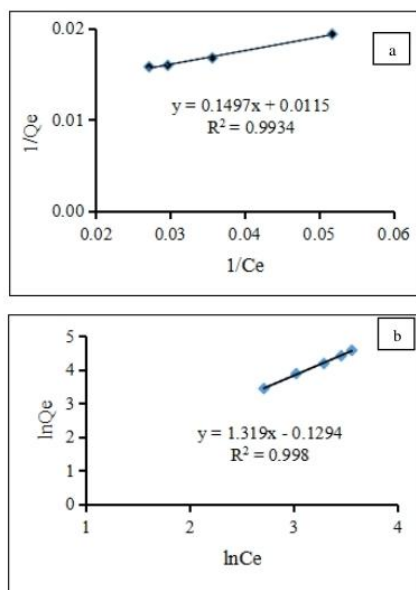


Figure 6. Modeling of phenol adsorption isotherms

#### 4. Physical and Chemical Characteristics of Activated Carbons

Surface chemical functions and pH at zero charge point were investigated on activated carbons with the best iodine values. Table 10 shows the results obtained.

Table 10. Surface functions (meq/g) and pH at the point of zero charge of some samples

| Activated carbons      | Surface functions (meq/g) |         |        |            |             | pH <sub>PCN</sub> |
|------------------------|---------------------------|---------|--------|------------|-------------|-------------------|
|                        | Carboxyl.                 | Lacton. | Others | Total acid | Basic total |                   |
| AC <sub>500-2-50</sub> | 1                         | 2       | 4      | 7          | 0           | 4.35              |
| AC <sub>400-2-65</sub> | 2                         | 2       | 1      | 5          | 0           | 2.2               |
| AC <sub>400-3-50</sub> | 1                         | 3       | 3      | 7          | 0           | 2.35              |

The results specify the acidic nature of the 3 activated carbons and the absence of basic groups. Similar results were obtained by [25] for activated carbons derived from the core shell of *Balanites aegyptiaca*, and by [16] for activated carbons derived from cocoa pod shells. These authors explain that the total absence of basic function is justified by the fact that the activated carbons produced were not brought in contact with oxygen below 200°C or above 700°C. Nor have they been treated with hydrogen or degassed at room temperature as this is where the basic functions are introduced.

These carbons all have zero charge pH values below neutrality; so their acidic nature is certainly linked to the activation method, which introduces a large number of acidic sites. These results show that increasing the concentration of activating agent leads to an increase in the number of carboxyl groups.

In the literature, different pH<sub>PCN</sub> values are reported,

which may be linked to the activation technique applied and the washing method after elaboration.

The FTIR results (Figure 7) show that the spectra of the four activated carbons are practically similar. The only relative difference observed between them is linked to the intensity of the peaks observed in comparison with the spectrum of the non-activated avocado kernel. Biomass activation has modified the chemical functions on the surface of activated carbons. The main bands are assigned as follows:

- Bands around the 3500-3000 cm<sup>-1</sup> region can be attributed to elongation vibrations of the O-H hydroxyl groups, belonging to phenolic compounds and carboxylic groups.
- The peaks around 2920 cm<sup>-1</sup> more intense on the non-activated core spectrum than in the charcoal spectra are due to elongation vibrations of symmetrical and asymmetrical C-H and suggests the presence of aliphatic structures in the alkanes.
- Bands around 1720-1650 cm<sup>-1</sup> are usually attributed to C=O stretching vibrations of ketones, aldehydes, lactones or carboxylic groups.
- Charcoal spectra also show a strong band at 1600-1580 cm<sup>-1</sup> due to vibrations of C=C bonds in aromatic rings.
- The region around 1410 cm<sup>-1</sup> gives some idea of the relative abundance of the CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub> groups.
- The spectrum of the non-activated nucleus shows a band in the spectral region between 1190 and 900 cm<sup>-1</sup> with a maximum at 1020 cm<sup>-1</sup>. This band was attributed to C-O elongation in acid, alcohol, phenol, ether, and ester groups.

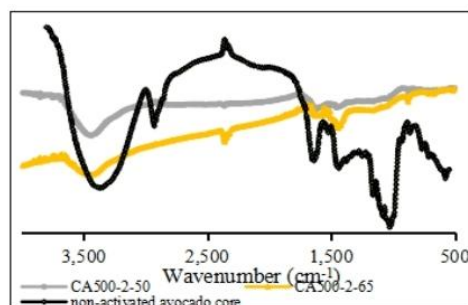


Figure 7. IR spectra for some activated carbons compared to non-activated avocado core

Interpretation of the FTIR results confirms the presence of carboxylic functional groups, lactones and phenols.

By comparing the IR spectra of activated carbons carbonized at the same temperature, we can see that the attack with the more concentrated acid results in a much more homogeneous structure compared, compared with the heterogeneity of non-activated avocado core.

Elemental analysis indicates the carbonaceous nature of the material. The results presented (Table 11) show that all these materials are essentially made up of carbon, which is consistent with activated carbons. Compared with non-activated avocado core, activated carbons have higher carbon contents. On the prepared activated carbons, it can be seen that temperature increases the carbon content at

the same time as the oxygen content decreases. These materials would contain oxygen and associated mineral elements (determined by difference). The values obtained are comparable to those in the literature.

**Table 11. Comparison with the literature of the elemental compositions (in %) of some activated carbons and biomass (O\* is determined by difference)**

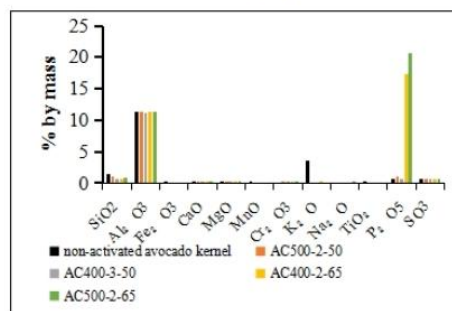
| Material                                       | C         | H     | N     | S      | O*        | Reference  |
|------------------------------------------------|-----------|-------|-------|--------|-----------|------------|
| Avocado kernel                                 | 54.8      | 8.1   | 1.2   | 0      | 35.9      | This study |
| Avocado kernel                                 | 46        | 7     | 0.8   | -      | 44        | [20]       |
| AC <sub>500</sub> -2-50                        | 79.8      | 2.6   | 2.7   | 0      | 14.9      | This study |
| AC <sub>400</sub> -2-65                        | 71.2      | 2.8   | 2.4   | 0      | 23.6      |            |
| AC <sub>400</sub> -3-50                        | 72.1      | 2.8   | 2.6   | 0      | 22.5      |            |
| AC <sub>500</sub> -2-65                        | 75.3      | 2.4   | 1.9   | 0      | 20.4      | [49]       |
| AC coffee grounds                              | 68.8-75.9 | 3-3.3 | 2-2.4 | <0.2   | 13.5-20.7 |            |
| AC coal                                        | 81.4      | 5     | 1     | 1.5    | 11.1      | [50]       |
| Avocado biochar + methylpolysiloxane composite | 53.6-61.2 | 3-3.8 | 1-1.1 | 8-11.3 | 26.6-30.3 | [51]       |

The results presented in figure 8 show that the biomass and activated carbons contain other elements such as Al, Si, P and K. Phosphorus is predominant, followed by aluminum. The other elements Fe, Mg, Cr, Na and Ti are found in trace amounts.

In addition, as the concentration of activating agent and carbonization temperature increases, so does the amount of phosphorus in activated carbons, which can be explained by the nature of the activating agent used, which is phosphoric acid.

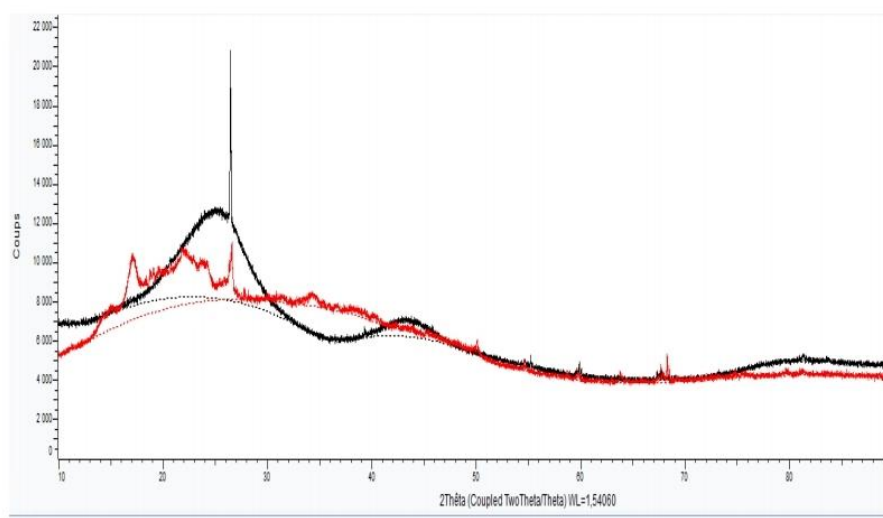
XRD analysis of the non-activated avocado core (Figure 9) revealed crystallized forms consisting mainly of

silica and quartz. On the other hand, the diffractogram of activated carbon AC<sub>500</sub>-2-65 appears the single peak at  $2\theta = 27^\circ$  characteristic of  $\text{HPO}_3$  linked to activation with phosphoric acid. Similar observations are made on charcoals based on cotton cake and shea cake chemically activated with phosphoric acid [52].

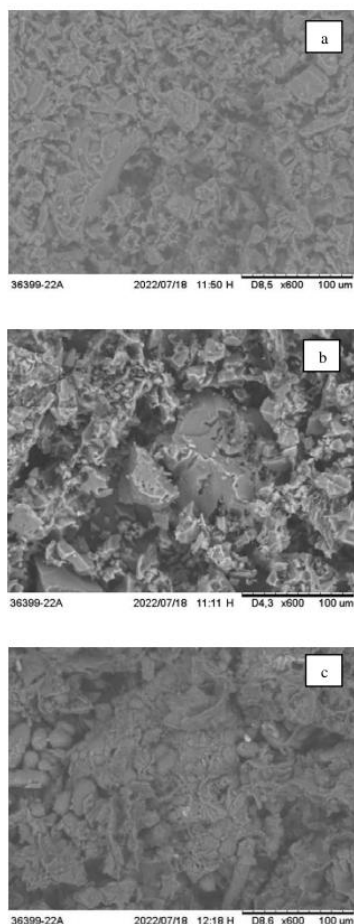


**Figure 8.** Elemental mineralogical composition of some activated carbons compared with non-activated avocado kernel

The SEM image is intended to illustrate porosity, especially that created by activation [53]. Scanning electron microscopy images of the activated carbon surface and the non-activated core (Figure 10) show similarities with the literature for activated carbons from avocado pits [19]. It is observed on the non-activated core, an irregular surface with scattered grains. On the other hand, SEM images of activated carbons appear relatively more homogeneous with the presence of cavities on the surface, due to heat treatment and activation.



**Figure 9.** Diffractogram of activated carbon AC500-2-65 (in red color) compared with non-activated avocado kernel



**Figure 10.** SEM images for activated carbons AC<sub>900</sub>-2-50 (a), AC<sub>900</sub>-2-65 (b) and non-activated avocado kernel (c)

The specific surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) of some carbons was determined in order to assess their adsorption capacity. The results are shown in Table 12. These results show that AC<sub>900</sub>-2-65 activated carbon has a high exchange surface. By comparing these values with those found in the literature (Table 13), we can say that this activated carbon complies with standards for the specific surface area of activated carbons, and this would justify its good adsorbent capacity. Furthermore, this activated carbon with the best specific surface area also has the highest iodine index ( $1506 \text{ mg.g}^{-1}$ ), confirming its micro porous nature.

**Table 12.** Specific surfaces areas of some activated carbons

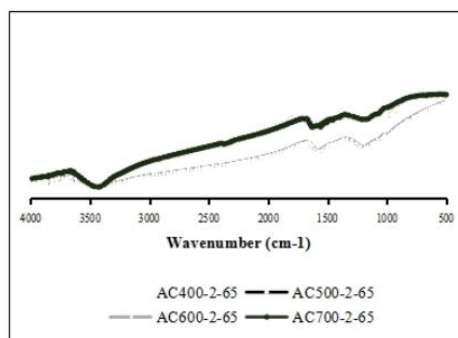
| Activated carbons                           | AC <sub>400</sub> -2-65 | AC <sub>400</sub> -3-50 | AC <sub>900</sub> -2-50 | AC <sub>900</sub> -2-65 |
|---------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$ | $94.6 \pm 3$            | $143.7 \pm 5$           | $239.3 \pm 8$           | $862.21 \pm 26$         |

**Table 13.** Comparison with some activated carbons from the literature

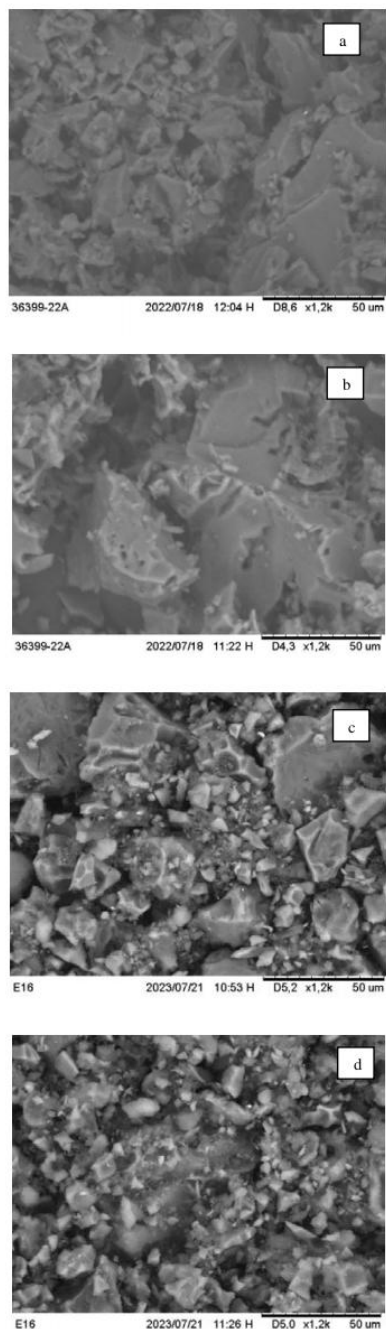
| Precursor      | Activating agent                        | Specific surface area $S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$ | Reference  |
|----------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------|
| Avocado kernel | $\text{H}_3\text{PO}_4$                 | 95-862                                                            | This study |
| Avocado kernel | $\text{ZnCl}_2$                         | 1122-1584                                                         | [12]       |
| Avocado kernel | $\text{ZnCl}_2$                         | 1433                                                              | [18]       |
| Avocado kernel | Physics at $900^\circ\text{C}$          | 700                                                               | [55]       |
| Avocado kernel | -                                       | 206                                                               | [54]       |
| Coconut shell  | $\text{H}_3\text{PO}_4$                 | 1264-1653.7                                                       | [22]       |
| Rice husks     | $\text{NaOH}$ ; $\text{H}_3\text{PO}_4$ | 19,5; 145                                                         | [55]       |
| Date stones    | $\text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  | 750-1100                                                          | [56]       |

From these two tables we can deduce two essential pieces of information: specific surface area increases with carbonization temperature, i.e. when material loss of is higher, and they are linked to the nature of the precursor and the synthesis conditions. Indeed, activation of avocado kernels with zinc chloride reveals higher BET surfaces areas than with hydrochloric acid. In general, activation with zinc chloride has been shown to produce activated carbons with high porosity, but due to environmental problems linked to the toxicity of residual zinc compounds, this process has been abandoned. However, it is recognized that the suitability of an activated carbon for an application depends less on specific surface area than on pore distribution. That's why this study focuses instead on developing an activated carbon with a high capacity to adsorb a broad spectrum of molecules.

In addition, AC<sub>600</sub>-2-65 and AC<sub>700</sub>-2-65 activated carbons were prepared and characterized using infrared spectroscopy and scanning electron microscopy to compare the effect of carbonization temperature on the surface behavior of activated carbons. The results (Figures 11 and 12) show that, under the same activation conditions, there is an evolution towards a porous network that becomes more structured as the carbonization temperature rises from 400 to  $700^\circ\text{C}$ .



**Figure 11.** IR spectra of activated carbons carbonized at different temperature



**Figure 12.** SEM images of activated carbons carbonized at different temperatures AC<sub>400</sub>-2-65 (a), AC<sub>300</sub>-2-65 (b), AC<sub>600</sub>-2-65 (c) and AC<sub>700</sub>-2-65 (d)

## 5. Conclusion

The results of this study indicate that it is possible to prepare activated carbons with interesting structural characteristics by acting on the activation parameters. The experimental study, which involved monitoring the influence of phosphoric acid concentration, carbonization temperature and carbonization time, yielded activated carbon with the maximum iodine value (1506 mg.g<sup>-1</sup>) and BET surface area (862 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), essentially micro porous under the conditions of activation with 65% phosphoric acid at a carbonization temperature of 500°C for 2 h. The study of adsorption kinetics showed that the pseudo-second-order model is the most suitable to describe phenol adsorption, implying a chemisorption-type adsorption mechanism. The high iodine values of the activated carbons we prepared indicate an interesting adsorption capacity. It is clear that some of the activated carbons produced in this study are suitable for use in the treatment.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the Cooperation and Cultural Action Department of France Embassy in Togo for funding this research works.

## References

- [1] Zoubeida S, Tarek B, et Anis M, «Comparison between Activated Carbon and Biochar (Theoretical Study)», University Mohammed Seddik Ben Yahia- Jijel, Algeria, Master memory, 2020.
- [2] Nko'o AMC, Avom J, et Mpon R, «Evaluation of the properties of activated carbon from Moabi residue (Baillonella toxisperma Pierre) by adsorption of iodine in aqueous solution», *rsseau*, vol. 29, n° 1, p. 51-60, mars 2016.
- [3] Jinyan L, « Comparative study on activated carbons », 2005.
- [4] D. L. Kouadio *et al.*, «Etude expérimentale de l'adsorption du bleu 16 et du méthyle rouge sur du charbon issu de la coque de la cabosse de cacao», p. 15, 2022.
- [5] N. M. Haimour et S. Emeish, «Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid», *Waste Management*, vol. 26, n° 6, p. 651-660, 2006.
- [6] Gurten I, Ozmak M, Yagmur E, et Aktas Z, «Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>», *Biomass and Bioenergy*, vol. 37, p. 73-81, 2012.
- [7] Satonaka S, Isobe T, et Kayama T, «Preparation of Activated Carbon with Phosphoric Acid from Waste Liquors, Waste Sludges and Waste from Deinking», *Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers*, vol. 41, n° 2, p. 551-561, 2000.
- [8] Abdallah M, Hijazi A, Hamieh M, Alameh M, et Rammal H, «Study of the adsorption of Methylene Blue on a biomaterial based on eucalyptus according to particle size Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus», *Journal of Materials and Environmental Science*, vol. 7, n° 11, p. 4035-4048, 2016.
- [9] Guillaume KB, Serpokyrylov NS, Smolyanichenko AS, Cheblakova EG, Gorina VA, et Yoboué DV, «Physico-chemical characteristics of the pyrolysis carbon from cashew nut shells and the activated carbons derived therefrom», *Environment, Engineering and Development*, vol. 82, p. 17-24, 2019.
- [10] Andrianaiivo L, Rasoaivo JL, et Ravoninjatovo AO, «Production of activated carbon from the endocarp of Coco Nucifera. Case of the east coast of Madagascar», *Mada-Hary, ISSN 2410-0315*, vol. 10, p. 91-103, 2021.

- [11] Guedidi H. «Preparation and modification of activated carbons for the adsorption of emerging organic pollutants: pharmaceutical molecules and ionic liquids», PhD Thesis, Grenoble, France, 2015.
- [12] A. B. Leite AB *et al.*, «Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds», *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, n° 8, p. 7647-7661, 2018.
- [13] Zineb S., «Study of the effect of physicochemical parameters on the production of activated carbon from walnut shells», University Mohamed Khider of Biskra, Algeria, Master memory, 2020.
- [14] Imane S., «Influence of the activation temperature on the adsorption yield of activated carbon on methylene blue», University Mohamed Khider of Biskra, Algeria, Memory of master, 2020.
- [15] S. D. Maazou, H. I. Hima, M. M. M. Alma, Z. Adamou, et I. Natatou, «Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de Balanites aegyptiaca», *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, vol. 11, n° 6, p. 3050-3065, 2017.
- [16] Konan KG, Meite L, Soro DB, Traore SK, et Mamadou K. «Application of an Experimental Design Methodology to Optimize the Synthesis Conditions of an Activated Carbon from Palm Kernel Shells», *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, vol. 10, n° 06, p. 539-547, 2021.
- [17] Azzouz L, Belaloui D, et Bouchemal N, «Valorization of the cones of the Pine Pinus Pinca L., by the synthesis of activated carbon, characterization study», *Review Agrobiologia*, vol. 12, n° 1, p. 3000-3008, 2022.
- [18] Kudo MVF *et al.*, «Performance of avocado seed activated carbon as adsorbent for highly sensitive determination of CD using a flow injection system online coupled to TS-FF-AAS», *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 31, p. 100-108, 2020.
- [19] Zhu Y, Kolar P, Shah SB, Cheng JJ, et Lim PK, «Avocado seed-derived activated carbon for mitigation of aqueous ammonium», *Industrial Crops and Products*, vol. 92, p. 34-41, 2016.
- [20] F. Sánchez, F. Agudín, et G. San Miguel Alfaro, «Granular activated carbons from avocado seeds», 2017.
- [21] Elabed A et Saoiabi A, «Thermal reactivity and kinetic degradation of argan wood: Application to the production of activated carbon by chemical activation with phosphoric acid», Thesis, Mohammed V - Agdal, Maroc, 2007.
- [22] Balogoun CK, Bawa ML, Osseni S, et Aina M, «Preparation of chemically activated carbons with phosphoric acid based on coconut shell», *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, vol. 9, n° 1, p. 563-580, 2015.
- [23] M. Gueye, J. Blin, et C. Brunschwig, «Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>», *des journées scientifiques du 2IE*, 2011.
- [24] Kouadio DL, Djassou AC, Koffi ALC, et Sory K, «Development of materials for environmental pollution control from cocoa pod shells», *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 6, p. 40-45, 2019.
- [25] Maazou SDB, Hima HI, Alma MMM, Adamou Z, et Natatou I, «Elimination of the chromium by the elaborate activated coal and characterized from the c-ockle of the core of Balanites aegyptiaca», *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, vol. 11, n° 6, p. 3050-3065, 2017.
- [26] Lopez-Ramon MV, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, et Carrasco-Marín F, «On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques», *Carbon*, vol. 37, n° 8, p. 1215-1221, 1999.
- [27] Boehm HP et Scholz W, «Investigations on graphite oxide, Comparison of the preparation methods for graphite oxide», *Justus Liebig's Annals of Chemistry*, vol. 691, n° 1, p. 1-8, 1966.
- [28] R.-L. Tseng et S.-K. Tseng, «Characterization and use of high surface area activated carbons prepared from cane pith for liquid-phase adsorption», *J Hazard Mater*, vol. 136, n° 3, p. 671-680, août 2006.
- [29] Bellam B., «Study of the removal of 2, 4, 5 Trichlorophenol on commercial activated carbon synthesized from coffee grounds», PhD Thesis, Sétif 1 Ferhat Abbas, Algeria, 2018.
- [30] Bohli T, Fiol Santaló N, Villaescusa GI, et Ouederni A, «Adsorption on activated carbon from olive stones: kinetics and equilibrium of phenol removal from aqueous solution», *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, vol. 4, n° 6, p. 5, 2013.
- [31] Kassahun D, Khalid S, et Shimeles AK, «Kinetic and thermodynamic study of phenol removal from water using activated carbon synthesized from Avocado kernel seed», *International Letters of Natural Sciences*, vol. 54, p. 42-57, 2016.
- [32] N. Naib, «Study of the phenol adsorption process on activated carbon based on olive pomace modeling by experimental plans», PhD Thesis, M'hamed Bougana, Algeria, 2007.
- [33] Mahugo SC, Sosa FZ, Esther TDM, et Juan SRJ, «Methodologies for the Extraction of Phenolic Compounds from Environmental Samples: New Approaches», *Molecules*, vol. 14, n° 1, Art. n° 1, janv. 2009.
- [34] S. K. Lagergren, «About the theory of so-called adsorption of soluble substances», *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, vol. 24, p. 1-39, 1898.
- [35] I. Langmuir, «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.», *Journal of the American Chemical society*, vol. 40, n° 9, p. 1361-1403, 1918.
- [36] H. Freundlich, «Über die adsorption in lösungen», *Zeitschrift für physikalische Chemie*, vol. 57, n° 1, p. 385-470, 1907.
- [37] Mbaye G, «Synthesis and studies of activated carbons for the treatment of wastewater from a tannery», 2iE Burkina Faso, Master in energy and industrial processes, 2009.
- [38] Petrov N, Budinova T, Razvigorova M, Parra J, et Galiatsatou P, «Conversion of olive wastes to volatiles and carbon adsorbents», *Biomass and Bioenergy*, 32: 1303-1310.
- [39] Zohra B., «Activation of jujube kernels to obtain activated carbon», Thesis, University Abdelhamid Ibn Badis Mostaganeme, Algeria, 2018.
- [40] Tchakala I, Bawa LM, Djaneye-Boundjou G, Doni KS, et Nambo P, «Optimization of the process for preparing Activated Carbons by chemical means (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) from Shea cake and cotton cake», *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, vol. 6, n° 1, p. 461-478, 2012.
- [41] K. N. Aboua, D. B. Soro, M. Diarra, K. Bibi, K. R. N'Guettia, et K. S. Traoré, «Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux: influence de la concentration de l'agent chimique d'activation», *Afrique science*, vol. 14, n° 6, p. 322-331, 2018.
- [42] Joseph O, «Study of the potential for using Haitian agricultural residues for the biosorption treatment of polluted effluents», PhD Thesis, INSA Lyon, France, 2009.
- [43] Kessoum M, Caqueret V, Chedeville O, Cagnon B, Bostyn S, et Porte C, «Study of the kinetics and thermodynamics of adsorption of phenolic compounds in monosolutes and in mixtures on activated carbon», 2014.
- [44] Kaleta J, «Removal of phenol from aqueous solution by adsorption», *Canadian Journal of Civil Engineering*, vol. 33, n° 5, p. 546-551, 2006.
- [45] Aziz A, Yusop MFM, et Ahmad MA, «Removal of Bisphenol S from Aqueous Solution using Activated Carbon Derived from Rambutan Peel via Microwave Irradiation Technique», *Sains Malaysiana*, vol. 51, n° 12, p. 3967-3980, 2022.
- [46] Mishra L, Paul KK, et Jena S, «Adsorption Isotherm, Kinetics and Optimization Study by Box Behnken Design on Removal of Phenol from Coke Wastewater Using Banana Peel (Musa sp.) Biosorbent», *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 56, n° 6, p. 1189-1203, 2022.
- [47] C. H. Giles, D. Smith, et A. Huitson, «A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 47, n° 3, p. 755-765, juin 1974.
- [48] Özkaya B, «Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models», *Journal of Hazardous Materials*, vol. 129, n° 1, p. 158-163, 2006.
- [49] A. Refas, E. M. Bencheikh, et L. Duclaux, «Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café», 2010.
- [50] Zaabal M, «Study of the adsorption properties of porous materials based on linocellulose and carbon derivatives», Memory of master, University of Houari Boumediene, Algeria, 2012.
- [51] Teixeira RA, «Composite of methyl polysiloxane and avocado biochar as adsorbent for removal of ciprofloxacin from waters», *Environmental Science and Pollution Research*, p. 18, 2022.

- [52] I Tchakala, «Contribution à l'étude de la préparation des charbons actifs à partir des résidus carbonés des industries de transformation agroalimentaires (cas des tourteaux de karité et des tourteaux de coton): caractérisation et applications en traitement des eaux», Lomé, 2013.
- [53] M. Trachi, N. Bourfis, S. Benamara, et H. Gougam, «Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus* amère», *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, p. 11, 2014.
- [54] Rodrigues LA, da Silva MLC, Alvarez-Mendes M, dos Reis CA, et Thim GP, «Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds», *Chemical Engineering Journal*, vol. 174, n° 1, p. 49-57, 2011.
- [55] Sanou Y, Ségbéaya KN, Paré S, Baba G, et Bonzi-Coulibaly LY, «Experimental study of the elimination of calcium from wastewater by mesoporous activated carbons», *Journal of the West African Society of Chemistry*, vol. 47, p. 52-60, 2019.
- [56] Hazourli S, Ziati M, Hazourli A, et Cherifi M, «Valorization of a natural lignocellulosic residue into activated carbon - example of date stones», *Renewable Energy Review, ICRES*, vol. 7, p. 187-192, 2007.



© The Author(s) 2024. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## Serment d'intégrité scientifique

---

*« En présence de mes pairs. Parvenu(e) à l'issue de mon doctorat en Eau-Sol-Environnement, et ayant ainsi pratiqué, dans ma quête du savoir, l'exercice d'une recherche scientifique exigeante, en cultivant la rigueur intellectuelle, la réflexivité éthique et dans le respect des principes de l'intégrité scientifique, je m'engage, pour ce qui dépendra de moi, dans la suite de ma carrière professionnelle quel qu'en soit le secteur ou le domaine d'activité, à maintenir une conduite intègre dans mon rapport au savoir, mes méthodes et mes résultats. »*



## Etude de l'abattement des charges organiques et minérales des eaux chargées de type lixiviats par adsorption sur un composite argile – charbon actif

Alors que la qualité des eaux naturelles et des eaux usées ne fait que susciter de nouvelles questions sur les enjeux et les solutions, ce travail s'inscrit dans cette thématique et a pour objectif de développer un nouveau matériau adsorbant composite. Ce nouveau matériau est préparé à partir d'argiles togolaises et de charbon actif issus des noyaux d'avocats. Il est développé pour l'élimination de la pollution organique et minérale des eaux usées de type lixiviats de déchets ménagers, et son comportement est étudié en batch et en colonne. Parmi les liants testés, le psyllium s'est révélé meilleur en termes de tenue mécanique des grains composites, tout en conservant de bonnes capacités d'adsorption. La caractérisation des matériaux adsorbants a été effectuée au travers de diverses analyses telles que l'analyse élémentaire, la fluorescence X, la diffraction aux rayons X, la spectroscopie infrarouge, la méthode de Boehm, la surface BET, l'observation au microscope électronique à balayage et l'analyse thermogravimétrique thermodifférentielle. Les propriétés adsorbantes des matériaux ont été évaluées par l'étude de l'adsorption du phénol, de l'acide salicylique et de l'abattement de la demande chimique en oxygène de lixiviats stabilisés. Les paramètres choisis comme indicateurs du processus d'adsorption étaient la concentration initiale d'adsorbant, la dose d'adsorbant, le temps de contact. Les résultats ont montré que les cinétiques du modèle du pseudo-second ordre et les isothermes de Freundlich décrivent mieux les processus étudiés justifiant l'existence de liaisons fortes entre les molécules d'adsorbant et les surfaces hétérogènes des matériaux adsorbants, avec des énergies d'adsorption variées. Des essais d'adsorption en colonne ont complété l'étude afin de simuler le comportement du matériau composite en lit filtrant. L'étude s'est faite par l'évaluation des performances d'adsorption de l'acide salicylique sur des grains composites argile – charbon actif fabriqués en laboratoire. Les résultats montrent que ces composites seraient de bons adsorbants pour l'élimination de la charge organique et minérale des eaux fortement polluées. Ce travail demande à être complété pour valider le transfert à l'échelle industrielle.

Mots-clés : argile, charbon actif, matériau composite, caractérisation, adsorption, lixiviat

## Study of the removal of organic and mineral loads from leachate – type wastewater by adsorption on a clay – activated carbon composite

Quality of natural water and wastewater raises new questions about the issues and the solutions of water treatment. This work aims at developing a new adsorbent material that could answer to a part of new solutions offer for water treatment. This new material is prepared from Togolese clays and activated carbon from avocado. It is developed for the retention of organic and mineral pollution from household waste leachate. Its behavior is studied in batch and in column. Among the binders tested, psyllium proved to be better in term of mechanical strength of the composite grains, while proving efficient adsorption capacities. The characterisation of adsorbent materials was carried out using various analyses such as elemental analysis, X-ray fluorescence, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, Boehm's method, BET surface, scanning electron microscope observation and thermogravimetric thermodifferential analysis. The adsorption properties of the materials were evaluated by studying the adsorption of phenol, the adsorption of salicylic acid and the removal of the chemical oxygen demand of stabilized leachates. The parameters chosen as indicators of the adsorption process were the initial concentration of adsorbate, the dose of adsorbent and the contact time. The results showed that the kinetics of the pseudo-second-order model and the Freundlich isotherms better describe the studied processes, justifying the existence of strong bonds between the adsorbate molecules and the heterogeneous surfaces of the adsorbent materials with varying adsorption energies. Column adsorption tests completed the study in order to simulate the behavior of the composite material in a filter bed. The study was carried out by evaluating the adsorption performances of salicylic acid on clay-activated carbon composite grains manufactured in the laboratory. The results show that these composites would be excellent adsorbents for removal of organic and mineral load from heavily polluted waters. This work needs to be completed to validate the transfer on an industrial scale.

Keywords : clays, activated carbon, composite, adsorption, leachate

