

REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix-Travail-Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE
INORGANIQUE



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace-Work-Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF INORGANIC
CHEMISTRY

**CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIES ET GEOSCIENCES**

POSTGRADUATE SCHOOL OF SCIENCES, TECHNOLOGY AND GEOSCIENCES

**UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION DOCTORALE EN CHIMIE ET
APPLICATIONS**

***RESEARCH AND POSTGRADUATE TRAINING UNIT IN CHEMISTRY AND ITS
APPLICATIONS***

**LABORATOIRE DE CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE APPLIQUEE
*APPLIED PHYSICAL AND ANALYTICAL CHEMISTRY LABORATORY***

**Elaboration des biosorbants, du charbon actif et d'un biocomposite à base de
coques de fruit baobab (*Adansonia digitata*) : application à l'adsorption du
phénobarbital, du bleu de méthylène et de l'orange II en solution aqueuse**

“THESE”

Présentée et soutenue en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat/PhD en chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Chimie Physique et Théorique

Par :

DIBANDJO NDANKOU Charnella Stevine

Matricule : 15J2380

Master en Chimie

Sous la Co-direction de:

KOUOTOU Daouda
Maître de conférences

NDI Julius NSAMI
Maître de conférences

Année : 2025



RÉPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix – Travail – Patrie
UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I
FACULTÉ DES SCIENCES
BP 812 Yaoundé



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace – Work – Fatherland
THE UNIVERSITY OF YAOUNDÉ I
FACULTY OF SCIENCE
P.O. Box 812 Yaoundé

DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY

Attestation de correction du manuscrit de thèse de Doctorat/Ph.D

25

Nous soussignés, membres du jury de la soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de Madame **DIBANDJO NDANKOU Charnella Stevine**, Matricule **15J2380**, soutenance autorisée par la correspondance N° **10750-2024/UYI/CRFD/STG/25** du 26 mars 2025 de Monsieur le Recteur de l'Université de Yaoundé I, attestons que les corrections exigées à la candidate lors de cette évaluation faite le 7 Mai 2025 ont été réellement effectuée et que le présent document peut être déposé sous sa forme actuelle.

En foi de quoi la présente attestation est établie et lui délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

09 MAI 2025

Yaoundé.....

Président du Jury


Examineurs

Pr. KETCHA Joseph
MBADCAM

Pr. NGOUNE Jean

Pr. NYAMEN Linda
Dyorisse

LISTE DES ENSEIGNANTS

<p align="center">UNIVERSITÉ DE YAOUNDÉ I Faculté des Sciences Division de la Programmation et du Suivi des Activités Académiques</p>		<p align="center">THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I Faculty of Science Division of Programming and Follow-up of Academic Affairs</p>
--	---	---

LISTE DES ENSEIGNANTS PERMANENTS ANNÉE ACADEMIQUE 2023/2024

LIST OF PERMANENT TEACHING STAFF

DATE D'ACTUALISATION 04 Juin 2024

ADMINISTRATION

DOYEN : OWONO OWONO Luc-Calvin, *Professeur*

VICE-DOYEN / DPSAA: NDJIGUI Paul-Désiré, *Professeur*

VICE-DOYEN / DSSE : NYEGUE Maximilienne Ascension, *Professeur*

VICE-DOYEN / DRC : NOUNDJEU Pierre, *Maître de Conférences*

Chef Division Administrative et Financière : NDOYE FOE Florentine Marie Chantal,
Maître de Conférences

Chef Division des Affaires Académiques, de la Recherche et de la Scolarité DAARS :
 AJEAGAH Gideon AGHAINDUM, *Professeur*

1- DÉPARTEMENT DE BIOCHIMIE (BC) (44)

N°	NOMS ET PRÉNOMS	GRADE	OBSERVATIONS
1.	BIGOGA DAIGA Jude	Professeur	En poste
2.	FEKAM BOYOM Fabrice	Professeur	En poste
3.	KANSCI Germain	Professeur	En poste
4.	MBACHAM FON Wilfred	Professeur	En poste
5.	MOUNDIPA FEWOU Paul	Professeur	<i>Chef de Département</i>
6.	NGUEFACK Julienne	Professeur	En poste
7.	NJAYOU Frédéric Nico	Professeur	En poste
8.	OBEN Julius ENYONG	Professeur	En poste
9.	ACHU Merci BIH	Maître de Conférences	En poste
10	BEBEE Fadimatou	Maître de Conférences	En poste
11	BEBOY EDJENGUELE Sara N.	Chargée de Cours	En poste
12	FONKOUA Martin	Chargé de Cours	En poste
13	AKINDEH MBUH NJI	Maître de Conférences	En poste
14	ATOGHO Barbara MMA	Maître de Conférences	En poste
15	AZANTSA KINGUE GABIN BORIS	Maître de Conférences	En poste
16	BELINGA née NDOYE FOE F. M. C.	Maître de Conférences	<i>Chef DAF / FS</i>
17	DAKOLE DABOY Charles	Maître de Conférences	En poste
18	DONGMO LEKAGNE Joseph Blaise	Maître de Conférences	En poste
19	DJUIDJE NGOUNOUE Marceline	Maître de Conférences	En poste
20	DJUIKWO NKONGA Ruth Viviane	Maître de Conférences	En poste
21	EFFA ONOMO Pierre	Maître de Conférences	<i>VD/FS/Univ Ebwa</i>
22	EWANE Cécile Annie	Maître de Conférences	En poste
23	KENGNE NOUEMSI Anne Pascale	Maître de Conférences	En poste

LISTE DES ENSEIGNANTS

24	KOTUE TAPTUE Charles	Maître de Conférences	En poste
25	LUNGA Paul KEILAH	Maître de Conférences	En poste
26	MANANGA Marlyse Joséphine	Maître de Conférences	En poste
27	MBONG ANGIE M. Mary Anne	Maître de Conférences	En poste
28	MOFOR née TEUGWA Clotilde	Maître de Conférences	<i>Doyen FS / UDs</i>
29	NANA Louise épouse WAKAM	Maître de Conférences	En poste
30	NGONDI Judith Laure	Maître de Conférences	En poste
31	Palmer MASUMBE NETONGO	Maître de Conférences	En poste
32	PECHANGOU NSANGOU Sylvain	Maître de Conférences	En poste
33	TCHANA KOUATCHOUA Angèle	Maître de Conférences	En poste

34.	BAKWO BASSOGOG Christian Bernard	Chargé de Cours	En poste
35.	ELLA Fils Armand	Chargé de Cours	En poste
36.	EYENGA Eliane Flore	Chargée de Cours	En poste
37.	FOUPOUPOUOGNIGNI Yacouba	Chargé de Cours	En poste
38.	KOUOH ELOMBO Ferdinand	Chargé de Cours	En poste
39.	MADIESSE KEMGNE Eugenie Aimée	Chargée de Cours	En poste
40.	MANJIA NJIKAM Jacqueline	Chargée de Cours	En poste
41.	MBOUCHE FANMOE Marceline J.	Chargée de Cours	En poste
42.	OWONA AYISSI Vincent Brice	Chargé de Cours	En poste
43.	WILFRED ANGIE ABIA	Chargé de Cours	En poste
44.	WOGUIA Alice Louise	Chargée de Cours	En poste

2- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE ANIMALES (BPA) (50)

1.	AJEAGAH Gideon AGHAINDUM	Professeur	<i>DAARS/FS</i>
2.	DJIETO LORDON Champlain	Professeur	En poste
3.	DZEUFIET DJOMENI Paul Désiré	Professeur	En poste
4.	ESSOMBA née NTSAMA MBALA	Professeure	<i>CD et Vice Doyen/FMSB/Uyi</i>
5.	KEKEUNOU Sévilor	Professeur	<i>Chef de Département</i>
6.	MEGNEKOU Rosette	Professeure	En poste
7.	NJAMEN Dieudonné	Professeur	En poste
8.	NOLA Moïse	Professeur	En poste
9.	TAN Paul VERNYUY	Professeur	En poste
10.	TCHUEM TCHUENTE Louis Albert	Professeur	<i>Inspecteur de service / Coord.Progr./MINSANTE</i>
11.	ZEBAZE TOGOUET Serge Hubert	Professeur	En poste

12.	ALENE Désirée Chantal	Maître de Conférences	<i>Vice Doyen/ Uté Ebwa</i>
13.	ATSAMO Albert Donatien	Maître de Conférences	En poste
14.	BILANDA Danielle Claude	Maître de Conférences	En poste
15.	DJIOGUE Séfirin	Maître de Conférences	En poste
16.	GOUNOUE KAMKUMO Raceline épouse FOTSING	Maître de Conférences	En poste

LISTE DES ENSEIGNANTS

17.	JATSA BOUKENG Hermine épse MEGAPTCHE	Maître de Conférences	En Poste
18.	KANDEDA KAVAYE Antoine	Maître de Conférences	En poste
19.	LEKEUFACK FOLEFACK Guy B.	Maître de Conférences	En poste
20.	MAHOB Raymond Joseph	Maître de Conférences	En poste
21.	MBENOUN MASSE Paul Serge	Maître de Conférences	En poste
22.	MOUNGANG Luciane Marlyse	Maître de Conférences	En poste
23.	NOAH EWOTI Olive Vivien	Maître de Conférences	En poste
24.	MONY Ruth épse NTONE	Maître de Conférences	En Poste
25.	MVEYO NDANKEU Yves Patrick	Maître de Conférences	En poste
26.	NGUEGUIM TSOFACK Florence	Maître de Conférences	En poste
27.	NGUEMBOCK	Maître de Conférences	En poste
28.	TADU Zephyrin	Maître de Conférences	En poste
29.	TAMSA ARFAO Antoine	Maître de Conférences	En poste
30.	TOMBI Jeannette	Maître de Conférences	En poste
31.	YEDE	Maître de Conférences	En poste

32.	AMBADA NDZENGUE GEORGIA ELNA	Chargée de Cours	En poste
33.	BASSOCK BAYIHA Etienne Didier	Chargé de Cours	En poste
34.	ETEME ENAMA Serge	Chargé de Cours	En poste
35.	FEUGANG YOUMSSI François	Chargé de Cours	En poste
36.	FOKAM Alvine Christelle Epse KENGNE	Chargée de Cours	En poste
37.	FOSSI TANKOUA Olivia Epse DJEUTCHOUANG SAYANG	Chargée de Cours	En poste
38.	GONWOUO NONO Legrand	Chargé de Cours	En poste
39.	KOGA MANG Dobarra	Chargé de Cours	En poste
40.	LEME BANOCK Lucie	Chargée de Cours	En poste
41.	MAPON NSANGO Indou	Chargé de Cours	En poste
42.	METCHI DONFACK Mireille Flaure EPSE GHOUMO	Chargée de Cours	En poste
43.	NDENGUE Jean De Matha	Chargé de Cours	En poste
44.	NGOUATEU KENFACK Omer Bébé	Chargé de Cours	En poste
45.	NJUA Clarisse YAFI	Chargée de Cours	<i>Chef Div. Uté Bamenda</i>
46.	NWANE Philippe Bienvenu	Chargé de Cours	En poste
47.	YOUNOUSSA LAME	Chargé de Cours	En poste
48.	ZEMO GAMO Franklin	Assistant	En poste
49.	KODJOM WANCHE Jacguy Joyce	Assistante	En poste

3- DÉPARTEMENT DE BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE VÉGÉTALES (BPV) (37)

1.	AMBANG Zachée	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	BIYE Elvire Hortense	Professeure	En poste
3.	DJOCGOUE Pierre François	Professeur	En poste
4.	MBOLO Marie	Professeure	En poste
5.	NDONGO BEKOLO	Professeur	En poste
6.	ZAPFACK Louis	Professeur	En poste

LISTE DES ENSEIGNANTS

7.	ANGONI Hyacinthe	Maître de Conférences	En poste
8.	DJEUANI Astride Carole	Maître de Conférences	En poste
9.	MAHBOU SOMO TOUKAM Gabriel	Maître de Conférences	En poste
10.	MALA Armand William	Maître de Conférences	En poste
11.	MBARGA BINDZI Marie Alain	Maître de Conférences	<i>DDES/MINESUP</i>
12.	NGALLE Hermine BILLE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGONKEU MAGAPTCHE Eddy L.	Maître de Conférences	<i>CT / MINRESI</i>
14.	TONFACK Libert Brice	Maître de Conférences	En poste
15.	TSOATA Esaïe	Maître de Conférences	En poste
16.	ONANA Jean Michel	Maître de Conférences	En poste

17.	DIDA LONTSI Sylvere Landry	Chargé de Cours	En poste
18.	GONMADGE Christelle	Chargé de Cours	En poste
19.	MAFFO MAFFO Nicole Liliane	Chargé de Cours	En poste
20.	MANGA NDJAGA JUDE	Chargé de Cours	En poste
21.	NNANGA MEBENGA Ruth Laure	Chargée de Cours	En poste
22.	NOUKEU KOUAKAM Armelle	Chargée de Cours	En poste
23.	NSOM ZAMBO EPSE PIAL Annie Claude	Chargée de Cours	<i>En détachement/UNESCO MALI</i>
24.	GODSWILL NTSOMBOH NTSEFONG	Chargé de Cours	En poste
25.	KABELONG BANAHOU Louis-Paul-Roger	Chargé de Cours	En poste
26.	KONO Léon Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
27.	LIBALAH Moses BAKONCK	Chargé de Cours	En poste
28.	LIKENG-LI-NGUE Benoit C	Chargé de Cours	En poste
29.	TAEDOUNG Evariste Hermann	Chargé de Cours	En poste
30.	TEMEGNE NONO Carine	Chargée de Cours	En poste

31.	BOLIE Hubert	Assistant	En poste
33.	MACHE NKOUANDEU Pasma	Assistante	En poste
34.	MAFFO FOKOU Adèle	Assistante	En poste
35.	METSEBING Blondo-Pascal	Assistant	En poste
36.	NTONMEN YPNKEU Amandine Flore	Assistante	En poste
37.	ONANA EBODE Clotaire	Assistant	En poste

4- DÉPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE (CI) (28)

1.	GHOGOMU Paul MINGO	Professeur	<i>Ministre Chargé de Mission PR</i>
2.	NANSEU NJIKI Charles Péguy	Professeur	En poste
3.	NDIFON Peter TEKE	Professeur	<i>CT MINRESI</i>

LISTE DES ENSEIGNANTS

4.	NGOMO Horace MANGA	Professeur	<i>Vice Chancellor/UB</i>
5.	NJIOMOU C. épouse DJANGANG	Professeur	En poste
6.	NJOYA Dayirou	Professeur	En poste

7.	ACAYANKA Elie	Maître de Conférences	En poste
8.	EMADAK Alphonse	Maître de Conférences	En poste
9.	KAMGANG YOUNBI Georges	Maître de Conférences	En poste
10.	KEMMEGNE MBOUGUEM Jean C.	Maître de Conférences	En poste
11.	KENNE DEDZO GUSTAVE	Maître de Conférences	En poste
12.	MBEY Jean Aimé	Maître de Conférences	En poste
13.	NDI Julius NSAMI	Maître de Conférences	<i>Chef de Département</i>
14.	NEBAH Née NDO SIRI Bridget NDOYE	Maître de Conférences	<i>Sénatrice/SENAT</i>
15.	NYAMEN Linda Dyorisse	Maître de Conférences	En poste
16.	PABOUDAM GBAMBIE AWAWOU	Maître de Conférences	En poste
17.	TCHAKOUTE KOUAMO Hervé	Maître de Conférences	En poste
18.	BELIBI BELIBI Placide Désiré	Maître de Conférences	<i>Chef Service/ ENS Bertoua</i>
19.	CHEUMANI YONA Arnaud M.	Maître de Conférences	En poste
20.	KOUOTOU DAOUA	Maître de Conférences	En poste

21.	MAKON Thomas Beauregard	Chargé de Cours	En poste
22.	NCHIMI NONO KATIA	Chargée de Cours	En poste
23.	NJANKWA NJABONG N. Eric	Chargé de Cours	En poste
24.	PATOUOSSA ISSOFA	Chargé de Cours	En poste
25.	SIEWE Jean Mermoz	Chargé de Cours	En Poste
26.	BOYOM TATCHEMO Franck W.	Chargé de Cours	En poste
27.	DANTIO NGUELA Christian Brice	Assistant	En poste
28.	LEKENE NGOUATEU René Blaise	Assistant	En poste

6- DÉPARTEMENT DE CHIMIE ORGANIQUE (CO) (33)

1.	Alex de Théodore ATCHADE	Professeur	<i>DEPE/Univ. Bertoua</i>
2.	DONGO Etienne	Professeur	<i>Vice-Doyen/FSE/UIYI</i>
3.	NGOUELA Silvère Augustin	Professeur	<i>Chef de Département UDS</i>
4.	PEGNYEMB Dieudonné Emmanuel	Professeur	<i>Recteur UBertoua/ Chef de Département</i>
5.	MBAZOA née DJAMA Céline	Professeur	En poste
6.	MKOUNGA Pierre	Professeur	En poste
7.	AMBASSA Pantaléon	Maître de Conférences	En poste
8.	EYONG Kenneth OBEN	Maître de Conférences	En poste
9.	FOTSO WABO Ghislain	Maître de Conférences	En poste
10.	KAMTO Eutrophe Le Doux	Maître de Conférences	En poste
11.	KENMOGNE Marguerite	Maître de Conférences	En poste

LISTE DES ENSEIGNANTS

12.	MVOT AKAK CARINE	Maître de Conférences	En poste
13.	NGOMO Orléans	Maître de <conférences	En poste
14.	NGO MBING Joséphine	Maître de Conférences	<i>Chef de Cellule MINRESI</i>
15.	NGONO BIKOBO Dominique Serge	Maître de Conférences	<i>C.E.A/ MINESUP</i>
16.	NOTE LOUGBOT Olivier Placide	Maître de Conférences	<i>Dir ENS/Uté Bertoua</i>
17.	NOUNGOUE TCHAMO Diderot	Maître de Conférences	En poste
18.	TABOPDA KUATE Turibio	Maître de Conférences	En poste
19.	TAGATSING FOTSING Maurice	Maître de Conférences	En poste
20.	OUAHOUE WACHE Blandine M.	Maître de Conférences	En poste
21.	ZONDEGOUMBA Ernestine	Maître de Conférences	En poste

22.	MESSI Angélique Nicolas	Chargé de Cours	En poste
23.	MUNVERA MFIFEN Aristide	Chargé de Cours	En poste
24.	NGNINTEDO Dominique	Chargé de Cours	En poste
25.	NONO NONO Éric Carly	Chargé de Cours	En poste
26.	OUETE NANTCHOUANG Judith Laure	Chargée de Cours	En poste
27.	SIELINOU TEDJON Valérie	Chargé de Cours	En poste
28.	TCHAMGOUE Joseph	Chargé de Cours	En poste
29.	TSAFFACK Maurice	Chargé de Cours	En poste
30.	TSAMO TONTSA Armelle	Chargée de Cours	En poste
31.	TSEMEUGNE Joseph	Chargé de Cours	En poste

32.	NDOGO ETEME Olivier	Assistant	En poste
33.	NGUEMDJO CHIMEZE Valery Wilfried	Assistant	En poste

6- DEPARTEMENT DES ENERGIES RENOUVELABLES (ER) (1)			
	BODO Bertrand	Professeur	<i>Chef de Département</i>

7- DÉPARTEMENT D'INFORMATIQUE (IN) (22)			
1.	ATSA ETOUNDI Roger	Professeur	<i>Chef de Division des SI/ MINESUP</i>
2.	FOUDA NDJODO Marcel Laurent	Professeur	<i>Inspecteur Général Académique/ MINESUP</i>
3.	NDOUNDAM René	Maître de Conférences	En poste
4.	ABESSOLO ALO'O Gislain	Maître de Conférences	<i>Chef de Cellule MINFOPRA</i>
5.	MELATAGIA YONTA Paulin	Chargé de Cours	En poste
6.	TSOPZE Norbert	Maître de Conférences	En poste

6.	AMINOUE HALIDOU	Chargé de Cours	<i>Chef de Département</i>
----	-----------------	-----------------	----------------------------

LISTE DES ENSEIGNANTS

7.	DJAM Xaviera YOUH - KIMBI	Chargée de Cours	En Poste
8.	DOMGA KOMGUEM Rodrigue	Chargé de Cours	En poste
9.	EBELE Serge Alain	Chargé de Cours	En poste
10.	EKODECK Stéphane Gaël Raymond	Chargé de Cours	En poste
11.	HAMZA Adamou	Chargé de Cours	En poste
12.	JIOMEKONG AZANZI Fidel	Chargé de Cours	En poste
13.	KOUOKAM KOUOKAM E. A.	Chargé de Cours	En poste
15.	MESSI NGUELE Thomas	Chargé de Cours	En poste
16.	MONTHÉ DJIADEU Valery M.	Chargé de Cours	En poste
17.	NZEKON NZEKO'O Armel Jacques	Chargé de Cours	En poste
18.	OLLE OLLE Daniel Claude Georges Delort	Chargé de Cours	<i>Directeur Adjoint ENSET Ebolowa</i>
19.	TAPAMO Hyppolite	Chargé de Cours	En poste

20.	BAYEM Jacques Narcisse	Assistant	En poste
21.	MAKEMBE. S. Oswald	Assistant	<i>Directeur CUTI</i>
22.	MAXWELL NDOGNKON MANGA	Assistant	En poste
23.	NDOM Francis Rollin	Assistant	En poste
24.	NKONDOCK. MI BAHANACK. N.	Assistant	En poste

8- DÉPARTEMENT DE MATHÉMATIQUES (MA) (34)

1.	AYISSI Raoult Domingo	Professeur	<i>Chef de Département/D. ENSPY</i>
----	-----------------------	------------	---

2.	KIANPI Maurice	Maître de Conférences	En poste
3.	MBANG Joseph	Maître de Conférences	En poste
4.	MBEHOU Mohamed	Maître de Conférences	<i>Chef de Division/ENSPY</i>
5.	MBELE BIDIMA Martin Ledoux	Maître de Conférences	En poste
6.	NOUNDJEU Pierre	Maître de Conférences	<i>VDRC/FS/UYI</i>
7.	TAKAM SOH Patrice	Maître de Conférences	En poste
8.	TCHAPNDA NJABO Sophonie B.	Maître de Conférences	<i>Directeur/AIMS Rwanda</i>
9.	TCHOUNDJA Edgar Landry	Maître de Conférences	En poste

10.	AGHOUKENG JIOFACK Jean Gérard	Chargé de Cours	<i>Chef Cellule MINEPAT</i>
11.	BOGSO ANTOINE Marie	Chargé de Cours	En poste
12.	BITYE MVONDO Esther	Chargé de Cours	En poste
13.	CHENDJOU Gilbert	Chargé de Cours	En poste
14.	DJIADEU NGAHA Michel	Chargé de Cours	En poste
15.	DOUANLA YONTA Herman	Chargé de Cours	En poste
16.	KIKI Maxime Armand	Chargé de Cours	En poste

LISTE DES ENSEIGNANTS

17	KOKOMO AYISSI Eric Brice	Chargé de Cours	En poste (transfert de l'université de Douala)
18	LOUMNGAM KAMGA Victor	Chargé de Cours	En poste
19	MBAKOP Guy Merlin	Chargé de Cours	En poste
20	MBATAKOU Salomon Joseph	Chargé de Cours	En poste
21	MENGUE MENGUE David Joël	Chargé de Cours	<i>Chef Dpt /ENS Université d'Ebolowa</i>
22	MBIAKOP Hilaire George	Chargé de Cours	En poste
23	NGUEFACK Bernard	Chargé de Cours	En poste
24	NIMPA PEFOUKEU Romain	Chargée de Cours	En poste
25	OGADOA AMASSAYOGA	Chargée de Cours	En poste
26	POLA DOUNDOU Emmanuel	Chargé de Cours	<i>En stage</i>
27	TENKEU JEUFACK Yannick Léa	Chargé de Cours	En poste
28	TCHEUTIA Daniel Duviol	Chargé de Cours	En poste
29	TETSADJIO TCHILEPECK M. Eric.	Chargé de Cours	En poste

30	EBODE ATANGANA Pie Désiré	Assistant	En poste
31	FOKAM Jean Marcel	Assistant	En poste
32	GUIDZAVAI KOUCHERE Albert	Assistant	En poste
33	MAMA ASSANDJE Prosper	Assistant	En poste
34	MANN MANYOMBE Martin Luther	Assistant	En poste
35	MEFENZA NOUNTU Thiery	Assistant	En poste
36	NYOUMBI DLEUNA Christelle	Assistant	En poste

9 - DÉPARTEMENT DE MICROBIOLOGIE (MIB) (24)

1.	ESSIA NGANG Jean Justin	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	KOUITCHEU MABEKU Epse Kouam Laure Brigitte	Professeure	En poste
3.	NYEGUE Maximilienne Ascension	Professeure	<i>Vice-Doyen / DSSE</i>
4.	RIWOM Sara Honorine	Professeure	En poste
5.	SADO KAMDEM Sylvain Leroy	Professeur	En poste

6.	ASSAM ASSAM Jean Paul	Maître de Conférences	En poste
7.	BOUGNOM Blaise Pascal	Maître de Conférences	En poste
8.	MUNE MUNE Martin Alain	Maître de Conférences	En poste
9.	NJIKI BIKOÏ Jacky	Maître de Conférences	En poste
10.	TCHIKOUA Roger	Maître de Conférences	<i>Chef de Service de la Scolarité</i>

LISTE DES ENSEIGNANTS

11.	EHETH Jean Samuel	Chargé de Cours	En poste
12.	ESSONO Damien Marie	Chargé de Cours	En poste
13.	EZO'O MENGO Fabrice Téléstor	Chargé de Cours	En poste
14.	LAMYE Glory MOH	Chargé de Cours	En poste
15.	MEYIN A EBONG Solange	Chargée de Cours	En poste
16.	MONI NDEDI Esther Del Florence	Chargée de Cours	En poste
17.	NKOUDOU ZE Nardis	Chargé de Cours	En poste
18.	NKOUÉ TONG Abraham	Chargé de Cours	En poste
19.	NGOUENAM Romial Joël	Chargé de Cours	En poste
20.	NJAPNDOUNKE Bilkissou	Chargé de Cours	En poste
21.	TAMATCHO KWEYANG Blandine Pulchérie	Chargée de Cours	En poste
22.	SAKE NGANE Carole Stéphanie	Chargée de Cours	En poste
23.	TOBOLBAÏ Richard	Chargé de Cours	En poste
24.	MAYI Marie Paule Audrey	Assistante	En poste

10. DEPARTEMENT DE PHYSIQUE (PHY) (45)

1.	BEN- BOLIE Germain Hubert	Professeur	En poste
2.	BIYA MOTTO Frédéric	Professeur	<i>DG/HYDRO Mekin</i>
3.	DJUIDJE KENMOE ép. ALOYEM	Professeur	En poste
4.	EKOBENA FOU DA Henri Paul	Professeur	<i>Vice-Recteur. Uté Ngaoundéré</i>
5.	ESSIMBI ZOBO Bernard	Professeur	En poste
6.	EYEBE FOU DA Jean sire	Professeur	En poste
7.	FEWO Serge Ibraïd	Professeur	En poste
8.	HONA Jacques	Professeur	En poste
9.	NANA ENGO Serge Guy	Professeur	En poste
10.	NANA NBENDJO Blaise	Professeur	<i>Chef de Département/Uni. Bertoua</i>
11.	NDJAKA Jean Marie Bienvenu	Professeur	<i>Chef de Département</i>
12.	NJANDJOCK NOUCK Philippe	Professeur	En poste
13.	SAIDOU	Professeur	<i>Chef de centre/IRGM/MINRESI</i>
14.	SIEWE SIEWE Martin	Professeur	En poste
15.	SIMO Elie	Professeur	En poste
16.	TABOD Charles TABOD	Professeur	<i>Doyen FS/Univ/Bda</i>
17.	TCHAWOUA Clément	Professeur	En poste
18.	WOAFO Paul	Professeur	En poste

LISTE DES ENSEIGNANTS

19.	ZEKENG Serge Sylvain	Professeur	En poste
20.	VONDOU Derbetini Appolinaire	Professeur	En poste
21.	ENYEGUE A NYAM épouse BELINGA	Maître de Conférences	<i>Chef de Division de la formation continue et à distance/ENSPY</i>
22.	FOUEJIO David	Maître de Conférences	<i>Chef Cell/ MINADER</i>
23.	MBINACK Clément	Maître de Conférences	En poste
24.	MBONO SAMBA Yves Christian U.	Maître de Conférences	En poste
25.	MELI'I Joelle Larissa	Maître de Conférences	En poste
26.	MVOGO ALAIN	Maître de Conférences	En poste
27.	NDOP Joseph	Maître de Conférences	En poste
28.	WAKATA née BEYA Annie Sylvie	Maître de Conférences	<i>DAAC/UYII</i>
29.	WOULACHE Rosalie Laure	Maître de Conférences	<i>En stage depuis février 2023</i>
30.	ABDOURAHIMI	Chargé de Cours	En poste
31.	AYISSI EYEBE Guy François Valérie	Chargé de Cours	En poste
32.	CHAMANI Roméo	Chargé de Cours	En poste
33.	DJOTANG TCHOTCHOU Lucie Angennes	Chargée de Cours	En poste
34.	EDONGUE Hervais	Chargé de Cours	En poste
35.	KAMENI NEMATCHOUA Modeste	Chargé de Cours	En poste
36.	LAMARA Maurice	Chargé de Cours	En poste
37.	NGA ONGODO Dieudonné	Chargé de Cours	En poste
38.	OTTOU ABE Martin Thierry	Chargé de Cours	<i>Directeur Unité de production des réactifs/IMPM</i>
39.	TEYOU NGOUPO Ariel	Chargé de Cours	En poste
40.	TOGUEU MOTCHEYO Alain Bertrand	Chargé de Cours	En poste
41.	WANDJI NYAMSI William	Chargé de Cours	En poste
42.	ETEME Armand Sylvain	Assistant	En poste
43.	NGO MOUELLAS épouse LOTHIN	Assistante	En poste
44.	TCHODIMOU Carole	Assistant	En poste
45.	SOUFFO TAGUEU Merimé	Assistant	En poste

11- DÉPARTEMENT DE SCIENCES DE LA TERRE (ST) (34)

1.	BISSO Dieudonné	Professeur	<i>Chef de Département</i>
2.	EKOMANE Emile	Professeur	<i>Chef Div./Uté Ebolowa</i>

LISTE DES ENSEIGNANTS

3.	GANNO Sylvestre	Professeur	En poste
4.	NDJIGUI Paul-Désiré	Professeur	<i>Vice-Doyen /DPSAA</i>
5.	NGUEUTCHOUA Gabriel	Professeur	<i>CEA/MINRESI</i>
6.	NGOS III Simon	Professeur	En poste
7.	NKOUMBOU Charles	Professeur	En poste
8.	ONANA Vincent Laurent	Professeur	<i>Chef de Département/Uté. Eb.</i>
9.	YENE ATANGANA Joseph Q.	Professeur	<i>Chef Div. /MINTP</i>
10.	TCHOUANKOUE Jean Pierre	Professeur	En poste

11.	Elisé SABABA	Maitre de Conférences	En poste
12.	EYONG John TAKEM	Maître de Conférences	En poste
13.	FUH Calistus Gentry	Maître de Conférences	<i>Sec. D'Etat/MINMIDT(ai)</i>
14.	MAMDEM TAMTO Lionelle Estelle, épouse BITOM	Maitre de Conférences	En poste
15.	MBIDA YEM	Maître de Conférences	En poste
16.	MBESSE Cécile Olive	Maitre de Conférences	En poste
17.	METANG Victor	Maître de Conférences	En poste
18.	NGO BIDJECK Louise Marie	Maître de Conférences	En poste
19.	NJILAH Isaac KONFOR	Maître de Conférences	En poste
20.	NTSAMA ATANGANA Jacqueline	Maître de Conférences	En poste
21.	TCHAKOUNTE Jacqueline épouse NUMBEM	Maître de Conférences	<i>Chef. Cell /MINRESI</i>
22.	TCHAPTCHET TCHATO De P.	Maître de Conférences	En poste
23.	TEMGA Jean Pierre	Maître de Conférences	En poste
24.	ZO'O ZAME Philémon	Maître de Conférences	<i>DG/ART</i>

25.	ANABA ONANA Achille Basile	Chargé de Cours	En poste
26.	KOAH NA LEBOGO Serge P.	Chargé de Cours	En poste
27.	NGO BELNOUN Rose Noël	Chargée de Cours	En poste
28.	NGO'O ZE ARNAUD	Chargé de Cours	En poste
29.	NOMO NEGUE Emmanuel	Chargé de Cours	En poste
30.	TEHNA Nathanaël	Chargé de Cours	En poste
31.	TENE DJOUKAM Joëlle Flore, épouse KOUANKAP NONO	Chargée de Cours	En poste
32.	FEUMBA Roger	Chargé de Cours	En poste
33.	MBANGA NYOBE Jules	Chargé de Cours	En poste

LISTE DES ENSEIGNANTS

Répartition chiffrée des Enseignants de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I

NOMBRE D'ENSEIGNANTS					
DÉPARTEMENT	Professeurs	Maîtres de Conférences	Chargés de Cours	Assistants	Total
BCH	08 (01)	25 (15)	11 (05)	00 (00)	44 (21)
BPA	12 (02)	18 (06)	16 (06)	01 (01)	47 (15)
BPV	08 (02)	11 (03)	14 (06)	06 (03)	39 (14)
CI	06 (01)	14 (02)	05 (01)	03 (01)	28 (05)
CO	06 (01)	14 (05)	11 (03)	02 (00)	33 (09)
ER	01 (00)	/	/	/	01 (0)
IN	03 (00)	03 (00)	13 (01)	05 (00)	24 (01)
MAT	01 (00)	08 (00)	20 (01)	07 (01)	36 (02)
MIB	05 (03)	05 (01)	13 (06)	01 (01)	24 (11)
PHY	17 (01)	11 (04)	13 (01)	04 (02)	45 (08)
ST	10 (00)	14 (05)	09 (02)	00 (00)	33 (07)
Total	67 (11)	123 (41)	125 (32)	29 (09)	342 (88)

Soit un total de **357 (94)** dont :

- Professeurs **67 (11)**
- Maîtres de Conférences **123 (41)**
- Chargés de Cours **125 (32)**
- Assistants **29 (09)**

() = Nombre de Femmes **94**

DEDICACE

DEDICACE

Je dédie cette thèse à mes parents :

Papa NDANKOU Martin

Et

Maman SEUGUET Monique Marguerite

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Chimie Physique et Théorique de l'Université de Yaoundé I au Cameroun et au Laboratoire de Biotechnologie Environnementale à l'Université Polytechnique de Bucarest en Roumanie.

Mes remerciements spéciaux vont au Chef de Département de Chimie Inorganique **Pr. NDI Julius NSAMI** pour m'avoir accepté en tant qu'étudiante dans le Département et pour avoir codirigé cette thèse. Son suivi attentif, ses réflexions pertinentes et sa rigueur dans le travail m'ont été d'une grande utilité.

Je remercie le **Pr. KETCHA Joseph MBADCAM**, pour l'accueil chaleureux qu'il m'a accordé dans son laboratoire et au sein de l'équipe de recherche Chimie-Physique et Théorique.

J'adresse mes remerciements au **Pr. KOUOTOU Daouda**, le codirecteur de thèse pour sa disponibilité, ses conseils scientifiques avisés et les solutions qu'il a su apporter à certaines de mes difficultés rencontrées lors de ces travaux.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux au **Pr. Daniela SIMINA STEFAN** pour avoir accepté de m'accueillir dans le laboratoire de Biotechnologie Environnementale à l'Université Polytechnique de Bucarest (UPB), en Roumanie. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude pour l'intérêt et l'attention qu'elle a porté à ce travail.

J'exprime mes remerciements les plus sincères au **Pr. Maria Letizia RUELLO** pour m'avoir accueillie dans son laboratoire au sein du département des matériaux, Sciences de l'environnement et urbanisme (SIMAU) à l'Université Politecnica de Marche (UNIVPM) en Italie. Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance pour l'opportunité qu'elle m'a offerte et je remercie sincèrement l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

Aux membres du jury de ma thèse pour l'honneur qu'ils me font d'apporter leurs jugements à ce travail, je leur adresse mes sincères remerciements.

J'adresse également mes remerciements au **Pr. BELIBI Placide** pour ses encouragements.

Je remercie **Dr. LEKENE Blaise**, **Dr. ANKORO Naphtali** et **Dr. DANTIO Christian** pour leur disponibilité, les remarques et critiques scientifiques très pertinentes.

Mes remerciements vont à l'endroit de **Mr. BENDOUE Serge** et **Dr. KOUOH Paul-Michel**, pour leur disponibilité et les multiples échanges durant la rédaction de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à l'Université de Yaoundé I, plus particulièrement à la Faculté des Sciences avec une mention spéciale à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation académique.

REMERCIEMENTS

Je remercie mes amies et camarades **Dr NDZANA Emma, MAMBOU Prisca, NTANG Albert, DJADJEU Franck, KENGNE Elvis, OUAFO Geferson, KUIDA Kerane, NYAKA Franka, MAYEUKU Wilfried, BANGUE Yves** et j'en oublie certainement pour l'harmonie et la collaboration scientifiques qui ont toujours animé nos relations.

J'adresse mes remerciements à mon fiancé **Dr. TAGANG TENE Nelson Sergeo** pour ses conseils et son soutien infailible durant mon parcours doctoral.

Un vif remerciement aux membres de ma famille et tout particulièrement à mes frères qui m'ont encouragé durant ces années de travail. En particulier **NYA Franky, DJENDJI Morel, NGAPA Christian, NGAHANNE Loïc** et **DJAPA Gadiel**.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

LISTE DES ENSEIGNANTS PERMANENTS ANNÉE ACADEMIQUE 2023/2024	i
DEDICACE.....	xiii
REMERCIEMENTS.....	xiv
ABREVIATIONS ET SYMBOLES	xx
LISTES DES FIGURES	xxii
LISTE DES TABLEAUX.....	xxv
RESUME.....	xxvii
ABSTRACT	xxviii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE	5
I.1 Les généralités sur la pollution de l'eau	5
I.1.1 Les sources de pollution des eaux.....	6
I.1.2 Les principaux polluants des eaux	7
I.2 Les méthodes de dépollution des eaux	15
I.2.1 Le procédé biologique.....	15
I.2.2 Le procédé chimique.....	16
I.2.3 Le procédé physique	16
I.3 Les généralités sur le phénomène d'adsorption.....	18
I.3.1 L'adsorption physique	18
I.3.2 L'adsorption chimique	19
I.3.3 Le mécanisme d'adsorption	20
I.3.4 Les paramètres affectants l'adsorption	21
I.4 Les isothermes d'adsorption.....	22
I.4.1 Les types d'isotherme d'adsorption	22
I.4.2 Les modèles mathématiques d'isothermes.....	23
I.5 La cinétique d'adsorption	25
I.5.1 Les modèles mathématiques de cinétique.....	25
□ Le modèle cinétique du pseudo second ordre.....	26
□ Le modèle d'Elovich	26
□ Le modèle de diffusion intra particulaire	26
I.6 Les fonctions d'erreurs	27
I.6.1 RMSE.....	27

I.6.2 Le coefficient de corrélation (R^2).....	27
I.6.3 Chi-carré	27
I.7 Les généralités sur les plans d'expériences.....	27
I.7.1 Les principes fondamentaux de la conception d'expériences	27
I.7.2 La terminologie de la méthodologie de la recherche expérimentale	28
I.7.3 Le plan Composite Centré	31
I.8 Les adsorbants	32
I.8.1 Les charbons actifs.....	32
I.8.2 Les biosorbants	37
I.9 Les composites à base d'alginate / biosorbants	45
I.10 L'étude de réutilisation.....	46
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES	48
II.1 Réactifs chimiques utilisés	48
II.2 Synthèse des adsorbants	49
II.2.1 Elaboration des biosorbants.....	49
II.2.2 Synthèse du composite biosorbant- sodium alginate.....	49
II.2.3 Préparation du charbon actif.....	51
II.3 Analyses immédiates des coques d' <i>Adansonia digitata</i>	51
II.3.1 Taux d'humidité	52
II.3.2 Taux de matières volatiles	52
II.3.3 Taux de cendres	52
II.3.4 Taux de carbone fixe	52
II.4 Optimisation des conditions de préparation du charbon actif.....	53
II.4.1 Plan d'expérience et conditions expérimentales correspondantes.....	53
II.5 Caractérisation des matériaux élaborés	54
II.5.1 Méthodes d'analyses chimiques	55
II.5.2 Méthodes d'analyses physiques.....	57
II.6 Spectrophotométrie UV-Visible.....	59
II.7 Préparation des solutions de polluants	60
II.7.1 Préparation des solutions de phénobarbital	60
II.7.2 Préparation des solutions d'orange II	60
II.7.3 Préparation des solutions de bleu de méthylène	60
II.8 Etude des paramètres d'adsorption	61
II.8.1 Influence du pH	61

II.8.2 Influence de la force ionique	61
II.8.3. Cinétique d'adsorption	62
II.8.4. Isotherme d'adsorption	62
II.9 Etude de la désorption	62
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....	63
III.1 Résultats de caractérisation des biosorbants	63
III.1.1 Analyses immédiates des coques de baobab (<i>adansonia digitata</i>)	63
III.1.2 Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier des biosorbants	64
III.1.3 Diffractogramme des rayons X	65
III.1.4 Analyse texturale de la biomasse	65
III.1.5 Analyses thermiques et calorimétriques des biosorbants.....	66
III.1.6 Analyse par Microscopie électronique à balayage.....	68
III.2 Résultat de l'influence de la taille <i>d'Adansonia digitata</i> sur la production du charbon actif.....	69
III.3 Résultats de d'optimisation de la préparation du charbon actif.....	70
III.4 Estimation du coefficient de régression des réponses étudiées	71
III.5 Résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) pour la préparation du charbon actif	74
III.6 Graphes de la probabilité normale pour la préparation du charbon actif.....	78
III.7 Surfaces de réponses et courbes d'isoréponses.....	80
III.7.1 Indice d'iode.....	80
III.7.2 Indice de bleu de méthylène.....	81
III.7.3 Taux de conversion	84
III.8 Expérience de validation des conditions de préparation du charbon actif.....	85
III.9 Caractérisation du charbon actif	86
III.9.1 Infra-rouge à transformée de Fourier	86
III.9.2 Analyse thermique du charbon actif.....	87
III.9.3 Analyse par Microscopie électronique à balayage.....	88
III.9.4 Analyse texturale du charbon actif.....	89
III.10 Résultats de caractérisation du composite biosorbant- sodium alginate.....	90
III.10.1 Morphologie	90
III.10.2 Analyse par Microscopie électronique à balayage du composite CAB	91
III.10.3 Infrarouge a transformé de Fourier du composé biosorbant–sodium alginate. 92	
III.10.4 Analyse par diffraction des rayons X.....	93

III.10.5 Analyse texturale du composite	94
III.10.6 Le taux de gonflement des billes.....	95
III.11 Résultats de caractérisation par IN, MBN, PH _{PCN} et Boehm des différents matériaux.....	96
III.11.1 Résultat de caractérisation par indice de bleu de méthylène.....	96
III.11.2 Résultat de caractérisation par indice d'iode.....	97
III.11.3 Détermination du pH au point de charge nulle	98
III.11.4 Résultat du dosage Boehm	98
III.12 Résultats des expériences d'adsorption en mode batch	100
III.12.1 Adsorption du Phénobarbital.....	100
III.12.2 Adsorption du Bleu de méthylène et de l'Orange II	110
III.13 Caractérisation des adsorbants après adsorption du BM et O II par IRTF	126
III.14 Etude de la régénération de CAB chargé de BM et O II	127
III.15 Comparaison de la rétention du BM et O II par nos adsorbants avec les autres adsorbants de la littérature	129
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	130
REFERENCES	133
ANNEXES.....	156
PUBLICATION.....	151

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

AD	Coques de baobab (<i>Adansonia Digitata</i>)
ADN	Acide Désoxyribonucléique
ANOVA	Analyse de Variance
ARN	Acide Ribonucléique
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Analyse Thermogravimétrique
B1	Biosorbant de taille supérieure à 1,6 mm
B2	Biosorbant de taille égale à 0,16 mm
B3	Biosorbant de taille inférieure à 0,16 mm
B3-O II	Orange II adsorbé sur le biosorbant B3
BET :	Analyse Brunauer-Emmet-Teller
BM	Bleu de Méthylène
CA	Charbon Actif
CAB	Biocomposé Biosorbant/ sodium alginate
COV	Composé Organique Volatile
DSC :	Differential scanning calorimetry
D-K-R	Dubinín-Kaganer-Radushkevich
EDX	Spectroscopie de Rayon X a Dispersion d'Energie
FAO	Food and Agriculture organisation (Organisation pour l'Alimentation et l'Agriculture)
G	l'acide α -L-gulonique (G),
IN	Iodine Number (Indice d'iode)
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IRTF	Infra rouge à Transformé de Fourier
M	Acide β -D-mannuronique (M)
MBN	Methylen Blue Number (Indice de bleu de méthylène)
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MO	Microscope Optique
O II	Orange II
PCC	Plan Composite Centré
PHB	Phénobarbital
pH _{PCN}	pH du Point de Charge Nulle
RMSE	Root Mean Square Error

ABREVIATIONS ET SYMBOLES

SA	Sodium Alginate
SS	Sum of squares
STEP	Station d'Épuration
TG	Taux de Gonflement

LISTES DES FIGURES

LISTES DES FIGURES

Figure 1: Les sources de pollution de l'eau 6

Figure 2: Cycle de contamination des eaux par les médicaments et leurs résidus..... 15

Figure 3 : Mécanisme d'adsorption 18

Figure 4: Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption 20

Figure 5: Types d'isotherme d'équilibre d'adsorption..... 22

Figure 6 : Schéma d'un plan composite centré à 3 facteurs 31

Figure 7 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) 33

Figure 8: Représentation graphique des pores dans le charbon actif 34

Figure 9: Représentation de quelques fonctions de surface sur un charbon actif 34

Figure 10: Diversité des algues brunes 38

Figure 11 : Présentation d'une structure d'alginate 39

Figure 12: Procédé chimique d'obtention de l'alginate 40

Figure 13: Mécanisme de formation d'un gel d'alginate de calcium..... 43

Figure 14: Images de l'arbre du baobab, des fruits, de la pulpe et des coques de fruit de baobab 44

Figure 15 : Protocole d'obtention des biosorbants..... 49

Figure 16: Synthèse du composite biosorbant-alginate par la méthode d'extrusion..... 50

Figure 17: Protocole de préparation du charbon actif à partir des coques de baobab broyé... 51

Figure 18: Spectres d'absorption IR des différents biosorbants 64

Figure 19: Diffractogramme des rayons X de B3 65

Figure 20: Isotherme d'adsorption de (a) B2 et (b) B3 66

Figure 21: Courbes ATG et DSC des biosorbants (a) B1, (b) B2 et (c) B3 67

Figure 22: Microscopie électronique à balayage (MEB) de (a) B1, (b) B2, (c) B3 couplé à l'EDX..... 68

Figure 23: Graphes de la probabilité normale (%) en fonction des résidus (a) MBN, (b) IN, (c) taux de conversion 79

Figure 24: (a) Surface de réponse, (b) Courbe de contour, de l'indice d'iode : effet de la température et du temps sur la préparation du charbon actif 80

Figure 25: (a) surface de réponse, (b) Courbe de contour, de l'indice d'iode : effet de la température et du ratio sur la préparation du charbon actif..... 81

Figure 26: (a) surface de réponse, (b) Courbe de contour, de l'indice de bleu de méthylène : effet de la température et du temps sur la préparation du charbon actif	82
Figure 27: (a) surface de réponse, (b) Courbe de contour, de l'indice de bleu de méthylène: effet de la température et du ratio sur la préparation du charbon actif.....	83
Figure 28: (a) surface de réponse, (b) Courbe de contour, de l'indice de bleu de méthylène: effet du temps et du ratio sur la préparation du charbon actif.....	83
Figure 29: (a) surface de réponse, (b) Courbe de contour, du taux de conversion: effet du temps et de la température sur la préparation du charbon actif.....	84
Figure 30 : Spectres d'absorption IR de B3 et AC.....	86
Figure 31: Courbes ATG/DSC du charbon actif.....	87
Figure 32: Microscopie électronique à balayage (MEB) du charbon actif couplé à l'EDX...	88
Figure 33: Isotherme d'adsorption du charbon actif.....	89
Figure 34: Microscopie optique de CAB	91
Figure 35: Micrographies électroniques à balayage de CAB couplé à L'EDX	91
Figure 36: Spectres d'absorption IRTF de CAB.....	92
Figure 37: Spectres d'absorption IRTF de B3, SA et CAB	93
Figure 38: Diffractogrammes des rayons X de CAB et B3	93
Figure 39 : Isotherme d'adsorption du composite.....	94
Figure 40: (a) Billes humides, (b) Billes sèches	95
Figure 41: Indice de bleu de méthylène de B1, B2, B3, et CA (a) et de CAB et B3 (b)	96
Figure 42: Indice d'iode de B1, B2, B3, et CA (a) et de CAB et B3 (b)	97
Figure 43 : pH au point de charge nulle de B1, B2, B3, CA, AL et CAB	98
Figure 44 : Fonctions acide et basique de surface de B3, CA, AL et CAB	99
Figure 45: Variation du pH (a), variation du temps de contact (b), Variation de la dose d'adsorbant (c), Variation de la concentration initiale (d).....	100
Figure 46 : Modèles d'isothermes d'adsorption de B1 (a), B2 (b), B3 (c) et CA (d)	104
Figure 47: Ajustement non linéaire des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo- second ordre, d'Elovich (a-d) et de diffusion Intra particulaire(e-f)	107
Figure 48: Variation du pH d'adsorption du BM et O II sur B3 et CAB.....	111
Figure 49: Variation du temps de contact sur l'adsorption du BM et O II sur B3 et CAB...	112
Figure 50: Variation de la masse d'adsorbants pour l'adsorption du BM et O II sur B3 et CAB.....	114
Figure 51: Variation de la dose d'adsorbat pour l'adsorption du BM et O II sur B3 et CAB.....	114

Figure 52: Influence de la force ionique pour l'adsorption du BM et O II sur B3 et CAB ..	116
Figure 53: Ajustements non linéaires des modèles de Langmuir, Freundlich, D-K-R et Sips	118
Figure 54: Ajustements non linéaires des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, d'Elovich et de diffusion Intraparticulaire	123
Figure 55: Ajustement non linéaire des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo- second ordre, d'Elovich et de diffusion Intra particulaire	125
Figure 56 : Spectres d'absorption IR des différents matériaux avant et après adsorption....	127

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Structure et caractéristiques physico-chimiques de l'orange II.....	10
Tableau II : Structure et caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène	12
Tableau III : Structure et caractéristiques physico-chimiques du phénobarbital	13
Tableau IV : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption	19
Tableau V: Exemple de domaine de variation des facteurs	29
Tableau VI: Exemple de plan d'expérience.....	30
Tableau VII: Classification des pores selon l'UICPA.....	33
Tableau VIII: Teneur en acide mannuronique et guluronique par espèce	39
Tableau IX: Quelques utilisations de l'alginate.....	42
Tableau X : Quelques utilisations des coques d' <i>Adansonia digitata</i>	45
Tableau XI : Noms, formules et pureté des Réactifs chimiques utilisés	48
Tableau XII : Variables naturelles, variables codées et les différents niveaux	53
Tableau XIII : Matrice d'expériences	54
Tableau XIV: Analyses immédiates des coques de fruit baobab	63
Tableau XV : Indices d'Iode, de bleu de méthylène et taux de conversion de B1 et B2.....	70
Tableau XVI : Matrice expérimentale pour la préparation du charbon actif.....	70
Tableau XVII : Coefficient de régression estimé pour l'indice d'iode	72
Tableau XVIII: Coefficient de régression estimé pour l'indice de bleu de méthylène.....	72
Tableau XIX : Coefficient de régression estimé pour le taux de conversion	73
Tableau XX : Résultats de l'analyse de variance pour l'indice d'iode.....	75
Tableau XXI : Résultats de l'analyse de variance pour l'indice de bleu de méthylène	76
Tableau XXII : Résultats de l'analyse de variance pour le taux de conversion.....	77
Tableau XXIII : Valeurs des coefficients de corrélation.....	79
Tableau XXIV : Valeurs prédites des facteurs et réponses à tester	85
Tableau XXV : Résultats théoriques et expérimentaux pour la validation de la préparation du charbon actif	85
Tableau XXVI: Surface spécifique, surface des micropores et volume des pores.....	90
Tableau XXVII : Surface spécifique, surface des micropores et volume des pores	94
Tableau XXVIII : Comparaison de la capacité d'adsorption de B1, B2, B3 et du CA avec divers supports pour la rétention du PHB.....	103
Tableau XXIX : Paramètres et coefficients d'ajustement des isothermes d'adsorption	105
Tableau XXX : Paramètres et coefficients d'ajustement des modèles cinétiques d'adsorption du PHB.....	108

Tableau XXXI: Paramètres et coefficients d'ajustement des isothermes d'adsorption du BM sur le CAB et B3.....	120
Tableau XXXII: Paramètres et coefficients d'ajustement des isothermes d'adsorption de O II sur le CAB et B3.....	122
Tableau XXXIII : Paramètres et coefficients d'ajustement des modèles cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène.	124
Tableau XXXIV : Paramètres et coefficients d'ajustement des modèles cinétiques d'adsorption de l'orange II.....	126
Tableau XXXV : Comparaison de la capacité d'adsorption de B3 et CAB avec divers supports pour la rétention du BM et O II.....	129

RESUME

Résumé

Le présent travail vise à évaluer et à comparer les performances d'adsorption des biosorbants de différentes tailles (B1, B2, B3) et du charbon actif (CA), tous dérivés des coques de baobab (*adansonia digitata*) vis-à-vis d'un produit pharmaceutique, le phénobarbital (PHB) ainsi que celles du biocomposite (CAB) et du biosorbant (B3) vis à vis de deux colorants : le bleu de méthylène (BM) et l'orange II (O II).

L'analyse IRTF a révélé la présence de plusieurs groupes fonctionnels (O-H, C=O, C=C et C-O-C) à la surface des biosorbants, indiquant leur forte affinité avec les composés organiques. La MEB a mis en évidence une porosité importante, essentielle à l'amélioration des performances d'adsorption. Par ailleurs, les résultats de DRX ont confirmé l'incorporation réussie du biosorbant B3 dans la matrice sodium alginate, comme en témoigne l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction sans modification de leur position. Le biocomposite obtenu présente un taux de gonflement de 79,05 %, traduisant une excellente capacité de rétention d'eau, essentielle à la diffusion des polluants. L'optimisation des conditions de préparation du charbon actif par le plan composite centré, a permis la préparation selon les paramètres de température 332°C, 1 h 37 min de temps de résidence et un rapport d'imprégnation de 1.1 favorisant un développement significatif de la porosité. Les études d'équilibre et cinétiques d'adsorption du PHB en mode batch ont montré que le biosorbant B3 présente une affinité élevée pour le PHB, avec une capacité d'adsorption de 47,1 mg/g en 60 min, contre 43,6 mg/g pour le charbon actif. Pour l'adsorption des colorants organiques, CAB a montré une capacité d'adsorption de 48,92 mg/g et B3 de 48,32 mg/g pour une concentration initiale de BM de 50 mg/L. Pour l'orange II, les performances d'adsorption enregistrées sont de 22,78 mg/g pour CAB et 22,67 mg/g pour B3. L'étude de la force ionique, par l'ajout de sels (KCl et NaCl), a démontré une capacité d'adsorption plus élevée du composite comparé au biosorbant. L'analyse des cinétiques d'adsorption et la confrontation avec les résultats IRTF suggèrent un mécanisme d'adsorption par physisorption. Enfin, l'étude de régénération du CAB a montré qu'il peut être réutilisé au-delà de trois cycles, avec une perte d'efficacité limitée à 16 %. Ces résultats confirment que B3 est particulièrement efficace pour la séquestration du PHB, tandis que son dopage au sodium alginate a permis d'obtenir un biomatériau multifonctionnel combinant efficacité, durabilité et faible impact environnemental. Ainsi, CAB et B3 s'imposent comme des adsorbants prometteurs pour le traitement des polluants organiques présents dans les eaux usées.

Mots clés : Charbon actif, coques de baobab, sodium alginate, biocomposite, adsorption, phénobarbital, orange II, bleu de méthylène.

ABSTRACT

Abstract

The aim of this study was to evaluate and compare the adsorption performance of biosorbents of different sizes (B1, B2, B3) and activated carbon (CA), all derived from baobab (*Adansonia digitata*) shells, against a pharmaceutical product, phenobarbital (PHB), as well as that of the biocomposite (CAB) and biosorbent (B3) against two dyes, methylene blue (BM) and orange II (O II).

The FTIR analysis revealed the presence of several functional groups (O-H, C=O, C=C, and C-O-C) on the surface of the biosorbents, indicating their high affinity for organic compounds. Additionally, SEM demonstrated a well-developed porosity, which is essential for enhancing adsorption performance. Furthermore, XRD confirmed the successful incorporation of the biosorbent B3 into the sodium alginate matrix, as evidenced by the increased intensity of diffraction peaks without any significant shifts. The resulting biocomposite exhibited a swelling rate of 79.05%, reflecting its excellent water retention capacity, which is crucial for pollutant diffusion. The optimisation of activated carbon preparation, carried out using the central composite design, led to its synthesis from baobab fruit shells through chemical activation. The optimised parameters 332°C, a residence time of 1 hour 37 minutes, and an impregnation ratio of 1.1, favoured a significant enhancement in porosity. The equilibrium and adsorption kinetics studies of PHB in batch mode demonstrated a strong affinity of the biosorbent B3 for PHB, with an adsorption capacity of 47.1 mg/g in 60 minutes, surpassing the 43.6 mg/g achieved by activated carbon. Regarding the adsorption of organic dyes, CAB exhibited an adsorption capacity of 48.92 mg/g, while B3 recorded 48.32 mg/g for an initial BM concentration of 50 mg/L. In the case of Orange II, the measured adsorption capacities were 22.78 mg/g for CAB and 22.67 mg/g for B3, with an equilibrium time of 10 minutes. The ionic strength study, conducted by adding salts (KCl and NaCl), demonstrated a higher adsorption capacity for the composite compared to the biosorbent. The analysis of adsorption kinetics and the comparison with FTIR results suggest a physisorption-based adsorption mechanism. Finally, the regeneration study of CAB indicated that it can be reused beyond three cycles, with an efficiency loss limited to 16%. These findings confirm that B3 is particularly effective in PHB sequestration, while its doping with sodium alginate resulted in a multifunctional biomaterial, combining efficiency, durability, and low environmental impact. Thus, CAB and B3 emerge as promising adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater.

Key words: Activated carbon, baobab shells, sodium alginate, biocomposite, adsorption, phenobarbital, Orange II, methylene blue.

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

La croissance démographique mondiale, couplée à l'essor des industries chimiques (pharmaceutiques, textiles, agroalimentaires et cosmétiques), exerce une pression sans précédente sur les ressources naturelles [1]. Cette situation conduit à une pollution environnementale posant des défis majeurs pour la disponibilité et une eau de qualité [1]. L'accès à cette ressource vitale de plus en plus difficile, accentue la vulnérabilité des populations et la pauvreté dans les pays en développement [2]. Les eaux polluées contiennent généralement des pesticides, des métaux lourds, des produits de soins personnels, des colorants et des produits pharmaceutiques nocifs, qui altèrent considérablement leur qualité [3]. Ces deux derniers polluants, de plus en plus répandus, représentent une menace grandissante pour les écosystèmes aquatiques [2].

Chaque année, des milliers de produits pharmaceutiques sont utilisés en médecine humaine et vétérinaire. Le phénobarbital (PHB), composé pharmaceutique, est couramment prescrit pour traiter des affections telles que l'épilepsie, l'insomnie, les accidents vasculaires cérébraux (AVC) et pour soulager les symptômes d'anxiété ou de tension en agissant sur les neurotransmetteurs du système nerveux [4]. Cependant, plusieurs études soulignent la nécessité de surveiller de près l'utilisation du PHB en raison de sa capacité à perturber le fonctionnement hormonal chez les organismes aquatiques et avoir des effets négatifs sur leur comportement et leur reproduction affectant ainsi les chaînes alimentaires aquatiques et l'exposition de l'homme [5]. En raison de son faible coût, le PHB est l'un des médicaments les plus prescrits dans le monde. Il est important de noter que, ce médicament est classé parmi les substances vénéreuses et a été désigné comme un contaminant aquatique à haute prévalence [6].

Si les résidus de médicaments représentent une menace invisible pour les écosystèmes aquatiques, les colorants eux offrent une image plus tangible de la pollution due à leurs teintes vives et variées. Leur production annuelle totale est estimée à 800 000 tonnes, dont environ 15 % sont rejetés sans traitement préalable dans les effluents industriels [7]. Ces rejets causent des dégâts sévères sur la flore et la faune aquatique [8]. Parmi ces colorants, nous nous sommes intéressés au bleu de méthylène et à l'orange II. Retrouvés dans les eaux à des concentrations non négligeables, ils sont considérés comme dangereux pour l'environnement en raison de leurs structures chimiques complexes contenant des cycles aromatiques, qui les rendent non biodégradables dans des conditions aérobies [8]. Leur résistance et leur utilisation accrue à l'échelle mondiale font d'eux des substances particulièrement préoccupantes. Car, ils s'accumulent dans les sols, les eaux et les organismes vivants créant une menace pour les

générations futures [9]. Les stations d'épuration confrontées à leur volatilisation, leur faible biodégradabilité et leur forte affinité pour les boues se trouvent limitées dans leur capacité à traiter ces polluants [10]. Par conséquent, l'amélioration de la qualité de l'eau nécessite le développement des technologies de traitement avancées visant à éliminer ces micropolluants et à garantir la sécurité des ressources en eau.

Des études scientifiques ont proposés plusieurs techniques pour traiter les eaux polluées, telles que l'adsorption [11], l'oxydation chimique [13], la nanofiltration [13], la biodégradation [14], et l'osmose inverse [13]. Cependant, la plupart de ces méthodes présentent une faible efficacité de traitement pour des petites concentrations de polluant, des coûts de traitement élevés et la génération de grandes quantités de sous-produits. L'adsorption se distingue comme, une méthode prometteuse pour éliminer les polluants des eaux même à de faibles concentrations grâce à son efficacité élevée, sa facilité d'implémentation, la possibilité de régénérer l'adsorbant réduisant ainsi la quantité de sous-produits [15]. Ce processus de surface implique une interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Au fil des années, divers adsorbants ont été utilisés. Parmi ces adsorbants on retrouve des adsorbants carbonés (charbons actifs) et non carbonés (biosorbants) dérivés de bois, d'algues et de sous-produits agricoles. Le charbon actif en particulier a fait l'objet de nombreuses recherches en raison de sa disponibilité et de sa grande capacité d'adsorption [16]. Les biosorbants quant à eux, se distinguent au vu de leurs efficacités d'adsorption des composés organiques due à la présence des groupements fonctionnels tels que les groupes hydroxyles, carboxyles et amines sur leur surface [17].

Pour développer des technologies de traitement des eaux usées efficaces et durables, il est essentiel de synthétiser des matériaux adsorbants à faible coût et respectueux de l'environnement à partir de ressources organiques renouvelables, comme les sous-produits agricoles. Selon la FAO (Organisation pour l'alimentation et l'agriculture), le Cameroun cultive annuellement environ 760 hectares d'arbres produisant des fruits en coque, incluant le baobab (données de 2021 et 2022) [18]. Le baobab (*adansonia digitata*), est un arbre présent dans les savanes sèches et chaudes d'Australie et d'Afrique, il appartient à la famille des bombacacées. Ses graines et sa pulpe sont largement utilisées pour la médecine, l'alimentation et les boissons générant ainsi une grande quantité de coques, considérées comme des déchets principaux [19]. En effet, ces coques contiennent 54,08% de lignine, 24,87% de cellulose, 21,05% d'hémicellulose, 5,17% de cendres, 6,48% d'humidité et 1,22% de carbone [20]. Cette composition unique fait des coques de baobab, des adsorbants prometteurs pour le traitement

des eaux usées [20]. Dans le contexte de l'économie circulaire, il est primordial de valoriser ces résidus en les utilisant comme matériaux adsorbants pour le perfectionnement des techniques d'élimination de certains composés organiques dangereux des eaux usées.

Ainsi, l'utilisation d'adsorbants naturels est une voie prometteuse. Cependant, la taille des particules de ces adsorbants joue un rôle crucial dans leur efficacité. Des études ont montré qu'une granulométrie fine favoriserait la présence de pores et augmenterait ainsi la surface spécifique disponible pour l'adsorption [21, 22]. Néanmoins, cette approche soulève des défis en termes de récupération des adsorbants en solution aqueuse. Il est donc essentiel d'optimiser la granulométrie afin de pouvoir concilier efficacité d'adsorption et facilité de récupération.

Cependant, l'intérêt de produire des adsorbants avec des performances améliorées a conduit les chercheurs à développer des matériaux aux propriétés multiples, tels que les composites [23]. En tenant compte de l'utilisation des biomasses disponibles, peu coûteuses et respectueuses de l'environnement, nous faisons donc appel au polymère naturel sodium alginate, comme matrice pour encapsuler les adsorbants issus des coques de baobab. Ce polymère naturel, offrirait une alternative écologique aux agents d'encapsulation synthétiques, tout en réduisant l'impact environnemental.

D'où cette étude vise à développer de nouveaux matériaux innovants, répondant aux principes de la chimie verte afin d'optimiser les méthodes de traitement des eaux. Ainsi, la synthèse d'un biocomposite par extrusion à partir de coques de baobab et du sodium alginate, constituerait une avancée dans le domaine des matériaux composites. A notre connaissance, cette combinaison spécifique de matériaux n'a pas encore été étudiée pour l'adsorption des polluants choisis, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour le développement de procédés de traitement d'eau plus durables et performants. Spécifiquement, cette étude vise à :

- ✚ Elaborer les biosorbants par granulométrie et préparer le charbon actif par activation chimique des coques de baobab en utilisant la méthode des plans d'expériences et évaluer leur efficacité d'adsorption vis-à-vis du Phénobarbital;
- ✚ Synthétiser le composite adsorbant/sodium alginate en utilisant la méthode par extrusion puis évaluer la capacité d'adsorption du composite vis-à-vis du Bleu de méthylène et l'orange II;
- ✚ Faire une étude de la stabilité et la réutilisabilité du composite synthétisé.

L'intérêt de ce travail est donc d'apporter une meilleure solution dans le développement des matériaux adsorbants efficaces et à moindre coût pour l'application au traitement des eaux

polluées par le phénobarbital, le bleu de méthylène et l'orange II et, de promouvoir ces matériaux à l'échelle industrielle. Le présent travail est organisé comme suit :

Premier chapitre : Il offre une vue d'ensemble sur l'état de l'art concernant la pollution de l'eau par divers polluants, notamment le phénobarbital, le bleu de méthylène et l'orange II ainsi que les différentes méthodes de dépollution. Nous explorerons également le phénomène d'adsorption, la méthodologie de surface de réponse et les adsorbants, en détaillant leurs méthodes de production, leurs structures physico-chimiques et leurs divers domaines d'application. Enfin, nous présenterons un aperçu des méthodes de régénération des adsorbants.

Deuxième chapitre : Il détaille le matériel et les méthodes employés dans cette étude, en décrivant les caractéristiques de la biomasse utilisée et les protocoles de préparation et de synthèse des différents adsorbants. Il présente également les techniques de caractérisation ainsi que l'étude des paramètres d'adsorption et de désorption.

Troisième chapitre : Il présente et discute les résultats obtenus, en commençant par la caractérisation des biosorbants, du charbon actif et du biocomposé CAB. Nous examinerons par la suite les performances d'adsorption des adsorbants (B1, B2, B3 et CA) vis-à-vis du phénobarbital et les performances de B3 et CAB vis à vis à deux colorants, le bleu de méthylène (cationique) et l'orange II (anionique). Enfin, nous aborderons les résultats des études cinétiques, des isothermes, de la réutilisation et la stabilité du composite synthétisé. Nous terminerons ce manuscrit par la conclusion générale et les perspectives.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Introduction

La pollution de l'eau est une préoccupation globale touchant aussi bien les pays développés que les pays en voie de développement. Elle est causée par le rejet de substances nocives qui altèrent la qualité de l'eau, rendant son utilisation dangereuse pour la vie humaine et aquatique [24]. Au Cameroun, cette problématique s'intensifie en raison de la gestion inadéquate des déchets, de l'insuffisance des points d'eau et des services d'assainissement avec des conséquences notables sur la santé publique et l'environnement [25]. Face à cette situation, il est impératif de mettre en œuvre des stratégies efficaces pour atténuer ce problème, en privilégiant des méthodes de traitement des eaux usées accessibles à tous. L'adsorption se présente comme une solution viable, facile à mettre en œuvre et nécessitant l'emploi d'adsorbant, qui dans notre étude est représenté par les coques de baobab (*adansonia digitata*) et par un composite à base d'*adansonia digitata* et du sodium alginate. Ces coques, sous-produits agricoles souvent laissés sans utilisation, offrent plusieurs avantages tels que leur accessibilité, leur abondance, leur efficacité vis-à-vis des polluants et leur faible coût comparé aux adsorbants commerciaux. Traditionnellement utilisées comme vaisselles, transformées en cendre pour la fabrication du bicarbonate de soude, ou encore utilisées comme substitut du bois de chauffage [26,27]. Ces coques sont riches en fibres et bien d'autres éléments qui leurs confèrent d'excellentes propriétés d'adsorption.

L'utilisation de ce biomatériau pourrait représenter une alternative plus écologique et économique aux adsorbants conventionnels pour la dépollution des eaux usées.

I.1 Les généralités sur la pollution de l'eau

La production et l'usage de nombreuses substances chimiques entraînent inévitablement leur accumulation dans les effluents, des sources de production d'eau et dans l'environnement. Cela peut avoir un impact négatif sur les organismes vivants, en raison de la toxicité directe ou chronique de ces substances ou des produits dérivés de leurs métabolismes [28]. Les activités humaines, notamment industrielles, agricoles ou urbaines (Figure 1), sont les principales sources de pollution de l'eau [29]. On distingue ainsi trois grandes formes de pollution : la pollution biologique, la pollution physique et la pollution chimique.

La pollution biologique est une forme de pollution endogène, résultant du surdéveloppement de micro-organismes ou de végétaux, qui entraîne une mortalité élevée chez d'autres organismes présents. Ce surdéveloppement est souvent la conséquence d'une action

humaine, comme les rejets microbiologiques contenant des virus, des bactéries et des champignons [30].

La pollution physique quant à elle se manifeste par la présence de diverses particules de différentes tailles dans l'eau. Elle peut être due aux rejets des centrales thermiques, à la pollution radioactive et à la présence de matières en suspension [31].

La pollution chimique résulte d'une dégradation de la qualité de l'eau due à la libération des substances toxiques dans les cours d'eau, à l'instar des nitrates, des phosphates, des éléments traces métalliques, des colorants, des résidus de médicaments et bien d'autres. Ces substances nocives peuvent exercer un effet toxique sur les matières organiques, les rendant ainsi dangereuses [32].

La pollution de l'eau est donc un problème complexe qui nécessite une approche multidimensionnelle pour sa résolution. Pour cela, il est crucial de mettre en place des stratégies pour la prévention et le contrôle de la qualité de l'eau. Cela implique non seulement des efforts pour réduire la production et l'utilisation des substances chimiques nocives, améliorer les méthodes de traitement des eaux usées, mais aussi identifier les différentes sources de pollution.

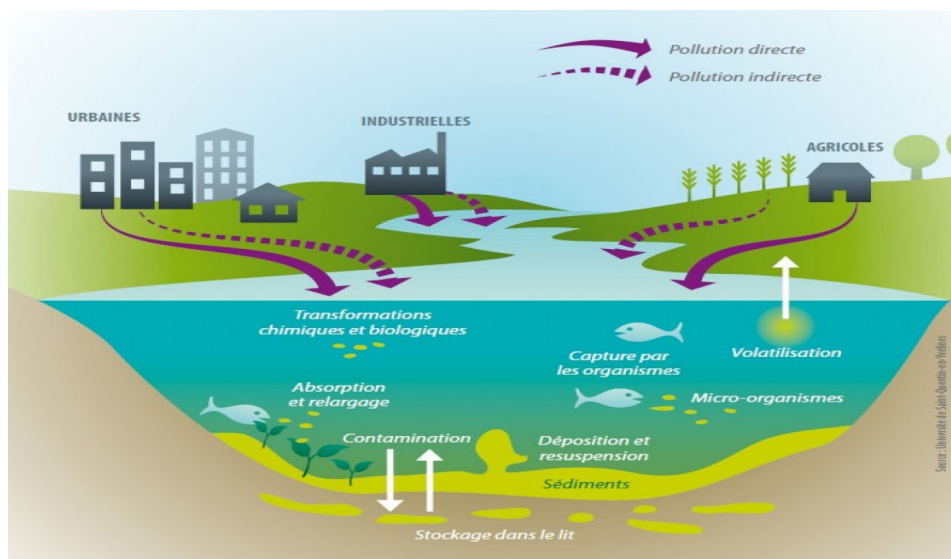


Figure 1: Les sources de pollution de l'eau [29]

I.1.1 Les sources de pollution des eaux

En fonction de l'origine et du mode de transport des polluants vers les milieux aquatiques, on peut distinguer diverses sources de pollution. Celles-ci peuvent être classées en deux grandes catégories : les sources ponctuelles et les sources non ponctuelles [33].

I.1.1.1 Les sources ponctuelles

Les sources ponctuelles sont celles qui émanent d'un seul point identifiable. Parmi les exemples courants, on peut citer la pollution industrielle qui se caractérise par la présence d'éléments traces métalliques, de taux élevé d'azote, de cyanure et d'autres substances dans les eaux. On peut également avoir la pollution domestique et urbaine qui englobent les rejets liquides (eaux usées contenant des produits chimiques ménagers, des produits de soins personnels et d'autres polluants) et les rejets solides (décharges publiques) [34, 35].

I.1.1.2 Les sources non ponctuelles

Les sources non ponctuelles de pollution de l'eau sont celles qui proviennent de multiples points ou d'une zone étendue. On peut notamment citer le ruissellement agricole et urbain. L'utilisation anarchique des pesticides, herbicides ou fongicides entraînant le transport de l'excédent dans les cours d'eau. Les ruissellements urbains peuvent transporter divers polluants, tels que les huiles de moteur et les résidus de toutes sortes [35].

Il est donc essentiel de mettre en place des stratégies de gestion efficace pour contrôler ces différentes sources de pollution, identifier les polluants et minimiser leur impact sur les ressources en eau.

I.1.2 Les principaux polluants des eaux

En raison de l'industrialisation de nombreux pays, les composés synthétiques sont produits en grandes quantités et constituent des polluants majeurs pour les eaux. En dehors des polluants synthétiques, on y retrouve aussi des polluants naturels.

I.1.2.1 Les polluants bactériologiques

La contamination bactériologique, étant le résultat de la présence de germes, de virus et de bactéries, représente une menace sérieuse pour notre environnement. Une fois ces micro-organismes présents dans l'eau, ils peuvent déclencher des maladies liées à l'eau et sont souvent à l'origine d'épidémies dévastatrices [35]. Certains types de contamination biologique sont détectés dans les ressources en eau, tels que les bactéries pathogènes (*Escherichia coli*, *Vibrio cholerae*, *Salmonella*.), les virus (virus de l'hépatite A, virus de l'hépatite E, rotavirus.), les parasites (*Giardia*, *Entamoeba*, *Cyclospora*.) et les vers parasites (*Ascaris lumbricoides*, *Ancylostoma duodenale*, *Strongyloides stercoralis*.) [36]. Ces maladies sont particulièrement répandues dans les pays en voies de développement en raison de l'accès limité à l'eau potable et de l'insuffisance des installations sanitaires [36].

I.1.2.2 Les hydrocarbures

Les hydrocarbures, sont une classe de composés principalement constitués de carbone et d'hydrogène. Ils sont des composants majeurs du pétrole et du gaz naturel. Ces substances contribuent à l'effet de serre et au changement climatique, en réduisant la capacité photosynthétique des plantes et en augmentant les occurrences de cancers et de troubles respiratoires [37]. L'exposition à de grandes quantités de pétrole peut inhiber la fonction respiratoire chez les animaux et les êtres humains. Le pétrole n'est pas seulement nuisible lors de grands déversements ; les petites émissions provenant de fuites automobiles et d'autres sources peuvent avoir des effets cumulatifs qui peuvent endommager l'environnement de manière durable [38].

I.1.2.3 Les métaux

La pollution par les métaux est le résultat de leurs introductions dans les cours d'eau par les activités humaines. En l'occurrence, les métaux lourds étant non biodégradables, s'accumulent dans les organismes aquatiques et entraînent des effets néfastes qui peuvent se propager tout au long de la chaîne alimentaire. Par exemple, une exposition prolongée au plomb chez l'homme peut provoquer des dommages aigus ou chroniques au système nerveux. Tandis qu'une exposition prolongée au cadmium chez l'homme est associée à une dysfonction rénale et à une maladie pulmonaire obstructive et a également été liée au cancer du poumon et à des dommages aux systèmes respiratoires [39].

I.1.2.4 Les pesticides

Les pesticides, sont des composés chimiques provenant principalement des activités agricoles, utilisés pour prévenir, contrôler ou éliminer des organismes jugés indésirables, tels que les plantes, les animaux (insectes, acariens...), les champignons ou les bactéries [40]. Ils sont résistants à la dégradation naturelle. Le ruissellement et la dérive des pesticides peuvent transporter des produits chimiques dans des environnements aquatiques éloignés ou d'autres champs, des zones de pâturage et des zones non aménagées [41]. Au fil du temps, ils s'accumulent et sont à l'origine de nombreux problèmes environnementaux et sanitaires.

I.1.2.5 Les résidus de médicaments

Selon Boström [42], les médicaments sont des substances biologiquement actives. Leur utilisation croissante tant en médecine humaine qu'en médecine vétérinaire pour traiter des maladies, le stress et bien d'autres [43], entraîne la production annuelle de milliers de tonnes de

ces composés. Selon Yves L., [44], la production et l'utilisation de ces médicaments ont provoqué une pollution par certains de leurs principes actifs, métabolites et autres sous-produits de dégradation. Certains micropolluants organiques peuvent provenir des hôpitaux et représentent environ 20 % des rejets médicaux [45]. D'autres proviennent des effluents industriels directement rejetés dans les cours d'eau, d'autres par contre sont principalement issus des rejets des selles et des urines, se retrouvant par la suite dans les eaux (médicaments humains) par dégradation incomplète des stations d'épuration (STEP) et dans les terres (produits vétérinaires) [46]. Ainsi, ces résidus de médicaments sont présents dans nos sources d'eau entraînant ainsi la pollution et des dommages sur la santé humaine, animale et sur l'écosystème en général.

I.1.2.6 Les colorants

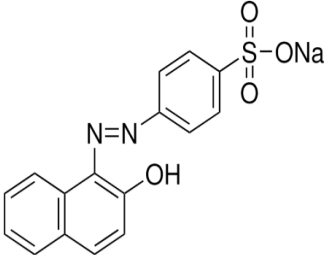
Les colorants sont utilisés dans divers secteurs tel que : l'industrie des matières plastiques (pigments), l'industrie agro-alimentaire (colorants alimentaires), l'industrie des cosmétiques (les colorants capillaires), l'industrie pharmaceutique (colorant et conservateurs), l'imprimerie (encre, papier), l'industrie du bâtiment (peintures), l'industrie textile, (fourrure, cuir) et dans divers autres domaines (INRS 2004). La production mondiale des colorants est donc estimée à plus de 800 000 t/an et, les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 % [6]. Environ 15 % de colorants sont rejetés dans les cours d'eau en provenance des industries [47]. Les colorants présentent généralement dans leur structure chimique des cycles aromatiques très complexes, inertes et stables. Ceci fait en sorte qu'ils ne soient pas facilement biodégradables [48] et sont toxiques même à très faible concentration [49]. Ainsi, les colorants résiduels constituent l'une des principales causes de pollution [50]. Le rejet de ces résidus dans l'écosystème entraîne l'eutrophisation, la perturbation de la vie aquatique et la bioaccumulation qui peuvent affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

Après avoir énumérer quelques familles de polluants présents dans les eaux, nous nous attarderons sur les polluants spécifiques qui feront l'objet de notre étude. Ces polluants, à savoir le bleu de méthylène, l'orange II et le phénobarbital, présentent des défis uniques en matière de traitement et d'élimination. Nous allons approfondir notre compréhension de ces substances en examinant leurs propriétés, leurs impacts et les méthodes potentielles pour leur élimination en solution aqueuse.

I.1.2.7 L'orange II

L'Orange Acide II, également connu sous les noms d'Acide Orange 7, est un colorant azoïque qui se présente sous forme de poudre orangée et joue un rôle prépondérant dans les industries textiles, cosmétique et alimentaires [51]. Sa structure chimique unique comprend un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques, lui confère une résistance exceptionnelle à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène. Ce colorant a été synthétisé pour la première fois par le couplage azo du β -naphthol et du dérivé diazonium de l'acide sulfanilique [52]. Il est particulièrement apprécié pour sa capacité à produire des teintes vives et durables. Cependant, sa persistance dans l'environnement et son potentiel de toxicité suscitent des préoccupations. Les efforts de recherches actuels se concentrent sur l'élimination efficace de l'Orange II des eaux usées, par des méthodes d'adsorption qui utilisent des matériaux naturels comme adsorbants. Cette approche a le double avantage de réduire la pollution de l'eau tout en favorisant l'utilisation durable des ressources naturelles. Ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau I.

Tableau I : Structure et caractéristiques physico-chimiques de l'orange II [53]

Structure moléculaire	
Formule chimique	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$, 85% Sodium 4-[2-(2-oxonaphthalen-1-ylidène)hydrazinyl] benzènesulfonate
Poids moléculaire (g/mol)	350,32 g/mol
pKa	11,4
Apparence	Poudre, de couleur orange à brun
Température de fusion	164 °C
Solubilité	Très soluble dans l'eau : 116 g/L (30°C) et l'alcool (éthanol)
Synonymes	Sel sodique (C.I. 15510), Acide Orange 7.

a) Utilisations de l'orange II

L'orange acide II est un composé chimique essentiel dans diverses industries. Il est principalement utilisé pour la teinture de matériaux tels que la laine, la soie, le nylon et pour l'impression directe sur les tissus [54]. De plus, il trouve son utilité dans l'industrie du cuir, du papier et des produits biologiques. Dans le secteur agroalimentaire, l'orange acide II est utilisé pour apporter ou restaurer une couleur orangée aux aliments, rendant ces derniers plus attrayants pour le consommateur. Il sert également d'indicateur coloré, changeant de couleur de l'ambre à l'orange dans la plage de pH 7,4 - 8,6 et de l'orange au rouge dans la plage de pH 10,2 - 11,8. Enfin, en microscopie, il est utilisé pour la coloration des coupes de tissus, offrant des couleurs vives, des teintes éclatantes et des détails cellulaires exceptionnels [54]

b) Les dangers l'orange II sur la santé humaine

Le colorant orange II malgré ses nombreuses utilisations, présente des risques pour la santé. Il peut provoquer des troubles gastro-intestinaux, des vomissements et de la diarrhée. De plus, une exposition chronique à de forte dose peut être associée à des problèmes de santé plus grave notamment les dommages du foie et des reins et un risque accru de cancer [51]. Il peut également interférer avec le système endocrinien et causé des dommages sur la croissance, la reproduction et le développement. Sa dose létale est de 10,5 g/kg.

c) La toxicité de l'orange II sur l'environnement

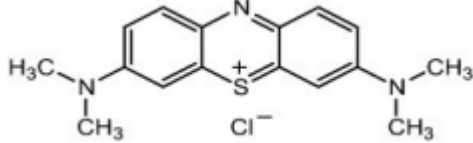
L'utilisation du colorant orange II comporte de nombreux risques environnementaux. En effet, il constitue une source importante de pollution de l'eau, notamment lorsqu'il est utilisé dans l'industrie textile. Ce colorant, de par sa grande stabilité et sa faible biodégradabilité, il peut se retrouver dans les voies navigables. Sa présence dans l'eau peut avoir un impact négatif sur la faune et la flore aquatiques en réduisant la pénétration de la lumière dans l'eau, affectant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [55]. Sa dégradation peut conduire à la formation des composés encore plus toxiques [56]. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent ainsi exposées à des teneurs en substances toxiques [57].

I.1.2.8 Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène encore appelé méthylthioninium chlorure, est un colorant organique de la famille des phénothiazines. Synthétisé pour la première fois à la fin du XIX^{ème} siècle par Heinrich Caro, il se présente à l'état pur sous la forme d'un solide de couleur verte foncée, cristallisée inodore et soluble dans l'eau [58]. Initialement utilisé comme colorant

textile, le bleu de méthylène doit ses propriétés de coloration à sa structure chimique basée sur la phénothiazine. Il trouve également des applications en médecine [59]. Le bleu de méthylène peut être toxique, carcinogène et non biodégradable, ce qui pose une menace sérieuse pour la santé humaine et la sécurité environnementale. Ses propriétés physicochimiques sont présentées dans le Tableau II.

Tableau II : Structure et caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène [60]

Structure moléculaire	
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S, 82% 3,7-Bis (diméthylamino)-phenazathionium chloride
Poids moléculaire (g/mol)	319,85 g/mol
pKa	3,8
Apparence	Cristaux vert foncé
Température de fusion	190 °C
Solubilité	Soluble dans l'eau (40 g/L 0 20°C)
Synonymes	Méthylthioninium chlorure

a) Utilisations du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans divers domaines. En effet, il est employé comme teinture dans l'industrie textile. De plus, il sert de colorant biologique pour la coloration de spécimens en microscopie. Le bleu de méthylène est également utilisé pour la coloration des tissus et des acides nucléiques, tels que l'ADN et l'ARN [61]. Par ailleurs, il trouve son utilité dans l'agroalimentaire, la géologie, l'hydrologie, entre autres [62]. Enfin, il est important de noter qu'il figure sur la liste des médicaments de l'OMS en tant qu'antidote pour le traitement de la méthémoglobinémie et dans le traitement de certains troubles psychiatriques [63].

b) Les dangers du bleu de méthylène sur la santé humaine

Le bleu de méthylène, bien qu'utile dans de nombreux domaines, peut avoir un impact négatif sur la santé humaine. Il est reconnu comme un agent potentiellement carcinogène, pouvant contribuer au développement de divers types de cancers [64]. Il peut provoquer une variété de troubles de santé, allant des troubles respiratoires et abdominaux à la cécité, ainsi que des troubles digestifs et mentaux [65]. Lorsqu'il est administré par voie intraveineuse à des

doses supérieures à 5 mg/kg, il peut entraîner un syndrome sérotoninergique grave. Sa dose létale est de 1,18 g/kg.

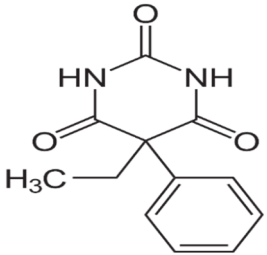
c) La toxicité du bleu de méthylène sur l'environnement

Souvent rejeté dans les sources d'eau naturelles sous forme d'eaux usées, le bleu de méthylène peut constituer une menace pour la santé des organismes vivants en entravant la photosynthèse chez les algues [65]. De plus, après la dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation, tels que les leuco-dérivés, les effets mutagènes ou cancérigènes peuvent se manifester [66]. Le bleu de méthylène est persistant et mutagène, ce qui pose des risques pour les humains et la faune aquatique. Il est donc essentiel de développer des technologies respectueuses de l'environnement pour l'éliminer des eaux usées.

I.1.2.9 Le phénobarbital

Le phénobarbital, poudre blanche insoluble dans l'eau pure mais soluble dans les solvants organiques est un médicament de la famille des barbituriques qui a été découvert et commercialisé pour la première fois dans les années 1912. Le phénobarbital n'ayant pas de spectre d'absorption dans l'ultraviolet, celui-ci n'apparaît qu'en milieu alcalin du fait de la présence de doubles liaisons conjuguées [67]. C'est un médicament largement utilisé dans le monde pour ses propriétés anticonvulsivantes, sédatives et hypnotiques [68]. Il fait partie de la liste des médicaments essentiels de l'OMS. Ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau III.

Tableau III : Structure et caractéristiques physico-chimiques du phénobarbital [69]

Structure moléculaire	
Formule chimique	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃ , 99 % (acide-5-éthyl-5phénylbarbiturique)
Poids moléculaire (g/mol)	232,2 g /mol
pKa	7,4
Apparence	Poudre blanche
Température de fusion	140°C
solubilité	Insoluble dans l'eau à 23°C

a) Utilisations du phénobarbital

Le phénobarbital a une variété d'utilisation thérapeutique. Il agit en inhibant l'action de neurotransmetteurs excitants dans le système nerveux. Particulièrement efficace pour contrôler les convulsions dans certains cas d'épilepsie, il a également été utilisé historiquement pour traiter les troubles du sommeil et comme sédatif pour soulager les symptômes d'anxiété ou de tension [68]. Il peut aussi être utilisé pour prévenir les symptômes de sevrage chez les personnes dépendantes d'un autre médicament barbiturique. Permettant également de réduire les taux de bilirubine chez les nouveau-nés [70].

b) Les dangers du phénobarbital sur la santé humaine

Malgré son efficacité, l'utilisation du phénobarbital est limitée en raison de ses nombreux effets indésirables et de son profil pharmacocinétique en tant qu'inducteur enzymatique. Le phénobarbital doit être utilisé avec précaution en raison de sa toxicité potentielle. Il peut provoquer une multitude d'effets indésirables, notamment la somnolence, des troubles cognitifs, une atteinte de la mémoire, des troubles de la coordination une perturbation de l'attention et la dépression respiratoire [71]. La présence du phénobarbital dans l'environnement peut contribuer au développement des bactéries résistantes aux antibiotiques. Sa dose létale varie donc autour de 5 g [72]. De plus, le Phénobarbital a été associé à des décès par toxicité.

c) La toxicité sur l'environnement du phénobarbital

Comme beaucoup de médicaments, le phénobarbital peut contribuer à la pollution de l'eau [73]. Cette pollution provient des excréments humains et animaliers domestiques, des rejets des industries chimiques et pharmaceutiques [74]. Même à de très faibles concentrations, les résidus de médicaments peuvent affecter des organismes aquatiques. Ils sont alors bioaccumulés par des algues, consommés par du zooplancton et affectent toutes les chaînes alimentaires aquatiques [75]. L'exposition de l'environnement à des résidus de médicaments peut contribuer à l'émergence de résistances chez divers organismes. Il est donc crucial de traiter les eaux usées contenant ces résidus avant leur rejet dans l'environnement.

Le cycle de vie des médicaments est crucial pour identifier les points de contact potentiels avec l'environnement et les moyens de les limiter. La Figure 2 résume les principaux points d'entrées dans l'environnement des principes actifs des médicaments et de leurs métabolites.

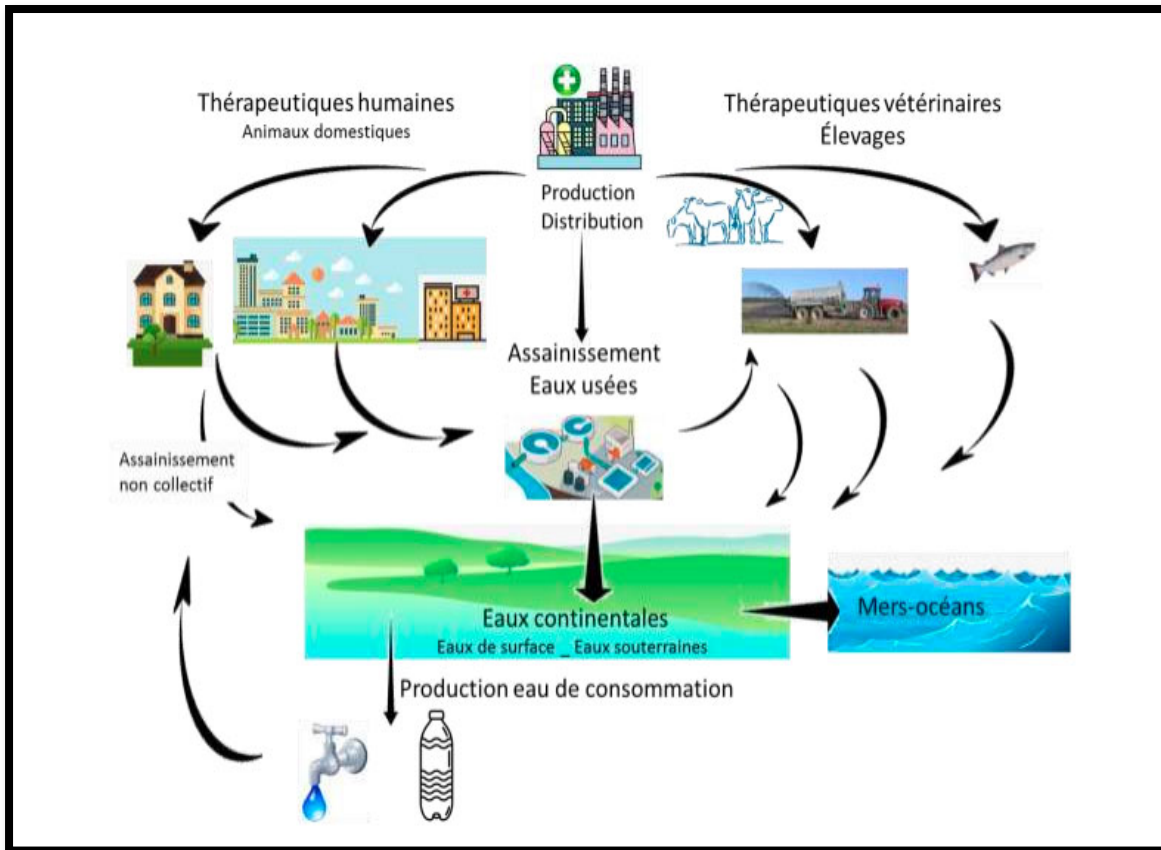


Figure 2: Cycle de contamination des eaux par les médicaments et leurs résidus [74].

Après avoir examiné en détail les divers polluants de notre étude qui menacent notre environnement, il est essentiel de se tourner vers les solutions possibles pour atténuer ces difficultés. Les méthodes de traitement jouent un rôle crucial dans cette lutte contre la pollution. Elles offrent des techniques et des approches qui peuvent aider à éliminer ou à réduire les polluants, contribuant ainsi à un environnement sain.

I.2 Les méthodes de dépollution des eaux

De nombreuses techniques de dépollution des effluents sont étudiées et peuvent être classées en trois groupes : le traitement biologique, le traitement physique et le traitement chimique. Elles se différencient par le coût de la méthode, la production de sous-produits, la facilité d'implémentation et la valeur ajoutée de chacune d'elle.

I.2.1 Le procédé biologique

L'élimination des polluants organiques par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels [76]. Le traitement biologique des eaux usées est un processus qui utilise des micro-organismes pour éliminer les contaminants organiques des eaux usées. Il existe deux principaux types de traitement

biologique : aérobie qui nécessite de l'oxygène et anaérobie qui se déroule en l'absence d'oxygène [77]. Ces méthodes sont efficaces pour réduire la demande biologique en oxygène et la demande chimique en oxygène à des niveaux très bas. Cependant, par rapport à d'autres méthodes de traitement, le traitement biologique présente des inconvénients tels que des coûts énergétiques élevés, une efficacité réduite pour l'élimination de certains polluants et il peut être affecté par des variations de température, de pH et de concentration.

I.2.2 Le procédé chimique

Le traitement chimique de l'eau consiste à éliminer ou réduire les contaminants par diverses méthodes à savoir : la coagulation-floculation, la dégradation et la précipitation. La coagulation-floculation qui implique l'ajout de produits chimiques comme les sels de fer ou d'aluminium pour former des flocons capturant les impuretés, peut être suivie d'une décantation ou d'une filtration pour éliminer ces flocons [78]. Cependant, ce procédé génère une quantité importante de boue dont la régénération ou la réutilisation nécessite des investissements supplémentaires. La dégradation quant à elle utilise des agents chimiques oxydants tels que l'ozone (O_3), l'eau oxygénée (H_2O_2) et les radicaux hydroxydes (HO°) pour dégrader les polluants par réaction d'oxydation. Bien que ces agents décomposent les polluants, ils peuvent conduire à la formation de sous-produits de dégradation cancérogène pour l'homme, comme les trihalométhanes si la molécule initiale est détruite [79]. En outre, la précipitation chimique consiste à introduire un ion en solution pour former avec le polluant un précipité peu soluble, elle est une méthode coûteuse en raison de la consommation élevée de réactifs [80]. Malgré l'existence des méthodes électrochimiques, le traitement chimique reste coûteux, moins adapté aux petites installations et favorise la formation de boue importante, contrairement à la méthode physique qui est plus simple, moins coûteuse, plus adaptable à différentes tailles d'installations et efficace pour éliminer de nombreux contaminants.

I.2.3 Le procédé physique

I.2.3.1 L'osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé de traitement de l'eau qui utilise une membrane semi-perméable pour séparer les solides dissous, la matière organique, les virus et les bactéries. Le principe de l'osmose inverse consiste à appliquer à l'eau une pression supérieure à la pression osmotique, ce qui force l'eau à traverser la membrane, laissant derrière elle les contaminants. Elle a pour objectif principal de purifier l'eau, en éliminant les contaminants dissous ce qui la rend appropriée pour diverses utilisations y compris la consommation humaine, l'irrigation et

l'utilisation industrielle. Cependant, l'osmose inverse présente plusieurs inconvénients. Elle consomme une quantité importante d'eau, d'énergie et le processus peut être lent en raison de la taille des pores de la membrane. Les membranes peuvent être sensibles à l'entartrage chimique et au colmatage par les matières en suspension et par certaines matières organiques naturelles, elle peut également éliminer certains minéraux bénéfiques pendant le processus [81].

I.2.3.2 La filtration granulaire

La filtration granulaire est une méthode de traitement de l'eau qui consiste à faire diffuser l'eau à travers un lit filtrant constitué d'un ou de plusieurs matériaux granulaires. Les matières en suspension sont retenues dans les espaces intergranulaires. Cependant, ce procédé provoque une augmentation de la perte de charge et si l'on fonctionne à pression d'alimentation constante, le débit du filtrat baisse [82].

I.2.3.3 La filtration membranaire

La filtration membranaire utilise un système de membranes très fines à travers lesquelles les eaux à traiter passent. Cette technologie de filtration séparative peut être utilisée pour différentes qualités d'eaux et son efficacité dépend de la qualité de l'eau à l'entrée. Cependant, les inconvénients sont : la dégradation des membranes, la consommation d'énergie et les coûts élevés d'opération et de maintenance [83].

I.2.3.4 La nanofiltration

La nanofiltration est une méthode de traitement de l'eau qui utilise des membranes pour filtrer les particules en fonction de leur taille. Cette technique élimine les agents colorants, les ions polyvalents (métaux lourds), les micropolluants organiques (pesticides) et les nitrates. La nanofiltration fonctionne selon le principe du cross-flow, où un flux important d'eau passe le long de la membrane pendant que seul le flux filtré d'eau passe à travers la membrane. Cependant, cette méthode présente aussi plusieurs inconvénients. Elle peut entraîner une augmentation du coût d'accès en eau en raison de la consommation élevée de réactifs. De plus, elle nécessite que l'eau d'entrée ne contienne aucune matière en suspension, car autrement, celles-ci obstrueraient les pores de la membrane [84].

I.2.3.5 Le phénomène adsorption

L'adsorption est une méthode de traitement très efficace et flexible qui utilise des matériaux adsorbants. Elle peut être appliquée à des sources de débit presque nul et des concentrations très faibles ou fortes [85]. Elle est largement utilisée dans le traitement de l'air,

des eaux et des effluents pour l'élimination de divers polluants [86]. L'avantage de cette méthode est d'éliminer un large spectre de polluants. Les procédés d'adsorption sont particulièrement intéressants en raison de leur robustesse, de leur grande efficacité de traitement et ne nécessitent pas d'énergie supplémentaire. En somme, l'adsorption offre une large gamme d'applications et une facilité d'utilisation qui la distingue des autres méthodes de traitement. Les matériaux adsorbants utilisés peuvent souvent être régénérés et réutilisés, ce qui contribue à la durabilité de cette méthode.

I.3 Les généralités sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physique qui décrit la fixation d'atomes, de molécules ou d'ions provenant d'un fluide (gaz ou liquide) sur la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. Lorsque les particules du fluide entrent en contact avec la surface de l'adsorbant, elles interagissent avec les sites actifs présents à la surface et y adhèrent. Cette interaction est généralement de nature électrostatique ou chimique [87]. L'adsorption peut se produire selon deux mécanismes principaux comme l'illustre la Figure 3 : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

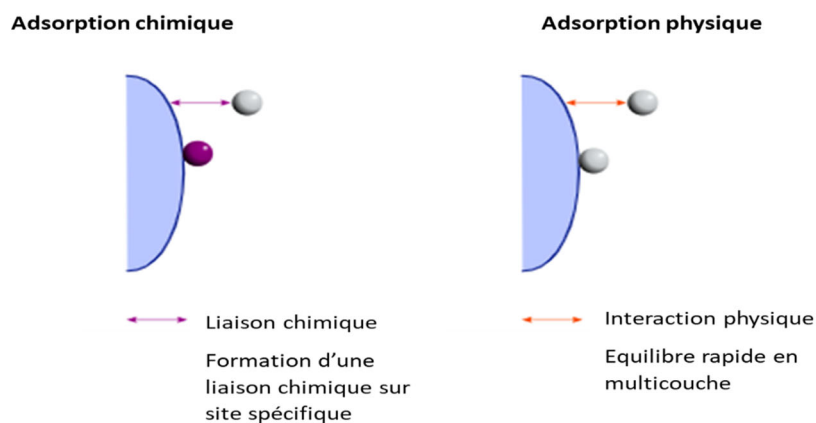


Figure 3 : Mécanisme d'adsorption

I.3.1 L'adsorption physique

L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques entre l'adsorbant et l'adsorbat [88]. Elle met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption et cette énergie comprise entre 0 et 20 KJ/mol est considérée comme faible [89]. L'adsorption physique est un phénomène thermodynamiquement réversible, rapide et généralement limitée par les

phénomènes de diffusion avec possibilité de régénération de l'adsorbant. Zhang *et al.*, [90], ont étudié l'adsorption de l'orange II sur un composite de chitosane à base de zirconium et ont montré qu'ils étaient en présence d'une physisorption et ils ont pu désorber le matériau avec une solution de NaOH à 0,05 M.

I.3.2 L'adsorption chimique

L'adsorption chimique met en jeu les liaisons plus importantes de nature chimique. Il y a création de liaison entre les atomes de la surface du solide et les molécules de l'adsorbat. Ce type d'adsorption met en jeu une énergie de transformation élevée de l'ordre de 200 kJ/mol [91] avec des interactions spécifiques difficilement réversibles. Ici, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules d'adsorbat [92]. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons : soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons, soit une liaison covalente.

La physisorption et la chimisorption sont deux processus d'adsorption qui diffèrent par la nature des forces impliquées entre les molécules adsorbées et la surface adsorbante. Le Tableau IV présente une comparaison entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau IV : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption [93]

Caractéristique	Physisorption	Chimisorption
Forces impliquées	Van der Waals (interactions faibles non-covalentes)	Chimiques (interactions fortes et covalentes)
Énergie d'adsorption	Faible	Élevée
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Cinétique des réactions	Rapide	Lente et dépendante de la température
Couches formées	Monocouche ou multicouche de molécules adsorbées	Uniquement monocouche
Température	Faible	Plus élevée
Désorption	Facile	Difficile

I.3.3 Le mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption, des molécules ou des ions sont piégés ou retenus à la surface d'un matériau solide ou liquide. Elle se produit principalement en quatre étapes et dans divers domaines d'existence en fonction des caractéristiques de l'adsorbant et du soluté. La Figure 4 nous présente les étapes du mécanisme d'adsorption.

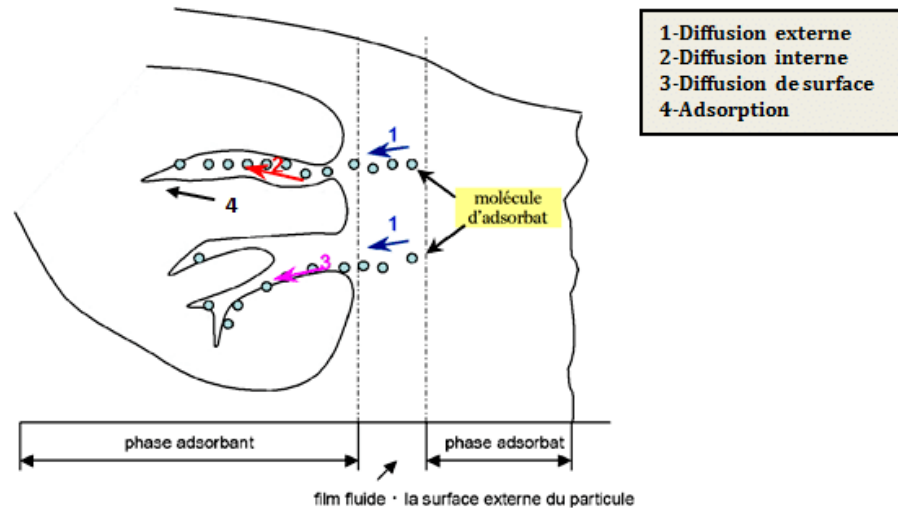


Figure 4: Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption [94]

Les étapes d'adsorption du soluté sont les suivantes :

I.3.3.1 La diffusion interne

Au début du processus, les composés organiques ou inorganiques présents dans la solution se déplacent du milieu liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Cette étape est principalement influencée par la concentration de ces composés dans la solution, ainsi que par la taille des molécules et leur affinité pour l'adsorbant [95].

I.3.3.2 La diffusion externe

Une fois que les composés organiques ou inorganiques ont atteint la surface externe de l'adsorbant, ils doivent se déplacer à travers une couche de liquide environnante pour atteindre les pores internes de l'adsorbant. Cette étape est également influencée par des facteurs tels que la viscosité du liquide, la taille des pores et la concentration des composés organiques ou inorganiques.

I.3.3.3 La diffusion de surface

Les composés organiques ou inorganiques doivent ensuite se déplacer à travers les pores internes de l'adsorbant pour atteindre les sites actifs où l'adsorption se produit réellement. Cette

étape est influencée par des facteurs tels que la taille et la forme des pores, ainsi que la nature chimique des composés organiques et de l'adsorbant lui-même.

I.3.3.4 L'adsorption

Une fois que les composés organiques ou inorganiques ont atteint les sites actifs à l'intérieur de l'adsorbant, ils se lient à ces sites par des forces d'adsorption telles que les forces de Van der Waals, les interactions hydrophobes ou les liaisons chimiques spécifiques [96].

I.3.4 Les paramètres affectants l'adsorption

Un grand nombre de paramètres peuvent influencer le processus d'adsorption, notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Les principaux facteurs sont décrits ci-après.

I.3.4.1 La surface spécifique de l'adsorbant

La surface spécifique de l'adsorbant est un paramètre qui caractérise généralement un bon adsorbant, il est important de le considérer lors de la synthèse ou lors du choix d'un adsorbant. Dans une situation où la taille des pores et les espèces chimiques à la surface sont optimales pour la rétention des solutés en solution, la surface spécifique peut être un facteur limitant du processus. Elle est mesurée à l'aide de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [97].

I.3.4.2 La température

L'influence de la température sur l'adsorption est un aspect important à considérer dans de nombreux processus chimiques et physiques. La température peut affecter l'adsorption en modifiant les interactions moléculaires entre les adsorbats et les adsorbants [98].

I.3.4.3 Le pH

Le pH est un facteur important dans toute étude du phénomène d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption [99]. Pour certains auteurs par exemple, un composé acide sera mieux adsorbé à de faibles valeurs de pH [100].

I.3.4.4 La polarité du soluté

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. Les différents groupes fonctionnels (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) présents à la surface de l'adsorbant vont influencer le processus d'adsorption. Par

traitement chimique, l'acidité de la surface de l'adsorbant augmente ; ce qui se traduit par une augmentation de la polarité de la surface. De ce fait, il y aura une interaction entre adsorbant-adsorbé [101].

I.3.4.5 La porosité

La porosité joue un rôle crucial dans le processus d'adsorption, c'est la capacité d'un matériau à retenir des substances à sa surface. La porosité fait référence à la présence de pores, d'espaces vides à l'intérieur d'un matériau. Ces pores offrent une surface supplémentaire où les molécules peuvent se lier, augmentant ainsi l'efficacité de l'adsorption [102].

I.4 Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption permet d'émettre les hypothèses sur le mode d'adsorption qui est mis en jeu. Il caractérise l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé.

I.4.1 Les types d'isotherme d'adsorption

Selon la classification de l'I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), pour le cas de l'adsorption en phase gazeuse, cinq formes d'isotherme peuvent être distinguées [94]. Présenté par a Figure 5 ci-dessous.

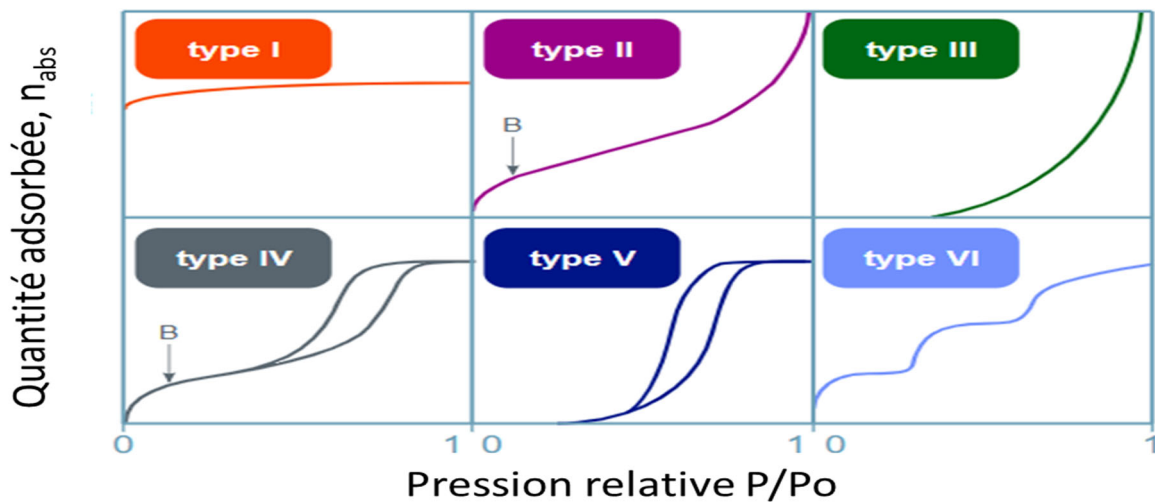


Figure 5: Types d'isotherme d'équilibre d'adsorption [94]

L'isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement aux faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est rapprochée du modèle mathématique de Langmuir [97].

Les isothermes II et III sont observées dans le cas d'adsorbant ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à condensation capillaire. L'isotherme de type III met en évidence une formation de multicouches dès les faibles concentrations. Ce type de comportement traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide.

Les isothermes de type IV sont associées à des adsorbants mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules et la surface sont plutôt fortes que celle entre les molécules. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être remplis que lorsque la première est pleine.

Les isothermes de type V sont aussi caractéristiques d'échantillons mésoporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules comparées aux interactions entre les molécules et l'adsorbant. Il est important de préciser que, le lien entre la forme de l'isotherme et le mode d'adsorption s'applique dans le cas des gaz. Pour les liquides, les interactions mises en jeu sont beaucoup plus diverses [103].

I.4.2 Les modèles mathématiques d'isothermes

- **L'isotherme de Langmuir**

L'isotherme de Langmuir développée en 1916, est valable pour l'adsorption en phase gazeuse et en phase liquide. Elle est basée sur une approche cinétique et thermodynamique. Ce modèle est très utile pour décrire l'adsorption monocouche d'un soluté à la surface d'un adsorbant et s'applique également dans le cas de chimisorption et de physisorption [104, 105].

La forme générale de l'équation de Langmuir [106] est :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots\dots\dots (1)$$

q_e est la quantité d'adsorbat qui peut être fixée, la constante de Langmuir K_L , donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est bonne [107].

La fiabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_0} \dots\dots\dots(2)$$

Si $R_L > 1$ les conditions de l'adsorption sont défavorables, si $0 < R_L < 1$ les conditions de l'adsorption sont favorables, et si $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible.

▪ **L'isotherme de Freundlich**

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption des surfaces hétérogènes [106]. Elle repose sur des bases théoriques ; toutefois l'expérience montre que ce modèle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants sur les solides. Elle s'écrit sous la forme :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \dots\dots\dots(3)$$

K_F est la constante de Freundlich; n : coefficient de Freundlich, renseigne sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité [93].

▪ **L'isotherme de Temkin**

Ce modèle est une application de l'adsorption de Gibbs où la surface est considérée comme énergiquement homogène. Il suppose que, la chaleur d'adsorption est due aux interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'équation de cette isotherme est donnée par [107]:

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \dots\dots\dots(4)$$

Où, $B = RT/b_T$ est une constante liée à l'énergie d'adsorption, R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/ K. mol), T est la température (°K), b_T est le potentiel d'adsorption (J/mol), K_T est la constante de la liaison à l'équilibre (L/g).

▪ **L'isotherme de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (D-K-R)**

Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont souvent insuffisantes pour expliquer les caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorption. L'isotherme de D-K-R est généralement la plus utilisée pour décrire les sites d'adsorption non homogènes et fournit des informations permettant de connaître la nature des interactions mis en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat [108, 109]. Son équation est la suivante:

$$q_e = q_m \exp(-K' \varepsilon^2) \dots\dots\dots (5)$$

Où q_e et q_m sont respectivement les quantités adsorbées à l'équilibre et maximale (mg.g^{-1}), ε est le potentiel de Polanyi = $RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$. Pour les valeurs de E (énergie libre), supérieure à 40 kJ/mol, on est en présence d'une chimisorption et lorsque E inférieure à 8 et 40 kJ/mol le procédé d'adsorption est préférablement contrôlé par le phénomène de physisorption.

▪ **L'isotherme de Sips**

L'isotherme de Sips, proposée en 1948 est couramment utilisée pour décrire le phénomène d'adsorption. C'est une combinaison de l'isotherme de Langmuir et de Freundlich [110]. Son équation est la suivante :

$$q_e = \frac{q_s k_s C_e^{n_s}}{1 + k_s C_e^{n_s}} \dots\dots\dots (6)$$

Où K_s est la constante d'équilibre de Sips, q_s la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et n_s représente le facteur d'hétérogénéité de la surface comprise entre 0 et 1. Si n_s est égal à l'unité l'isotherme de Sips tend vers le modèle de Langmuir qui prédit une adsorption homogène. Si ce paramètre s'écarte de l'unité, il décrit l'hétérogénéité du système.

1.5 La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption exprime la vitesse d'élimination du soluté. Des modèles cinétiques ont été développés sur les données expérimentales pour déterminer le mécanisme d'adsorption. Ces modèles comprennent les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre [111], d'Elovich [112] et le modèle de diffusion intra particulaire [113].

1.5.1 Les modèles mathématiques de cinétique

▪ **Le modèle cinétique du pseudo premier ordre**

Décrit par Lagergren & Sven en 1898, ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation des liaisons entre le soluté et site actif. Il suggère que, la vitesse d'adsorption à un instant quelconque est proportionnelle à la différence entre les quantités adsorbées à l'équilibre. Son expression est donnée par l'équation suivante :

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \dots\dots\dots (7)$$

Où q_e est la quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant, t : temps de contact et K_1 la constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre.

▪ **Le modèle cinétique du pseudo second ordre**

Le modèle cinétique du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites de faibles énergies [114]. Elle est donnée par la relation :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} = \dots\dots\dots (8)$$

Où K_2 est la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre.

▪ **Le modèle d'Elovich**

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat – adsorbant [115]. Ce modèle est décrit par l'équation :

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln (1 + \alpha\beta t) \dots\dots\dots (9)$$

Où α est la vitesse initiale d'adsorption et β la vitesse de désorption.

▪ **Le modèle de diffusion intra particulaire**

Le modèle de diffusion intra particulaire est proposé par Weber et Morris [105]. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. La forme non linéaire est donnée par :

$$q_t = k_{ip} t^{0.5} + C_i \dots\dots\dots (10)$$

Où K_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra particule.

Dans cette étude, la régression non-linéaire a été appliquée en utilisant la fonction Solver du logiciel Microsoft Excel. La régression non-linéaire est plus fiable que la régression linéaire, car elle est réalisée sur des données expérimentales brutes sans aucune transformation au préalable [116]. L'ajustement des résultats expérimentaux a été évalué en utilisant le coefficient de corrélation (R^2), la somme de la racine carrée des erreurs (RMSE) et le test du Chi-carré non linéaire (χ^2). Une grande valeur de R^2 et des faibles valeurs de RMSE et de χ^2 donnent le meilleur ajustement.

I.6 Les fonctions d'erreurs

I.6.1 RMSE

C'est une fonction d'erreur utilisée pour valider l'adéquation des modèles d'isothermes ou de cinétiques, elle est définie selon l'équation 11 :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})_i^2} \dots\dots\dots (11)$$

I.6.2 Le coefficient de corrélation (R²)

Il exprime la corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites, sa valeur est comprises entre 0 et 1 et est exprimé par la relation ci-dessous :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{\sum q_{e,cal} - moy(q_{e,exp})^2} \dots\dots\dots (12)$$

I.6.3 Chi-carré

L'erreur quadratique non linéaire est nécessaire à l'ajustement optimal d'un système d'adsorption. Son expression est donnée par la relation 21 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \dots\dots\dots (13)$$

Avec : $q_{e, exp}$: quantité adsorbée expérimentale,

$q_{e, cal}$: quantité adsorbée calculée à partir du modèle,

$moy (q_{e, exp})$: moyenne des quantités expérimentales adsorbées.

I.7 Les généralités sur les plans d'expériences

I.7.1 Les principes fondamentaux de la conception d'expériences

La conception d'expériences fait référence au processus de planification et d'analyse des expériences afin que des conclusions valides et objectives puissent être tirées de manière efficace et efficiente. Les essais classiques qui consistent à faire varier un facteur à la fois tout en maintenant les autres constants, ne permettant pas toujours d'optimiser le produit ou le processus. En effet, le principe des essais classiques conduit le plus souvent à emprunter un chemin complexe et à s'arrêter dans le meilleur cas à la première solution jugée satisfaisante, la solution retenue n'étant pas nécessairement optimale dans la mesure où, d'autres solutions non explorées auraient permis d'atteindre de meilleures performances ou encore pour des

résultats identiques, d'obtenir une solution plus économique. Cette méthode ne met pas en lumière les interactions entre les différents paramètres. Pour résoudre ce problème, les plans d'expériences constituent une stratégie de planification d'expériences afin d'obtenir de meilleures conclusions et ceci, de manière efficace et économique [117]. Elle consiste à : Concevoir une série d'expériences pour une mesure fiable et adéquate de la réponse d'intérêt ; Développer un modèle mathématique donnant les meilleurs ajustements ; Trouver l'ensemble des paramètres expérimentaux optimum donnant une valeur maximale ou minimale de la réponse d'intérêt puis, vérifier son adéquation par rapport au modèle ; et représenter les effets directs et interactifs des facteurs à travers des graphes à deux ou à trois dimensions [118].

I.7.2 La terminologie de la méthodologie de la recherche expérimentale

I.7.2.1 Facteur

Un expérimentateur qui se lance à une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur (ou résultat expérimental) s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. Sa valeur dépend de plusieurs variables ou paramètres qu'on désigne par le mot facteur. Un facteur peut être contrôlable ou non contrôlable, continu ou discontinu, qualitatif ou quantitatif selon le phénomène étudié.

I.7.2.2 Niveau

Le niveau est la valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai. La recherche des facteurs influents consiste à fixer au moins deux valeurs distinctes pour chaque facteur. Ces valeurs fixées représentent les niveaux. Les facteurs quantitatifs sont ceux qui peuvent prendre tous les niveaux possibles dans le domaine expérimental de variation (exemples : la température d'activation, le temps de séjour...). Les facteurs qualitatifs quant à eux ne peuvent avoir que des niveaux discontinus (par exemple la nature de l'atmosphère). Parmi l'ensemble des facteurs du phénomène étudié, certains doivent être fixés par les contraintes du problème.

I.7.2.3 Variables naturelles et variables codées

Les variables naturelles sont définies algébriquement pour quantifier les divers facteurs. Pour une réaction donnée, la température ($^{\circ}\text{C}$), la pression (P_a), la durée de réaction (h) par exemple sont des variables naturelles. A chaque niveau de facteur, correspondent les valeurs réelles d'une ou de plusieurs variables naturelles. Généralement, les variables naturelles ne sont pas exprimées dans le même système d'unités, ce qui rend difficile la comparaison de leurs

effets. Pour cela, une transformation des variables naturelles (U_{ij}) en variables codées (X_{ij}) sans dimension est alors nécessaire [119, 120]. Et se fait selon la relation :

$$X_{ij} = (U_{ij} - U_j^\circ) / \Delta U_j \dots\dots\dots(14)$$

Où, X_{ij} est la valeur de la variable codée j à l'expérience i ; U_{ij} est la valeur de la variable naturelle j à l'expérience i ; U_j° est la valeur de la variable naturelle j au centre du domaine d'intérêt, elle correspond à $X_j = 0$; et ΔU_j est le pas de variation de la variable naturelle j , correspondant à une variation de la variable codée j égale à $+1$.

I.7.2.4 Domaines de facteurs

Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure représente le niveau bas du facteur désigné par (- 1) et la borne supérieure est le niveau haut du facteur désigné par (+1). Le domaine de variation du facteur est l'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut. Il est donc en général très vaste et peut être réduit dans la pratique au domaine expérimental d'intérêt ou région d'intérêt. Ces domaines doivent vérifier certaines conditions : la disponibilité des produits, la limite du matériel, l'efficacité et continuité des réponses dans ces derniers. Un exemple de domaines d'expérimental est donné par le Tableau V ci-dessous.

Tableau V: Exemple de domaine de variation des facteurs

	Variables réelles	Unités	Niveau	
			-1	+1
Facteurs				
Température	$X1$	°C	300	500
Concentration	$X2$	Ppm	20	90

I.7.2.5 Le plan d'expérimentation

Un plan d'expérimentation est l'ensemble des expériences définies par la matrice composée des différentes combinaisons de niveau des variables étudiées et faisant ressortir à la fois les variables réelles et les variables codées. Cette combinaison doit être appliquée expérimentalement pour obtenir des réponses. Le Tableau VI présente un exemple de plan d'expérience.

Tableau VI: Exemple de plan d'expérience

N° essai	X1	X2	x1	x2
1	500	90	+1	+1
2	300	90	-1	+1
3	500	20	+1	-1
4	300	20	-1	-1

I.7.2.6 Le modèle mathématique

Ce modèle est une fonction mathématique, qui exprime les réponses en fonction des facteurs dans un domaine expérimental continu. Le modèle mathématique peut être prévisionnel (ou explicatif). La représentation polynomiale est un bon modèle pour décrire les réponses en fonction des facteurs [121]. La justification d'un tel choix se trouve dans le développement des fonctions en série de Taylor. Le modèle général appelé le modèle a priori ou le modèle postulé est exprimé de la manière suivante :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k a_{ij} x_i x_j + \varepsilon \dots \dots \dots (15)$$

Y : réponse du modèle, x_i et x_j variables explicative des facteurs i et j, elles prennent la valeur +1 ou -1; a₀ : valeur théorique de la réponse au centre du domaine expérimental; a_i : Coefficient mesurant l'effet du facteur i; a_{ij} : Coefficient mesurant l'effet d'interaction entre les facteurs i et j; n : nombre de facteurs étudiés.

I.7.2.7 La fonction de désirabilité

La fonction de désirabilité est très utile quand il faut trouver le meilleur compromis entre plusieurs réponses. Cette fonction a été proposée par Derringer *et al.*, [122]. Il est ainsi possible de trouver le meilleur compromis lorsque des contraintes pèsent sur chacune des réponses. La désirabilité globale est égale à 1 lorsque tous les objectifs sont atteints, la désirabilité globale est égale à 0 si l'un au moins des objectifs n'est pas atteint, la désirabilité globale est comprise entre 0 et 1 quand certains objectifs sont complètement atteints et d'autres partiellement. Le meilleur compromis est obtenu pour la plus forte valeur de la désirabilité globale.

Les plans de surface de réponse comprennent entre autres le plan de Box-Behnken, le plan factoriel à deux et trois niveaux, le plan composite centré (PCC) [123]. Le (PCC) est avantageux pour notre étude, car par rapport aux autres méthodes, sa flexibilité est due à la présence des points axiaux qui augmentent les niveaux. Il permet aussi de connaître quels sont les effets des facteurs sur la réponse étudiée si le concepteur va au-delà ou en dessous des

niveaux de facteurs choisis. Il permet également d'analyser les interactions entre les différents paramètres.

I.7.3 Le plan Composite Centré

Le plan composite centré (PCC) comprend un plan factoriel avec des points centraux auxquels s'ajoute un groupe de points axiaux qui permettent d'explorer un large espace de variables avec un nombre réduit d'essais. Ce plan a été introduit par Box G.E. P et Wilson K.B. (1951), les points de l'expérience sont générés sur une sphère centrée autour d'un point central. Ils sont particulièrement utiles lorsque le temps, les ressources ou les coûts sont limités. Le plan composite centré à trois facteurs est composé de trois points de conception : les points carrés, ou encore essais du plan factoriel (± 1) correspondent à 8 essais; les points en étoile « $(\pm\alpha)$; $|\alpha| \geq 1$ » qui s'occupent de l'effet quadratique et correspondent 6 essais; enfin les points centraux, il y'a 6 essais répétitifs au centre du domaine [124]. La Figure 6 nous présente un exemple de PCC à trois facteurs.

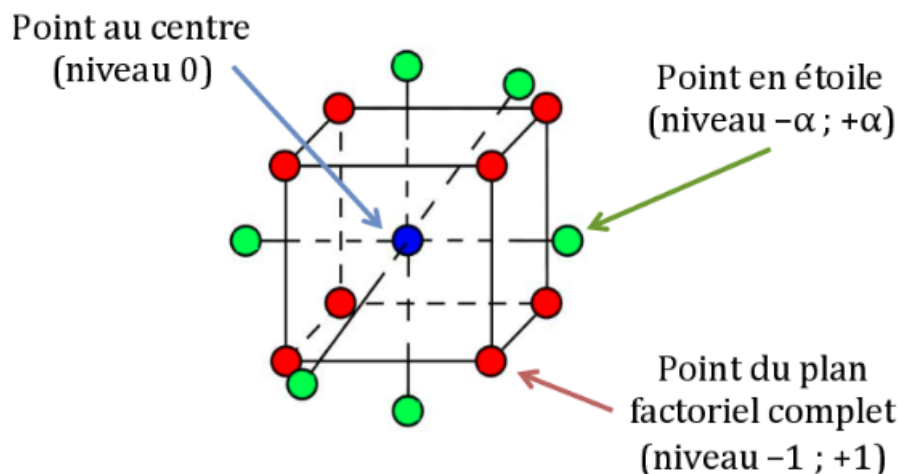


Figure 6 : Schéma d'un plan composite centré à 3 facteurs [125]

Il existe trois types de PCC où alpha (α) peut être déterminé en fonction des possibilités de calcul et de la précision requise [126]. Il s'agit de:

- Le dessin circonscrit et le dessin inscrit: Le dessin circonscrit place les points de dessin à égale distance du centre de sorte que, tous les points forment un cercle. Ils utilisent également une valeur de 1,4 pour décrire une région géométrique circulaire (une sphère pour trois variables, une hypersphère pour quatre variables ou plus, etc.) Toutefois, le dessin inscrit limite la région de conception réelle aux plages de variables définies en plaçant les points axiaux aux limites inférieures et supérieures des plages de variables.

- Plan centré sur la face: Les plans centrés sur la face sont un type de plan composite central avec un alpha de 1. Dans ce plan, les points axiaux sont au centre de chaque face de l'espace factoriel, de sorte que les niveaux sont égale $a + 1$. Ce type de plan nécessite 3 niveaux pour chaque facteur.

Le PCC est utilisé pour maximiser la précision des estimations tout en minimisant la variabilité. Il permet d'estimer les effets principaux des facteurs, leurs interactions et explore un large espace de variables avec un nombre réduit d'essais, en limitant la sensibilité aux erreurs aléatoires. Il offre donc un équilibre entre efficacité expérimentale, précision des estimations et optimisation des réponses.

I.8 Les adsorbants

Les adsorbants sont des matériaux qui ont la capacité de retenir, de piéger ou d'éliminer des substances indésirables de l'environnement ou d'un processus industriel. Ils sont utilisés dans divers domaines tels que : la purification de l'air et de l'eau, le traitement des effluents, la séparation des gaz, la purification des produits chimiques et bien d'autres applications. Ils fonctionnent en adsorbant les molécules cibles à leur surface.

I.8.1 Les charbons actifs

Les charbons actifs sont des matériaux poreux spécialement conçus pour avoir une grande surface spécifique et une capacité d'adsorption élevée [127]. Ils sont fabriqués à partir de matières organiques [128] qui subissent un processus d'activation pour créer une structure poreuse. Les pores présents dans le charbon actif lui confèrent une capacité d'adsorption remarquable, ce qui signifie qu'il est capable d'attirer et de retenir de manière sélective les molécules, les gaz ou les substances dissoutes dans les liquides [129]. Cela en fait un matériau extrêmement polyvalent utilisé dans de nombreux domaines tels que : la purification de l'eau, la filtration de l'air, le traitement des gaz industriels, la décoloration des liquides, l'élimination des toxines dans les traitements médicaux et dans les domaines de la chimie, de la pharmacie et de l'industrie alimentaire [130]. Les charbons actifs sont des matériaux essentiels pour éliminer les impuretés et les substances indésirables, contribuant ainsi à la préservation de l'environnement et à l'amélioration de la qualité de vie.

I.8.1.1 La microstructure et texture du charbon actif

Le charbon actif est constitué d'une partie rigide microcristalline et d'une partie amorphe. Lors de la carbonisation, le matériau subit plusieurs transformations et les espaces

entre les cristallites élémentaires sont débarrassés du goudron et d'autres matériaux carbonés. Ce qui conduit à une distribution aléatoire des atomes de carbone, organisés en cycles aromatique formant ainsi des feuillets d'où le nom carbone graphène. L'empilement des microcristallites est turbostatique ; ceci est partiellement dû aux groupements fonctionnels de surface formés lors de l'activation. La microstructure d'un charbon actif est relativement désordonnée par rapport à celle du graphite telle que présente par La Figure 7 ci-dessous.

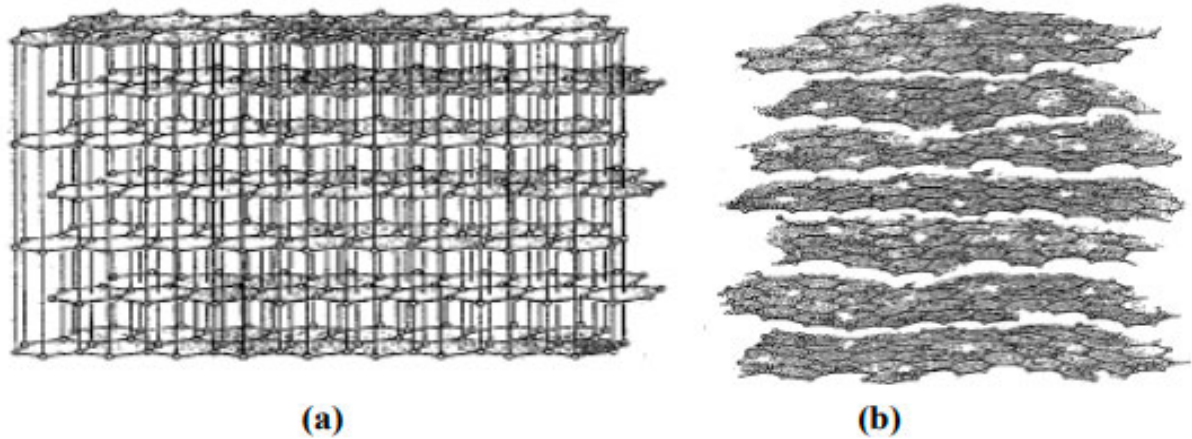


Figure 7 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) [131]

I.8.1.2 La structure poreuse

Le charbon actif est constitué de plusieurs types de pores de tailles différentes qui varient généralement selon la nature du précurseur, des conditions de pyrolyse et d'activation. On distingue à cet effet trois catégories de pores : les macropores, les mésopores et les micropores classé selon le Tableau VII [132].

Tableau VII: Classification des pores selon l'UICPA

Pores	Diamètre moyen des pores (nm)	Volume poreux (Cm ³)	Aire massique (m ² . g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 - 900
Mésopores	2 - 50	0,02 – 0.1	20 – 70
Macropores	>50	0,2 -0,8	0.5 – 2

La présence au sein d'un matériau de micropores entraîne une augmentation considérable de sa capacité d'adsorption. L'adsorption au niveau des macropores est souvent négligeable, comparé à celle des micropores. Par ailleurs, dans le cas des grosses molécules, l'adsorption sur macropores est la plus sollicitée ceci est due à sa faible surface spécifique. Les

macropores servent de couloir de transport de l'adsorbat vers les autres pores [133]. La Figure 8 nous présente les différents types de pores présents dans un charbon actif.

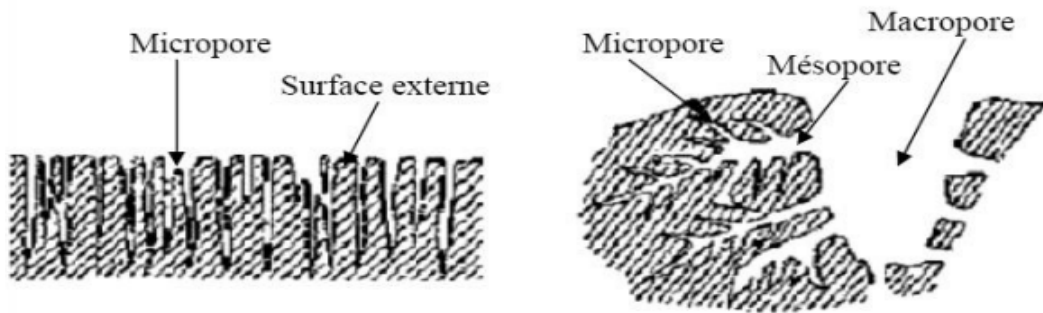


Figure 8: Représentation graphique des pores dans le charbon actif

I.8.1.3 La structure chimique

Bien que la capacité d'adsorption du charbon actif est déterminée par sa structure poreuse, la structure chimique de ce dernier intervient aussi grâce à la présence à sa surface des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène, le soufre, le phosphate, l'azote, le chlore et bien d'autres tel que représenté à la Figure 9. Ces derniers forment des groupements fonctionnels à savoir : les amines, les cétones, les éthers et les phosphates disposés tous autour du charbon actif [116]. Les groupements fonctionnels de surfaces du charbon actif sont des sites actifs présents à la surface des pores du matériau qui participent à l'adsorption des substances chimiques. Leur abondance dans le charbon actif dépend du précurseur utilisé et de la méthode de préparation. Les propriétés acides ou basiques du charbon actif dépendent majoritairement du pH du milieu dans lequel il se trouve et sont utilisées pour expliquer les interactions adsorbat-adsorbant lors du processus d'adsorption [131].

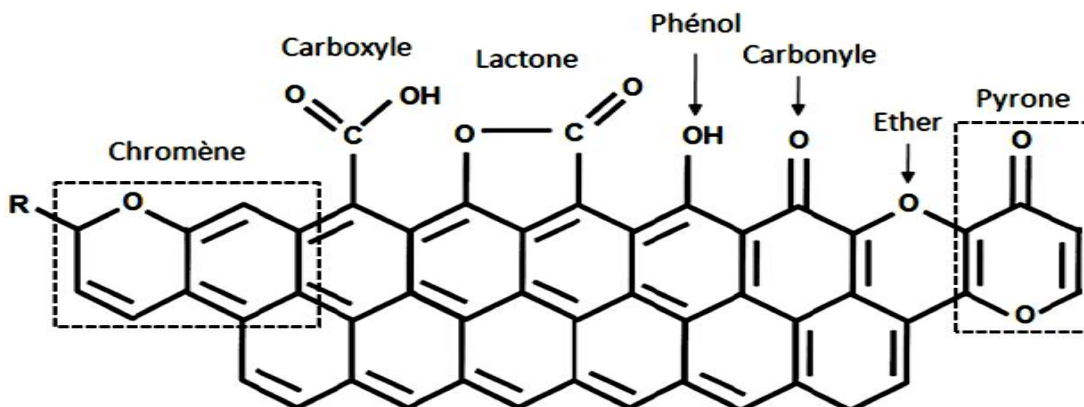


Figure 9: Représentation de quelques fonctions de surface sur un charbon actif [131]

I.8.1.3 Production du charbon actif

Le charbon actif peut être préparé à partir de diverses matières premières composées en grande majorité de carbone d'origine végétale, animale ou minéral ayant un faible pourcentage en matière inorganique. La préparation se fait généralement par activation, qui consiste à développer la structure poreuse et à créer des fonctions de surface qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. On distingue ainsi l'activation physique et l'activation chimique.

- **L'activation physique**

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Le matériau est soumis à un processus de carbonisation. Cela implique de chauffer le matériau en présence d'un gaz faiblement oxydant (air, la vapeur d'eau, le CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz à haute température entre 800°C et 1000°C [134]). L'activation physique crée une grande variété de pores de différentes tailles. Ces pores augmentent considérablement la surface spécifique du charbon actif, ce qui améliore sa capacité d'adsorption. Après l'activation, le charbon actif est refroidi et lavé pour éliminer toute trace d'agent d'activation. Il est ensuite séché et prêt à être utilisé. Le choix de la température et de l'agent d'activation, peuvent varier en fonction de la source du carbone et des propriétés désirées du charbon actif final.

- **L'activation chimique**

L'activation chimique consiste à imprégner au préalable le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (ZnCl₂, H₃PO₄, KOH, K₂S, etc.). Ensuite, il est chauffé à des températures entre 300°C et 800°C à l'abri de l'air. Ce traitement thermique provoque la décomposition des produits chimiques, entraînant la formation de pores sur la surface de l'adsorbant [135]. Ces pores augmentent la surface spécifique de l'adsorbant, ce qui améliore sa capacité à adsorber les polluants. De plus, l'activation chimique peut également modifier la distribution de la taille des pores et la nature chimique de la surface de l'adsorbant, conduisant à améliorer l'adsorption de certains types de polluants. Lors de l'activation chimique le choix du produit chimique, la concentration de la solution chimique, la température de traitement thermique et le temps de traitement peuvent tous influencer l'efficacité de l'activation. Par conséquent, ces paramètres doivent être soigneusement optimisés pour des applications spécifiques.

I.8.1.4 Les différentes classes de charbons actifs

Les charbons actifs peuvent être rencontrés sous trois formes différentes : en poudre, en grain ou en extrudé. Cette classification est faite selon la taille et la forme des particules. Il est à signaler qu'à chaque type de charbon actif correspond une application bien spécifique [136].

▪ Les charbons actifs en poudre

Ils présentent une granulométrie inférieure à 100 μm , avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface interne et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est donc très rapide. De tels charbons sont utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en mode batch [137].

▪ Les Charbons Actifs en Grain

Ces charbons sont caractérisés par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores et une surface externe relativement faible. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse. Il possède une haute densité apparente, une grande dureté et est résistant à l'abrasion [138].

▪ Les Charbons Actifs Extrudés

De formes cylindriques avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm, ils sont principalement utilisés pour des applications en phase gazeuse à cause de leur faible perte de charge, de leur grande résistance mécanique et de leur faible teneur en poussières [139].

I.8.1.5 Quelques utilisations du charbon actif

Le charbon actif est un matériau poreux à base de carbone qui possède de nombreuses utilisations dans divers domaines. Voici quelques-unes des principales utilisations du charbon actif:

- **Traitement des eaux usées :** Le charbon actif est utilisé dans le traitement des eaux usées pour l'élimination des contaminants. Il est efficace pour adsorber une large gamme de polluants [140].
- **Purification de l'air :** Le charbon actif est utilisé dans les filtres à air pour capturer les polluants atmosphériques tels que les composés organiques volatils (COV), les gaz nocifs et les odeurs [141].
- **Détoxification et purification chimique :** Le charbon actif est utilisé dans divers processus industriels pour éliminer les impuretés et les substances toxiques. Il est utilisé dans la

purification des produits chimiques, la récupération des solvants et le traitement des déchets [142].

- Applications médicales : Le charbon actif est utilisé en médecine pour le traitement des intoxications et des overdoses. Il est administré par voie orale ou utilisé dans les filtres hépatiques pour éliminer les toxines du sang [143].

Vu le coût de production élevée des charbons actifs, les biosorbants s'offrent comme une alternative prometteuse. Ils sont plus économiques, peuvent être régénérés et sont capables d'éliminer une grande variété de polluants. L'utilisation de ressources naturelles renouvelables, de faible coût et disponibles en grandes quantités permet de développer un matériau ayant un impact réduit sur l'environnement.

I.8.2 Les biosorbants

Les biosorbants sont des matériaux d'origine biologique tels que des microorganismes, des biomasses végétales ou animales, des déchets biologiques ou des sous-produits de l'industrie alimentaire. Ces matériaux présentent des propriétés d'adsorption qui leur permettent de se lier aux polluants présents dans l'eau, dans le sol ou dans les gaz. Les biosorbants sont largement utilisés dans le domaine du traitement des eaux usées, de la décontamination de sols, de la purification de l'air et de la récupération de métaux précieux [144]. On peut classer les biosorbants en deux catégories à savoir : les biosorbants agro-industriels et les biosorbants d'origine aquatique.

Les biosorbants agro-industriels regroupent les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin [145] qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants [146]. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Selon Han S. [147], les polymères les plus abondants sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines. Les biosorbants d'origine aquatique désignent quant à eux la biomasse constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques [148]. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse morte, car elles éliminent les problèmes de toxicité et de maintenance du milieu de culture [149].

I.8.2.1 L'alginate

En 1883, le chimiste anglais E. C. Stanford découvre une substance aux nombreuses et intéressantes propriétés qu'il appelle « Algine ». Il réalisa alors les premières expériences d'extraction des alginates à partir des algues brunes (la Figure 10 présente quelques variétés d'algues brunes). La substance prit le nom d'acide alginique en 1907 quand on s'aperçut qu'elle libérait des ions H^+ à l'exemple des acides. À partir des années 1930 que la production industrielle des alginates s'est développée aux USA. Les alginates, biosorbant d'origine aquatique sont une famille de polysaccharides anioniques présents dans les algues brunes et principalement, dans leur matrice intercellulaire sous forme de gel de sodium, de magnésium, de calcium et de strontium, l'alginate est reconnu comme un des polymères les plus variés pour son exploitation industrielle [150]. Il est utilisé dans de nombreux domaines parmi lesquels le secteur agroalimentaire, l'industrie pharmaceutique et l'industrie chimique [151].

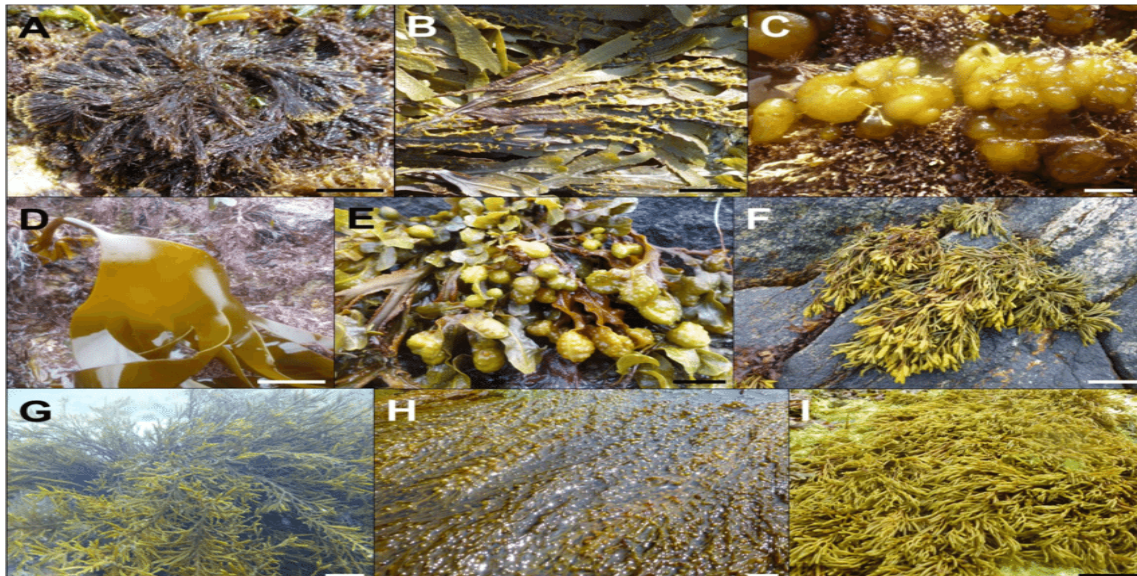


Figure 10: Diversité des algues brunes A : *Halopteris scoparia*, B : *Elachista fucicola*, C : *Leathesia marina*. D : *Laminaria digitata*, E : *spiralis Linnaeus*, F : *Pelvetia canaliculata*, G : *Halydris siliquosa*, H : *Sargassum muticum* [152]

L'alginate est un polysaccharide linéaire, anionique, constitué des sels de deux acides: l'acide β -D-mannuronique (M) et l'acide α -L-guluronique (G), qui sont liés par des liaisons glycosidiques β -(1-4) et α -(1-4) [153]. La Figure 11 présente un polymère d'acide alginique; les motifs M et G, organisés en blocs formant des séquences répétitives donnant leurs propriétés aux chaînes d'alginate. Une hydrolyse partielle suivie d'un fractionnement peut permettre de séparer ces blocs [154].

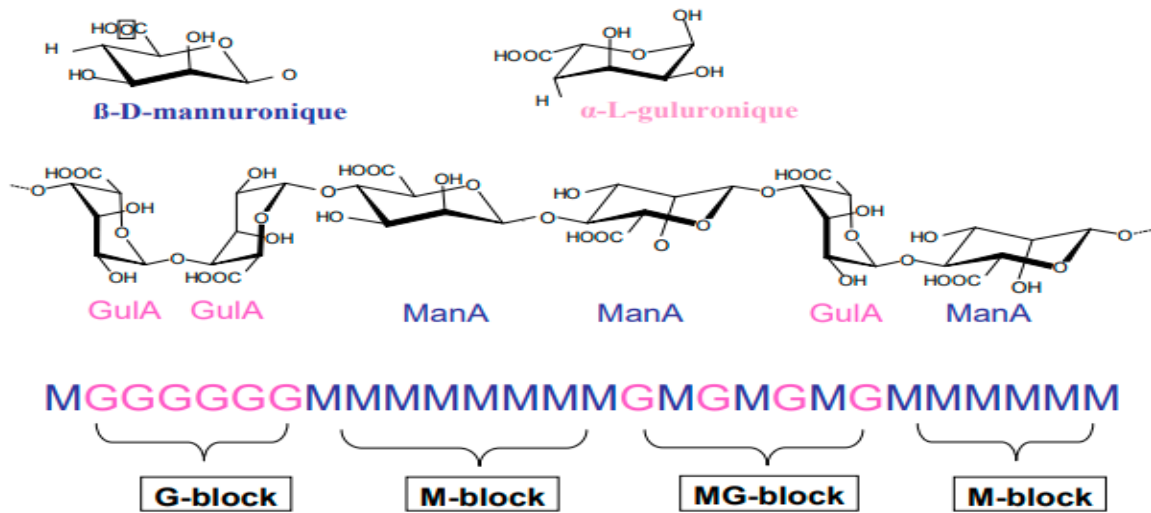


Figure 11 : Présentation d'une structure d'alginate [155]

Selon Minghou *et al.*, [156], la qualité de l'alginate est appréciée par le rapport M/G. Celui-ci varie en fonction de deux facteurs importants : la variation saisonnière et le type d'algue brune. Le Tableau VIII nous présente les teneurs en acide mannuronique et guluronique de certaines algues.

Tableau VIII: Teneur en acide mannuronique et guluronique par espèce [157]

Espèce d'algue	% MM	% GG	% MG et GM
<i>Laminaria hyperborea</i> (tige)	17	57	26
<i>Laminaria hyperborea</i> (feuille)	36	26	38
<i>Laminaria digitata</i>	43	25	32
<i>Laminaria japonica</i>	48	16	36
<i>Durvillaea antarctica</i>	56	18	26
<i>Ectonia maxima</i>	38	16	34
<i>Macrocystis pyrifera</i>	38	16	46
<i>Ascophyllum nodosum</i>	44	16	40
<i>Lessonia nigrecens</i>	40	22	38
<i>Lessonia trabeculata</i>	25	49	26

▪ **La production de L'alginate par voie chimique**

L'extraction de l'alginate est illustrée à la Figure 12 ci-dessous.

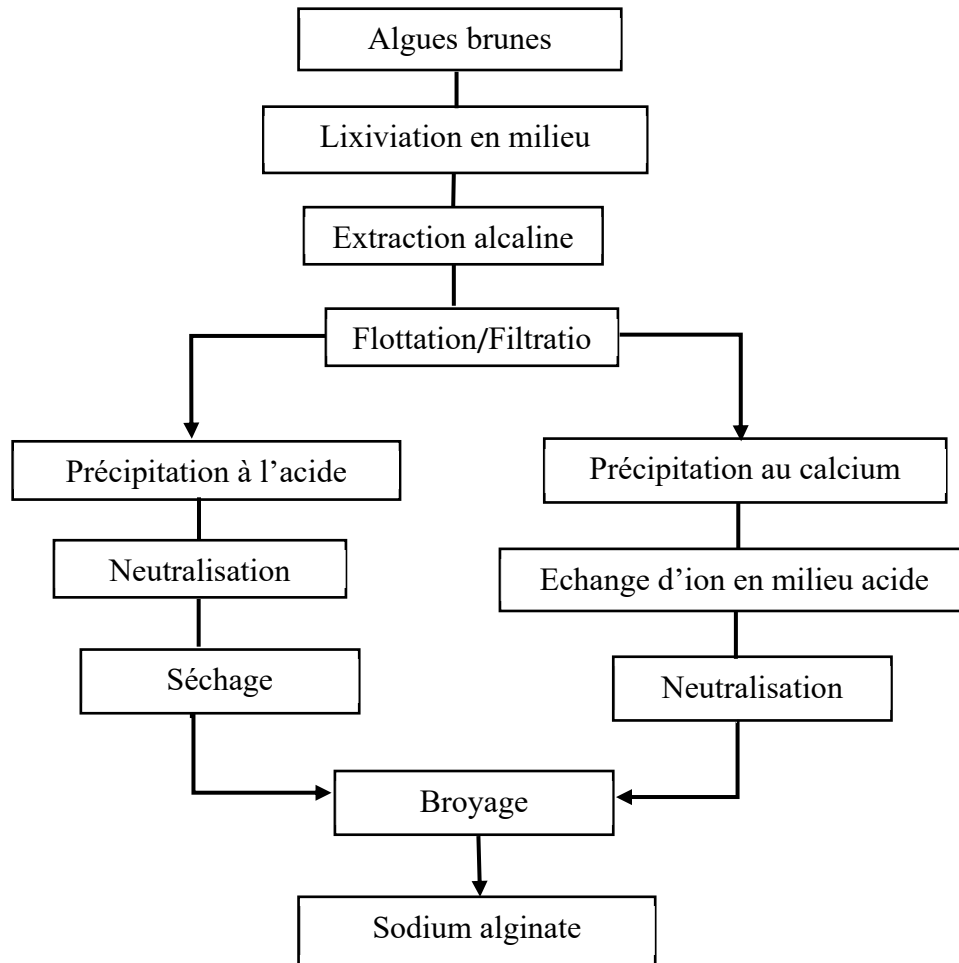


Figure 12: Procédé chimique d'obtention de l'alginate [158]

Le procédé d'obtention du sodium alginate repose sur quatre principales étapes que sont l'acidification, la carbonatation, la précipitation et la neutralisation.

✚ L'acidification ou lixiviation

Dans cette étape, on introduit les algues dans une solution d'acide sulfurique pendant une durée de 30 minutes à 4 heures selon l'algue et à une température qui se situe autour de 20 et 35°C. Au-delà, il y aurait dégradation du colloïde. Le calcium et le magnésium qui bloquaient sous forme d'un gel dur l'acide alginique dans les parois cellulaires et empêchaient l'extraction, sont dissous par l'acide sulfurique sous forme de sulfate de calcium et de magnésium puis, évacués avec les eaux de rinçage. Après chaque rinçage, on réalise un test avec une solution d'oxalate de sodium: s'il reste encore du calcium dans les eaux de rinçage, il se forme un précipité blanchâtre.

La carbonatation

Les algues sont alors rincées à l'eau douce puis broyées en présence d'un sel alcalin à l'exemple d'une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3). Au terme de cette opération de carbonatation, l'acide alginique, insoluble dans l'eau passe à l'état de sodium alginate et se dissout dans la phase liquide. Tous les composés insolubles comme la cellulose sont alors éliminés par filtration.

La précipitation et neutralisation

Le sodium alginate soluble obtenu après filtration est précipité directement soit par un alcool, ou par un acide minéral, puis il est converti en forme d'alginate souhaité par neutralisation avec une base alcaline (sel de potassium et d'autres). Le produit est ensuite séché et broyé.

▪ **Les grandeurs caractéristiques de l'alginate**

Comme tous les polymères, l'alginate est caractérisé par différents paramètres tels que les masses molaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n), l'indice de polydispersité (I_p) et les degrés moyens de polymérisation en nombre (DP_n) et en poids (DP_w). D'autres facteurs propres à l'alginate et utiles sont : le rapport $\frac{M}{G}$, les fractions en monomères f_G , f_M et en dimère f_{GG} ; f_{MM} ; f_{MG} et la longueur moyenne des chaînes d'alginate.

▪ **L'utilisation de l'alginate**

De par ses diverses propriétés colloïdales, c'est-à-dire la rétention d'eau, la gélification et la stabilisation des émulsions, les alginates, substance naturelle, non-toxique et biodégradable sont employés dans de nombreux domaines. Le Tableau IX présente quelques applications des alginates dans différents domaines.

Tableau IX: Quelques utilisations de l’alginate [159]

Domaines d’utilisation	Applications
Papeteries	Améliore la viscosité des encres
Alimentaire	Additifs alimentaires Stabilisateur Gels alimentaires Emballage alimentaire Produit épaississant
Pharmaceutique	Implants Moulages dentaires Pansements et cicatrisation des plaies Matrice pour la culture tridimensionnelle de tissus. Utiliser pour encapsuler les produits
Cosmétiques	Adoucissants Produits Hydratants Masques de beauté Stabilisation des formulations Produits Filmogènes
Traitement des eaux	Polymère naturel Pouvoir séquestrant (métaux lourds, colorants, pesticides etc.) Utilisé pour la formation des hydrogels, composites, etc.

Pour comprendre le mécanisme de gélification de l'alginate, Stokke *et al.*, [184] ont réalisés des études de rhéologie et de diffraction des rayons X aux petits angles pour observer la géométrie adoptée par l'alginate lors de sa gélification. Au cours de ce phénomène, les chaînes d’alginate passent de l’état d'hélices flexibles à un état ordonné où deux chaînes sont associées. L'association de ces deux chaînes se fait par la fixation des cations Ca^{2+} dans les blocs guluroniques ce qui crée une jonction au niveau des blocs guluroniques par conséquent, une agrégation des zones de jonction en domaines étendus. Les ions calcium (Ca^{2+}) séquestrés entre

les chaînes jouent un rôle primordial dans la stabilisation de la structure en place. Cette configuration est illustrée par la Figure 13 ci-dessous.

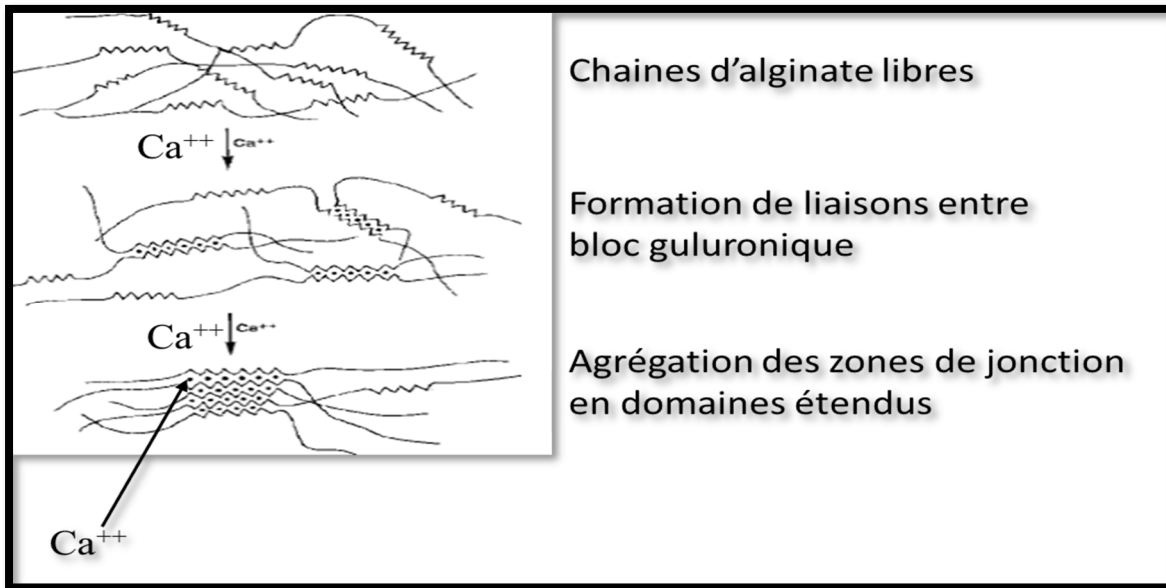


Figure 13: Mécanisme de formation d'un gel d'alginate de calcium [185].

I.8.2.2 Les coques de baobab

Le baobab du nom scientifique *Adansonia digitata*, appartient à la famille des Bombacaceae et à l'ordre des Malvales [160]. Son aire de répartition est vaste et il est présent dans la plupart des régions semi-arides et subhumides du sud du Sahara [161]. Au Cameroun, on observe une présence significative de cette espèce dans le Nord et l'Extrême-Nord du pays en raison des conditions naturelles propices à sa croissance [162]. L'étude phytochimique du baobab a révélé la présence de flavonoïdes, de phytostérols, d'acides aminés, d'acides gras, de vitamines et de minéraux. Ceci leur confère de nombreuses propriétés entre autres, des activités antimicrobiennes, antipaludiques, antivirales, antioxydantes et anti-inflammatoires [163].

L'autorisation de la commercialisation de la pulpe déshydratée de baobab par la commission européenne, le 27 juin 2008, comme nouvel ingrédient alimentaire a augmenté la valeur économique de l'espèce [164]. Depuis 2009, les industries alimentaires exportent chaque année plus de 100 tonnes de pulpe brute et 50 tonnes de graines de baobab, qui sont transformées en poudre et en huile [165]. Localement, le fruit de baobab (Figure 14) est sous-exploité et est principalement consommé pour ses feuilles et sa pulpe [166]. Tandis que, sa coque représente près de 40% du poids total du fruit [167].



Figure 14: Images de l'arbre du baobab, des fruits, de la pulpe et des coques de fruit de baobab [20]

Les graines, les fibres et les coques constituant majeures du fruit, sont considérés comme sous-produits et sont très peu exploités. C'est dans cette perspective qu'a été développée l'idée de vouloir valoriser la coque du fruit du baobab en tant qu'adsorbant.

- **Les principales propriétés chimiques des coques d'*adansonia digitata***

Les coques de baobab ont plusieurs propriétés chimiques intéressantes à savoir leur capacité antioxydante élevée dû à la présence de polyphénols, notamment la quercétine [168]. Les extraits de coques de baobab possèdent une activité antimicrobienne, en particulier contre *Bacillus cereus* et contiennent plusieurs composés bioactifs, dont la biotine, le 4-hydroxycoumarine, l'hexadécanamide, le 2-linoléoyl glycérol, l'oléamide, l'octadécanamine, l'acide oléique et l'érucamide [169]. Les coques de baobab sont également une bonne source de minéraux, car elles contiennent des quantités importantes de calcium, de potassium, de sodium et de zinc [169].

- **Utilisations des coques d'*adansonia digitata***

Ses diverses propriétés font des coques de baobab un matériau potentiellement utile dans plusieurs domaines. Le Tableau X présente quelques domaines d'applications des biosorbants notamment, dans l'élimination des polluants, l'alimentation fonctionnelle et la lutte contre les micro-organismes.

Tableau X : Quelques utilisations des coques d'*Adansonia digitata* [170]

Domaines d'utilisation	Applications
Agriculture	Amendement pour les sols
Artisanats	Fabrications des pots et récipients
Combustible	Cuisson et chauffage
Santé	Sources de polyphénols
Traitement des eaux	Matériau adsorbant

L'utilisation des coques de baobab en adsorption présente certaines limites. Elles peuvent avoir une capacité d'adsorption limitée lorsqu'elles sont utilisées seules. De plus, la poudre peut être difficile à manipuler et à intégrer dans certains systèmes en raison de sa granulométrie et de sa solubilité. D'où l'intérêt de la synthèse d'un composite alginate /AD. Le composite améliorerait la capacité d'adsorption de la poudre de coques de baobab, sa maniabilité et également contrôlée la libération des composés bioactifs présents dans les coques de baobab, offrant ainsi de nouvelles possibilités d'application. Ainsi, le passage de la poudre de coques de baobab au composite baobab/alginate représente une avancée significative dans l'exploitation de ce matériau.

I.9 Les composites à base d'alginate / biosorbants

Parmi les polymères utilisés pour la synthèse des composites, on trouve des polysaccharides d'origine naturelle tels que l'alginate, le chitosane, l'agarose, des sucres [171] et bien d'autres. Ces polymères ont la capacité de former des gels organisés en réseaux tridimensionnels. Par ailleurs, le choix du polymère et de la méthode de formation des liaisons influence directement ses propriétés finales : porosité, biodégradabilité, capacité de gonflement [172]. De nombreuses études ont été réalisées concernant la préparation de nouveaux matériaux composites qui, pourraient avoir des propriétés intéressantes du fait du phénomène de synergie engendré par la combinaison des propriétés des deux types d'adsorbants de façon à, compenser ou associer les propriétés spécifiques d'un matériau avec les avantages d'un autre. La combinaison des propriétés de l'alginate et celui des autres matériaux a fait l'objet de plusieurs études. Parmi les adsorbants encapsulés, nous pouvons citer les argiles [173], les oxydes de fer [174], le charbon actif [175] ou les composites charbons actif/magnétite [176]. Dans cette étude,

nous présentons un composite innovant, synthétisé à partir de coques de baobab et d'alginate. Ce composite novateur, qui fusionne les propriétés remarquables du sodium alginate avec les composés bioactifs des coques de baobab, pourrait potentiellement améliorer les propriétés fonctionnelles de ce dernier induisant ainsi, une capacité d'adsorption élevée du composite comparée à chaque matériau pris séparément. De cette manière, l'incorporation de la poudre de coques de baobab dans une matrice polymère sodium alginate favoriserait la résistance à l'environnement acide pour l'alginate, faciliterait la récupération des adsorbants en poudre en solution aqueuse, augmenterait les cycles de réutilisation des composites et accentuerait l'efficacité d'adsorption du matériau. Cette efficacité découlerait non seulement de la surface spécifique et des groupements fonctionnels des coques de baobab, mais aussi des sites actifs du polymère alginate, notamment les groupes carboxyles et hydroxyles. La matrice ainsi formée pourrait offrir des sites d'adsorption efficaces pour la substance cible, conférer des propriétés de biocompatibilité, faciliter la réutilisation du matériau et fournir une protection contre les conditions extérieures qui pourraient limiter l'efficacité de l'adsorbant.

Ainsi, les matériaux composites se distinguent par leur capacité à être régénérés avec une perte minimale, contrairement aux adsorbants en poudre. Cette facilité de régénération revêt une importance cruciale pour une utilisation à l'échelle industrielle.

I.10 L'étude de réutilisation

Un adsorbant est considéré comme efficace, s'il présente non seulement une capacité d'absorption élevée, une cinétique d'élimination rapide, un potentiel de désorption élevé, mais aussi une capacité de régénération et de réutilisation élevée. Ces critères sont essentiels pour éviter la génération d'une contamination secondaire à partir des substances toxiques adsorbées [177]. La régénération implique la désorption ou la destruction des adsorbats retenus sur un adsorbant, dans le but de rouvrir ses pores, de restaurer sa performance et de réduire davantage le coût du processus d'adsorption [178]. Plusieurs méthodes de régénération des matériaux adsorbants usés ont été explorées, notamment la régénération chimique, le traitement électrochimique et la régénération thermique. Selon Sujata Mandal *et al.*, [179], la régénération thermique est une méthode simple et efficace pour les charbons actifs. Cependant, elle n'est pas adaptée aux biomatériaux car, elle entraînerait la dégradation des polymères tels que l'alginate à des températures élevées [116]. Afin de préserver nos biomatériaux, nous avons opté dans cette étude pour une méthode qui n'a pas d'effet destructeur sur l'adsorbant : la méthode chimique. Pour démontrer l'utilité du biocomposite tel qu'il a été préparé, les tests de régénération sont réalisés par des cycles d'adsorption/désorption des colorants en présence

d'une solution de NaOH (0,5 M) comme éluant [180]. Le biocomposite est ensuite lavé, séché et réutilisé pour l'adsorption dans les cycles suivants.

Conclusion partielle

Cette première partie a permis de dresser un état des lieux sur la pollution de l'eau par des polluants organiques tels que le phénobarbital, le bleu de méthylène, l'orange II et de présenter les différentes méthodes de dépollution.

L'adsorption se révèle être une méthode efficace pour éliminer les polluants présents à de très faibles concentrations dans les milieux aqueux du fait de sa grande capacité à retenir des polluants à sa surface. Elle est une technique de choix pour le traitement des eaux usées permettant d'atteindre des niveaux de purification élevés des effluents. L'utilisation des adsorbants de choix doivent donc être mis en évidence justifiée par leurs propriétés exceptionnelles d'adsorption, leurs disponibilités et leurs caractères écologiques d'où, l'implication des coques de baobab comme bio adsorbant et l'élaboration d'un composite (coques de baobab / sodium alginate). Dans le chapitre suivant, nous présenterons la partie expérimentale de notre travail, les réactifs chimiques utilisés, les méthodes de préparation des adsorbants et les différentes techniques de caractérisation.

**CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES
EXPERIMENTALES**

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Dans ce deuxième chapitre, nous allons présenter les réactifs chimiques utilisés au cours de nos manipulations, puis de façon détaillée présenter les modes opératoires de synthèse de nos adsorbants, les différentes techniques de caractérisation ainsi que la méthode de dosage utilisée pour quantifier les adsorbats (Phénobarbital, Orange II et Bleu de Méthylène). Les conditions de réalisation des essais cinétiques et isothermes à l'équilibre seront également présentées.

II.1 Réactifs chimiques utilisés

Tous les réactifs chimiques, ont été utilisés sans purification pour la réalisation des différentes expériences et sont présentés dans le Tableau XI.

Tableau XI : Noms, formules et pureté des Réactifs chimiques utilisés

Nom	Formule chimique et pureté	Origine
Borax	Na ₂ B ₄ O ₇	Merck
Calcium Chlorure	CaCl ₂	Riedel-de Haën
Ethanol	C ₂ H ₆ O, 99%	Riedel-de Haën
Amidon	C ₆ H ₁₂ O ₆	Riedel-de Haën
Acide Chlorhydrique	HCl, 33 %	Riedel-de Haën
Acide Phosphorique	H ₃ PO ₄ , 85%	Riedel-de Haën
Potassium Chlorure	KCl, 99%	Prolabo
Sodium Carbonate	Na ₂ CO ₃ , > 99.5 %	Prolabo
Potassium Iodure	KI	Prolabo
Sodium Alginate (MW— 70,000–80,000)	/	Himedia
Sodium Chlorure	NaCl, 99.5 %	Sigma-Aldrich
Sodium Hydroxyde	NaOH, 99%	Sigma-Aldrich
Sodium Thiosulfate penta hydraté	Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	Fluka

II.2 Synthèse des adsorbants

Les coques de baobab (*Adansonia digitata*), principalement valorisées pour leur pulpe au Cameroun, ont été utilisées dans cette étude comme matière première pour la production des adsorbants. Ces bio-résidus, abondants et souvent sous-utilisés, ont été récoltés au Nord-Cameroun plus précisément dans l'Adamaoua (N'Gaoundéré), aux coordonnées géographiques 7°19' Nord 13° 35' Est. Ces coques ont été collectées directement après récolte, conditionnées puis acheminées au laboratoire de chimie physique et théorique de l'Université de Yaoundé I.

II.2.1 Elaboration des biosorbants

La préparation des biosorbants à partir des coques *d'adansonia digitata* comporte quatre étapes : le lavage, le séchage, le broyage et le tamisage. Lavées deux fois à l'eau courante, les coques ont été séchées au soleil pendant quatre jours puis, rincées à l'eau distillée et mis à l'étuve pendant 24 heures à 110°C. Après séchage à l'étuve, les coques ont été broyées et tamisées en diverses fractions. Des tailles supérieures à 1,6 mm ; supérieures à 0,16 mm ; inférieures à 1,6 mm et nommés B1, B2 et B3 respectivement (Figure 15) puis stockées dans des sachets en plastique hermétiquement fermés.

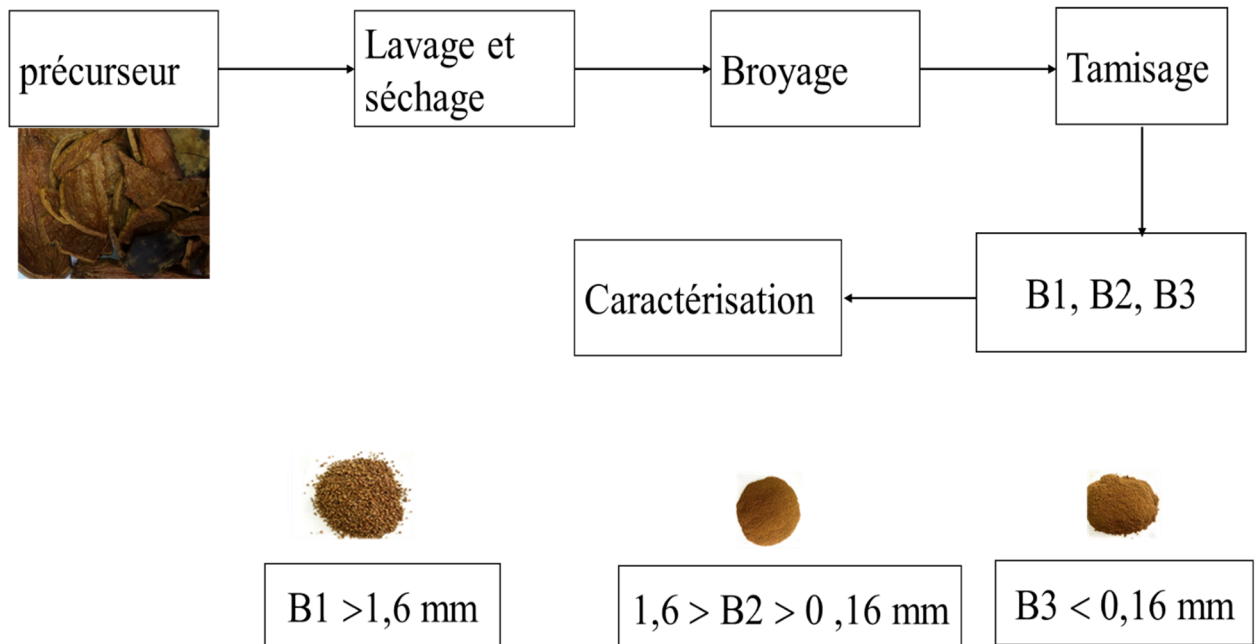


Figure 15 : Protocole d'obtention des biosorbants

II.2.2 Synthèse du composite biosorbant- sodium alginate

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des composites à base d'alginate à savoir : la gélification d'un aérosol [181], la synthèse en microémulsion [182] et la synthèse par extrusion [183]. La synthèse par extrusion a été choisie car, elle est facile à mettre en œuvre et conduit à

la formation de bille de taille millimétrique, rendant l'encapsulation facile des matériaux utilisés. Elle se fait en trois étapes :

➤ Première étape : Préparation du gel d'alginate

Le gel d'alginate est préparé par dissolution de 2 g de poudre de sodium alginate dans 100 mL d'eau distillé et l'ensemble est mis sous agitation constante à 40°C pendant 7 heures ; ceci pour faciliter la dissolution complète de l'alginate. A l'issu de ce processus, on obtient une solution visqueuse et blanchâtre.

➤ Deuxième étape : Introduction du biosorbant

Aucours de cette étape, l'on verse lentement 5 g de biosorbant dans la suspension d'alginate sous agitation constante à température ambiante ($\approx 25^{\circ}\text{C} \pm 3$), puis maintenu pendant 2 heures pour permettre l'homogénéisation complète entre le biosorbant et l'alginate. On obtient donc à la fin de ce processus une suspension pâteuse.

➤ Troisième étape : Précipitation du biocomposé

Le mélange final obtenu (suspension) est introduit gouttes à gouttes dans 500 mL d'une solution de CaCl_2 (0,1 M) à l'aide d'une seringue. La seringue a été placée verticalement au-dessus de la solution gélifiante de calcium chlorure. Les gouttes de biocomposé aussitôt introduites sont gélifiées et la création de chaines autour du cation Ca^{2+} entraîne la formation de billes. Ces dernières sont maintenues dans le bain pour un temps de maturation de 10 heures, durée suffisante pour une gélification complète. Elles sont ensuite filtrées, lavées à l'eau déionisée pour éliminer l'excès de calcium et séchés à l'air libre pendant quatre jours. La Figure 16 décrit le protocole expérimental.

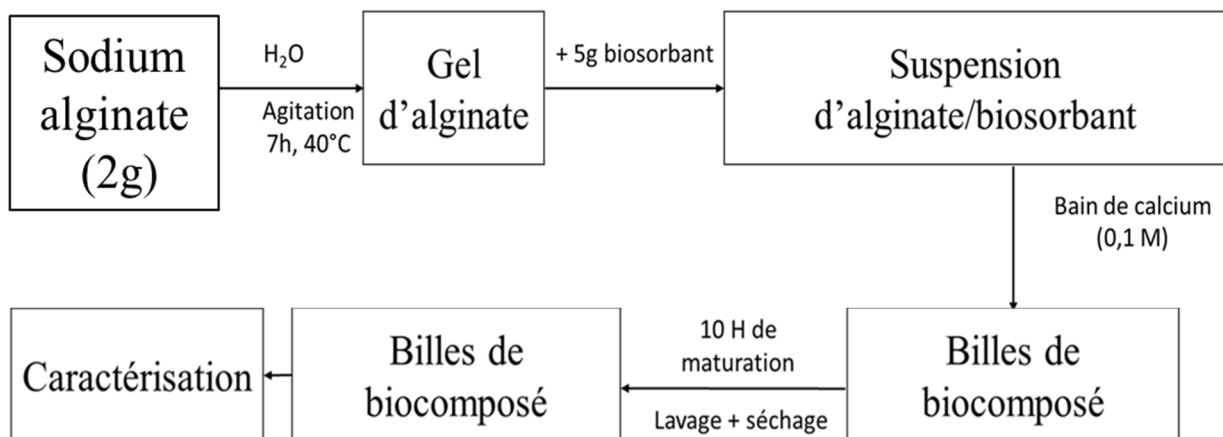


Figure 16: Synthèse du composite biosorbant-alginate par la méthode d'extrusion

II.2.3 Préparation du charbon actif

10 g de la fraction de coques broyées (B1) ont été mélangés avec 6,3 mL de solution d'acide phosphorique (H_3PO_4 à 85%). Le mélange a été laissé à température ambiante pendant 01 heure pour permettre à l'acide d'être complètement absorbé dans le réseau des coques de baobab. Le mélange est ensuite séché à $105^\circ C$ dans une étuve pendant 24 h et introduit dans des creusets avec couvercle puis placés dans un four à moufle (Carbolite Furnace) pour carbonisation. Les conditions de carbonisation sont celles proposées par le plan composite centré à température donnée (332 à $600^\circ C$), pendant un temps de résidence bien défini (40 à 60 min), un rapport d'imprégnation coques de baobab/ H_3PO_4 variable (1.1 ; 1.2 et 2.1) et avec vitesse de chauffe constante de $10^\circ C/min$ pour tous les échantillons. Après carbonisation, les échantillons sont refroidis dans le four. Les charbons ainsi obtenus sont pesés puis lavés abondamment à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, et séchés à l'étuve pendant 24 heures et pesés. Ils seront ensuite écrasés à l'aide d'un mortier et d'un pilon en porcelaine et tamisés à l'aide d'un tamis de $75 \mu m$, étiqueté puis conservés pour les utilisations ultérieures. La Figure 17 résume le protocole expérimental de préparation du charbon actif.

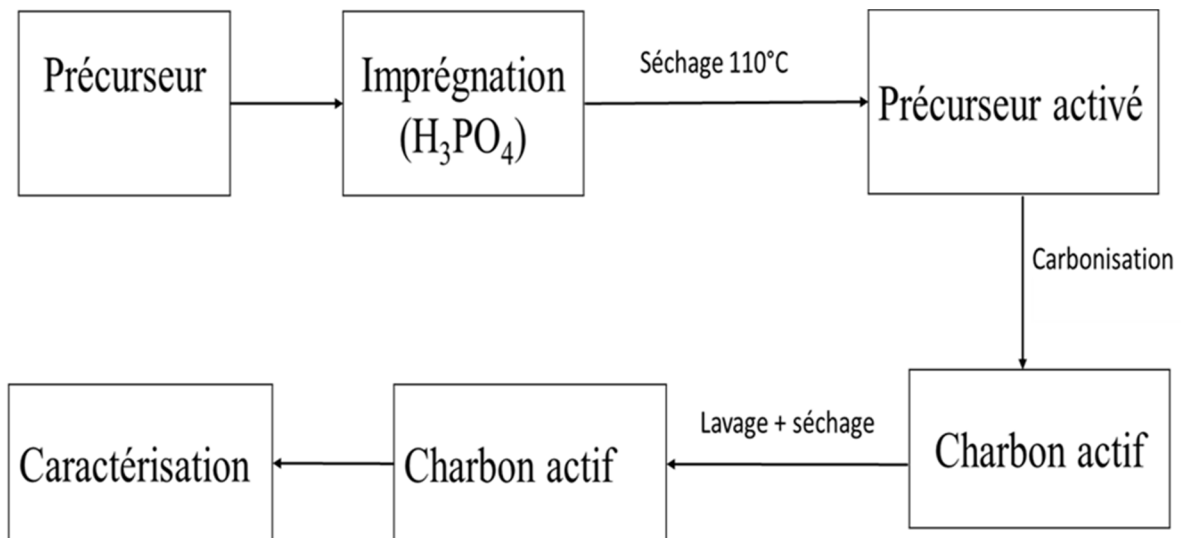


Figure 17: Protocole de préparation du charbon actif à partir des coques de baobab broyé

II.3 Analyses immédiates des coques d'*Adansonia digitata*

Les analyses immédiates des coques de baobab consistent en la détermination du taux d'humidité, du taux de matières volatiles, du taux de cendres et de carbone fixe. Celles-ci sont déterminées selon un protocole standard [116].

II.3.1 Taux d'humidité

Le taux d'humidité est déterminé par séchage de la matière première (poudre d'AD) à l'étuve. Ainsi, une masse de cette poudre est pesée et placée dans un creuset sec de masse identifiée au préalable. L'ensemble est ensuite séché à l'étuve à 120 °C pendant 24 heures, après séchage, on introduit l'ensemble dans un dessiccateur jusqu'à température ambiante; l'ensemble est pesé et le taux d'humidité est calculé à partir de l'équation 16.

$$\text{Taux d'humidité} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \dots \dots \dots (16)$$

Où, m_i et m_f sont les masses de l'échantillon avant et après le séchage.

II.3.2 Taux de matières volatiles

Le taux de matières volatiles est déterminé par la méthode standard (ASTM D5832 – 98). Environ 1 g d'échantillon est introduit dans un creuset de masse connue et placé dans un four puis chauffé jusqu'à 900 °C pendant 7 min. L'ensemble refroidi jusqu'à température ambiante est ensuite pesé et le taux de matières volatiles est donné par l'équation suivante.

$$\text{Taux de matière volatile} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \dots \dots \dots (17)$$

Où, m_i et m_f sont les masses de l'échantillon avant et après le séchage.

II.3.3 Taux de cendres

Le Taux de cendres, déterminé selon la méthode (ASTM D2866 – 11), consiste à introduire 0,1 g d'échantillon préalablement séché dans un creuset sec de masse connue et placé dans un four à 650 °C pendant 3 heures. Une fois l'ensemble refroidi jusqu'à température ambiante, il est pesé et la masse obtenue est celle des cendres. Le taux de cendres est alors donné par l'équation 18.

$$\text{Taux de cendre} = \frac{m_i}{m_f} \times 100 \dots \dots \dots (18)$$

Où, m_i et m_f sont les masses de l'échantillon avant et après le séchage.

II.3.4 Taux de carbone fixe

Le taux de carbone fixe est une valeur calculée, résultant de la somme des pourcentages d'humidité, matières volatiles et cendres déduit de 100. Il est obtenu selon l'équation 19.

$$\text{Taux de carbon fixe} = 100 - (\%Humidité + \%Matière volatile + \%Cendre) \dots \dots \dots (19)$$

II.4 Optimisation des conditions de préparation du charbon actif

Afin d’optimiser les conditions de préparation de notre charbon actif, le logiciel Minitab 16 a été utilisé pour générer les expériences du plan composite centré (PCC). Les caractéristiques de l’étude et les domaines expérimentaux des facteurs sont donnés par le Tableau XII ; trois variables naturelles ont été considérées à savoir : la température de carbonisation, le temps de séjour et le ratio d’imprégnation. En générant le plan composite centré, le domaine expérimental pour les facteurs les plus hauts et les plus bas ont été introduit et symboliser par $+\alpha$ et $-\alpha$, représentant ainsi les effets quadratiques.

Tableau XII : Variables naturelles, variables codées et les différents niveaux

Variables naturelles	Variables codées	Niveaux				
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Température de Carbonisation (°C)	X ₁	331.82	400	500	600	668.17
Temps de séjour (min)	X ₂	0.65	1	1.5	2	2.34
Ratio d’imprégnation	X ₃	0.65	1	1.5	2	2.34

Afin d’obtenir un charbon actif ayant des caractéristiques intéressantes telles que : une large surface spécifique, une microporosité développée et un taux de conversion élevé, les réponses choisies sont: les indices d’iode (Y₁), les indices de bleu de méthylène (Y₂) et les taux de conversion de la matière première en charbon actif (Y₃).

II.4.1 Plan d’expérience et conditions expérimentales correspondantes

Le Tableau XIII présente les différentes combinaisons de niveau des variables donné par le plan composite centré (PCC). Ce Tableau comprend 20 expériences dont les six dernières sont les expériences au centre du domaine expérimental ayant pour but de vérifier la reproductibilité des expériences et calculer l’erreur expérimentale. Après réalisation de ces expériences, les résultats obtenus sont soumis à une analyse de variance (ANOVA) à l’aide du

logiciel Minitab 16, afin de vérifier la validité du modèle expérimental postulé. Le modèle validé, les courbes de contour et les surfaces de réponses ont été tracés à l'aide du logiciel graphique Sigma Plot 11.

Tableau XIII : Matrice d'expériences

N° d'expérience	Variables réelles		
	Température	Temps	Ratio
1	400	1	1
2	600	1	1
3	400	2	1
4	600	2	1
5	400	1	2
6	600	1	2
7	400	2	2
8	600	2	2
9	331,820717	1,5	1,5
10	668,179283	1,5	1,5
11	500	0,65910358	1,5
12	500	2,34089642	1,5
13	500	1,5	0,65910358
14	500	1,5	2,34089642
15	500	1,5	1,5
16	500	1,5	1,5
17	500	1,5	1,5
18	500	1,5	1,5
19	500	1,5	1,5
20	500	1,5	1,5

II.5 Caractérisation des matériaux élaborés

Les matériaux préparés ont été caractérisés par diverses techniques telles que : l'IN, MBN, BET, pH_{PCN} , dosage Boehm l'ATG, l'IRTF, MEB/EDX, MO.

II.5.1 Méthodes d’analyses chimiques

II.5.1.1 Indice d’iode

L’adsorption de l’iode aqueux a été établie par l’ASTM (American Standard for Testing Materials) a été utilisée pour l’évaluation de la microporosité des matériaux. L’indice d’iode est la quantité d’iode en mg adsorbée par 1 g d’adsorbant. 0,1 g d’adsorbant est introduit dans un réacteur contenant 30 mL de la solution de diiode. Le mélange est fermé et agité pendant 3 heures puis filtré. Le filtrat est collecté dans un flacon sec et 5 mL et est titré par une solution de sodium thiosulfate jusqu’à obtention d’une solution incolore en présence de l’amidon comme indicateur de fin de réaction. Pour déterminer la concentration finale en diiode l’équation bilan ci-après a été utilisée :



La quantité de diiode adsorbée (indice d’iode) est donnée par la relation :

$$Q = \frac{P_0 - P_1}{m} * V \dots\dots\dots (20)$$

Où, P₀ et P₁ représentent respectivement en mg/L la concentration initiale de la solution d’iode et la concentration de la solution contenant l’adsorbant, V (mL) est le volume de solution colorante pipetée et m (g) est la masse de l’adsorbant prélevée et Q (mg/g) est la quantité de diiode adsorbée.

II.5.1.2 Indice de bleu de méthylène

L’indice de bleu de méthylène (MBN) est la mesure de la mésoporosité d’un adsorbant. Il est défini comme la quantité maximale de bleu de méthylène adsorbée sur 1 g d’adsorbant [186]. L’adsorption est réalisée en mettant en contact 0,1 g d’adsorbant avec 30 mL de solution de 500 ppm de bleu de méthylène. Après agitation pendant 3 h, le mélange est filtré à l’aide du papier filtre whattman N° 1 et la concentration résiduelle du BM est déterminée à 666 nm en utilisant un spectrophotomètre UV-visible. Une droite d’étalonnage basée sur la loi de Beer-Lambert est préalablement établie et utilisée pour la détermination de la concentration résiduelle du BM. Le MBN (mg/g) est donc donné par la relation suivante :

$$MBN = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \dots\dots\dots (21)$$

Où, C₀ et C_e (mg/L) sont respectivement les concentrations de BM avant et après adsorption, V (mL) est le volume de la solution et m (g) est la masse d’adsorbant.

II.5.1.3 Détermination du pH de point de charge nulle

Le pH de point charge nulle (pH_{PCN}) d'un matériau adsorbant est une caractéristique très importante de celui-ci car il détermine le pH auquel la charge nette de surface est nulle. Il est déterminé en introduisant dans différents erlenmeyers 0,1 g d'adsorbant préalablement séché et 40 mL d'une solution décimolaire de NaCl. Le pH des solutions est ajusté entre 1 et 11 (pH_i) à l'aide d'un pH-mètre en utilisant les solutions décimolaires de NaOH et de HCl, puis mis sous agitation pendant 48 heures à température ambiante [187]. Les solutions sont ensuite filtrées et le pH des filtrats sont mesurés (pH_f). La différence entre les pH initiaux et finaux ($\Delta pH = pH_i - pH_f$) est tracée en fonction du pH_i . Le point d'intersection entre la courbe et la première bissectrice correspond au pH_{PCN} [188].

II.5.1.4 Détermination des groupes fonctionnels de surface

La nature chimique des groupements fonctionnels situés à la surface des adsorbants influence significativement ses propriétés adsorbantes au même titre que la porosité. Les types et les quantités de ces groupements fonctionnels sont déterminés par la méthode dite de Boehm qui repose sur le dosage en retour de la force acido-basique des fonctions de surface. Ainsi, les solutions aqueuses 0,05 M de Na_2CO_3 , $KHCO_3$, HCl et NaOH sont préparées. 40 mL de chacune de ces solutions est mélangé avec 0,1 g d'adsorbant dans différents erlenmeyers et mis sous agitation pendant 48 h puis filtré. Les excès de base ou d'acide sont déterminés par la méthode de dosage en retour avec HCl ou NaOH en présence de phénolphthaléine et d'orange de méthyle comme indicateur de fin de réaction [189]. Ainsi, NaOH neutralise les fonctions carboxyliques, lactoniques et phénoliques; Na_2CO_3 neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques; $KHCO_3$ neutralise les groupements carboxyliques et HCl neutralise tous les groupements basiques [190].

II.5.1.5 Taux de gonflement des billes

Le taux de gonflement tout comme la capacité de rétention d'eau dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres extrinsèques du milieu dispersant [191]. Des pesées de 2 g pour de billes humides sont mises à sécher à l'air libre à température ambiante environ $26 \pm 2^\circ C$. L'évolution du taux de gonflement en fonction du temps est suivie par la pesée de masse à différents intervalles de temps jusqu'à ce que la masse soit constante. Le taux de gonflement est déterminé selon l'expression suivante :

$$G(\%) = \frac{Poids\ humide - Poids\ sec}{Poids\ humide} * 100 \dots\dots\dots (22)$$

II.5.2 Méthodes d'analyses physiques

II.5.2.1 Analyse Thermogravimétrique et calorimétrique

Le principe de l'analyse thermogravimétrique est basé sur la mesure de la perte de masse en fonction de la température et du temps. Plusieurs facteurs entrent en jeu au cours de cette analyse telle que les propriétés physico-chimiques des matériaux et les conditions opératoires. L'analyse thermogravimétrique (ATG) des différents échantillons donne une approximation des différentes pertes de masse en fonction de la température.

L'analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été réalisée à l'aide d'un instrument TGA/IST (Thermal Analysis System TGA 2, METTLER TOLEDO, Greifensee, Switzerland, (Figure B.1 en annexe) en chauffant les échantillons dans un creuset en aluminium oxyde de 25 à 900 °C avec une montée en température de 10 °C/min sous un débit d'azote de 50 mL/min. Ces analyses ont été effectuées à l'Université Petrol-gaze de Ploiesti en Roumanie.

II.5.2.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier repose sur le principe fondamental de l'absorption de la radiation infrarouge par la matière. Lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse l'échantillon, les molécules constituant cet échantillon absorbent de l'énergie à des fréquences spécifiques, correspondant aux modes de vibration de leurs liaisons chimiques. Ces absorptions se traduisent par des diminutions d'intensité du rayonnement transmis, générant un spectre d'absorption caractéristique de l'échantillon. Ce spectre infrarouge permet l'identification qualitative et quantitative des espèces chimiques présentes dans l'échantillon.

Pour l'analyse qualitative des fonctions de surface, elle a été réalisée sur un spectrophotomètre infrarouge de marque Nicolet, Dracut, MA, USA, (B.2 en annexe), équipé d'un détecteur DTGS qui a une sensibilité élevée dans la zone de 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} . Les spectres IRTF des matériaux ont été enregistrés en mode absorbance avec une résolution de 4 cm^{-1} pour déterminer les groupes fonctionnels de surface. Cette analyse a été effectuée à l'université de Yaoundé I au Cameroun et l'université Politecnica de Bucarest en Roumanie.

II.5.2.3 Diffraction des Rayons-X

L'analyse par diffraction des rayons X repose sur l'interaction entre le rayonnement X et la matière. Lorsque les rayons X monochromatiques rencontrent la surface d'un échantillon, ils sont diffractés par les plans atomiques cristallins. Les angles de diffraction sont caractéristiques

de la distance interréticulaire des plans cristallins, conformément à la loi de Bragg. Le rayonnement X pénètre dans un cristal de réflexion interne total (ATR), créant une onde à l'interface cristal-échantillon. Cette onde interagit avec l'échantillon, générant un spectre de diffraction caractéristique.

La DRX a été réalisé sur un diffractomètre de marque «ARL Equinox 100» opérant à 40 KV et 40 mA. Opérant avec la géométrie Bragg-Brentano et utilisant les radiations $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda=1,5148$), Figure B.3 en annexe. Les données ont été enregistrées à température ambiante avec l'angle de diffraction 2θ compris entre 10 et 110°. Les échantillons sont alors déposés sur un porte-échantillon en aluminium puis, placés dans l'appareil où ils sont bombardés par des rayons X. Cette analyse a été effectuée à l'université de Yaoundé I au Cameroun.

II.5.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Associée à l'EDX, la microscopie électronique à balayage (MEB) est une analyse basée sur le principe des interactions électrons-matière, capables de produire des images de la surface d'un échantillon. L'EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) permet de quantifier les éléments qui se trouvent à la surface des matériaux (C, N, O, métaux, etc). Pour cette analyse, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (Quanta INSPECT F50, Figure B.4 en annexe) avec une précision de 1,2 nm relié à un spectromètre de rayons à dispersion d'énergie (EDX) avec une résolution de MnK de 133ev. Cette analyse a été effectuée à l'université Politecnica de Bucarest en Roumanie.

II.5.2.5 Microscopie optique (MO)

La microscopie optique (MO) est une technique d'imagerie qui repose sur le principe de la réfraction de la lumière. Un faisceau lumineux traverse un échantillon, puis un système de lentilles (objectif et oculaire). Les différentes parties de l'échantillon interagissent différemment avec la lumière, créant des variations d'amplitudes et de phase. Ces variations sont amplifiées par le système optique, formant une image agrandie de l'échantillon que l'observateur perçoit. Les contrastes observés dans l'image peuvent être dus à des différences d'absorption, de réflexion, de réfraction ou de diffraction de la lumière par les différentes structures de l'échantillon.

La microscopie optique a été réalisée sur un appareil de marque Ceramic Instruments srl, avec un grossissement de 0,7 (B.5 en annexe). Cette analyse a été effectuée à l'université de Yaoundé I au Cameroun.

II.5.2.6 Mesures de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse de l'adsorbant. Elle est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée par rapport à la pression et à sa température d'ébullition. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Cette technique repose sur l'adsorption-désorption l'azote à basse température (77 K) tel que développé par BET. L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions d'azote dans la cellule et la mesure de la quantité de gaz adsorbé en fonction de la pression dans le système (B.6 en annexe). Cette analyse a été effectuée à l'Université Politecnica delle Marche en Italie.

II.6 Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible repose sur l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique dans le domaine de l'ultraviolet et du visible. Cette méthode d'analyse quantitative repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans un domaine compris entre 190 à 800 nm.

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie est adsorbée par le(s) soluté(s) en solution. L'intensité I de la lumière est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance (A) de la solution de la manière suivante :

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} \dots \dots \dots (23)$$

La relation Beer-Lambert décrit qu'à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration de la solution et à la longueur du trajet optique (distance à laquelle la lumière traverse la solution). Alors, pour une solution contenant une seule espèce absorbante :

$$A_\lambda = \xi_\lambda l C \dots \dots \dots (24)$$

Où, C (mol/L) est la concentration de l'espèce absorbante, A_λ est l'absorbance ou la densité optique pour une longueur de λ , l (en cm) est la longueur du trajet optique et, ξ_λ (en mol/L/cm) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbant en solution.

Dans notre étude, les spectres d'adsorption spectrophotomètres UV-Visible des adsorbats ont été déterminés à l'aide de deux spectrophotomètres (l'un de marque SHIMADZU (spectrophotomètre UV-1900) Figure B.7 en annexe (a) et l'autre de marque Spectrumlab S23A Figure B.8 en annexe (b). Les analyses ont révélé les longueurs d'ondes d'absorption

maximales (λ_{\max}) suivantes : 275 nm pour le phénobarbital (balayage entre 250 et 300 nm), 666 nm pour le bleu de méthylène (balayage entre 650 et 700 nm), et 486 nm pour l'orange II (balayage entre 450 et 490 nm). Ces valeurs de λ_{\max} correspondent aux maximas d'absorption caractéristique de chaque molécule dans le domaine spectral étudié.

II.7 Préparation des solutions de polluants

II.7.1 Préparation des solutions de phénobarbital

Nous avons préparé une solution mère de phénobarbital de concentration 100 mg/L dans une fiole jaugée de 1000 mL à partir d'une poudre pur de $C_{12}H_{12}N_2O_3$. A partir de la solution mère, nous avons préparé par dilution des solutions filles de 5, 10, 15, et 20 mg/L. Les solutions filles obtenues ont été dosées par spectrophotométrie grâce à un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 275 nm. La Figure A.1 de l'annexe, présente la courbe d'étalonnage tracée à partir des absorbances des différentes solutions filles en fonction de leurs concentrations initiales.

II.7.2 Préparation des solutions d'orange II

La solution mère d'orange II de concentration 500 mg/L a été préparée en dissolvant 0,5 g de poudre de $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ dans une fiole de 1000 mL. La solution obtenue a été agitée pendant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique afin de la rendre homogène. Ensuite, le volume a été complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Les solutions filles de concentration 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 mg/L ont été préparées par dilution successives de la solution mère et dosées par Spectrophotométrie UV-Visible. La Figure A.2 de l'annexe présente la courbe d'étalonnage tracée à partir des absorbances des différentes solutions filles en fonction de leurs concentrations initiales.

II.7.3 Préparation des solutions de bleu de méthylène

La solution mère de bleu de méthylène de concentration 500 mg/L a été préparée en dissolvant 0,5 g de poudre de $C_{16}H_{18}ClN_3S$ dans une fiole de 1000 mL. La solution obtenue a été agitée pendant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique afin de la rendre homogène. Ensuite, le volume a été complété avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Les solutions filles de concentration 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10 mg/L ont été préparées par dilution successives de la solution mère et dosées par Spectrophotométrie UV-Visible. La Figure A.3 de l'annexe présente la courbe d'étalonnage tracée à partir des absorbances des différentes solutions filles en fonction de leurs concentrations initiales.

Pour mener à bien les expériences et afin de pouvoir déterminer les conditions maximales d'adsorption de chaque matériau, nous avons étudié l'influence des différents paramètres d'adsorption telle que le pH, la force ionique, les isothermes et cinétiques d'adsorptions.

II.8 Etude des paramètres d'adsorption

Les tests d'adsorption ont été réalisés en mode discontinu et à température ambiante. Des masses fixes des différents adsorbants ont été introduits dans différents réacteurs contenant 25 mL de chaque adsorbat. Après agitation, les solutions sont filtrées à l'aide du papier filtre Whattman N°1 et les quantités adsorbées ont été déterminée selon la relation ci-dessous :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \dots \dots \dots (25)$$

Les pourcentages d'adsorption ont été calculés à partir de la relation suivante:

$$\%P = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \dots \dots \dots (26)$$

Avec: q_e la quantité adsorbée (mg/g), P le pourcentage d'adsorption (%), C_0 est la concentration initiale du substrat (mg/L), C_e est la concentration du substrat (mg/L) à l'équilibre d'adsorption, V est le volume de la solution (mL), et m est la masse de l'adsorbant (g).

II.8.1 Influence du pH

Un volume de 25 mL de solution contenant les polluants (PHB, BM ou O II) à 50 ppm a été mélangé à 0,025 g d'adsorbant (biosorbants, charbon actif, biocomposite). Le pH a été varié de 1 à 10. Après agitation pendant un intervalle de temps (temps d'équilibre pour chaque adsorbat), les solutions ont été filtrées et dosées à l'aide d'un spectromètre UV-visible. Le pH d'adsorption maximale ainsi déterminé, sera utilisé pour la suite des expériences.

II.8.2 Influence de la force ionique

L'étude de la force ionique d'un colorant est essentielle pour comprendre son comportement lors de l'adsorption. 0,1 g de chaque adsorbant est introduite dans un erlenmeyer contenant les différents sels : NaCl et KCl à différentes concentrations (0,05 M; 0,1 M ; 0,2 M ; 0,5 M ; 0,7 M et 1 M) à pH maximal d'adsorption du colorant. Après agitation pendant le temps d'équilibre, les solutions sont filtrées et les filtrats sont ensuite dosés.

II.8.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption a été étudiée en variant le temps de 5 à 60 min pour les colorants, et de 5 à 240 min pour le PHB en utilisant respectivement 25 mL de solution dans laquelle on introduit 0,025 g d'adsorbant ceci ajusté au pH d'adsorption maximale du polluant. Après agitation, les solutions ont été filtrées et dosées à l'aide d'un spectromètre UV-visible.

II.8.4. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est étudiée au temps de contact et pH d'adsorption maximale. Ainsi 25 mL de différentes concentrations de polluants (1, 5, 10, 20, 50, 100 et 200 ppm) ont été introduit dans un erlenmeyer contenant 0,025 g d'adsorbant. L'expérience réalisée, les solutions ont été filtrées et nous avons déterminé la concentration optimale pour l'adsorption.

II.9 Etude de la désorption

L'étude de la désorption de l'orange II et du bleu de méthylène a été étudiée en mode discontinu en présence d'une solution de sodium hydroxyde. La réutilisation des adsorbants a été effectuée en procédant à des cycles successifs d'adsorption-désorption. Pour ce fait, après un cycle d'adsorption, l'adsorbant chargé du polluant est introduit dans un réacteur contenant la solution de NaOH (0,05 M) ; le mélange est agité pendant un temps supérieur au temps d'équilibre pour s'assurer de l'effectivité de la désorption. L'ensemble est ensuite filtré et les adsorbants sont lavés avec de l'eau déminéralisée jusqu'à pH neutre, séché et réutilisés pour l'autre cycle d'adsorption. Le mécanisme est ainsi répété plusieurs fois.

Conclusion

Dans cette section, nous avons minutieusement décrit les réactifs chimiques utilisés ainsi que les appareils exploités pour les caractérisations des échantillons. Les méthodes expérimentales employées pour la préparation des adsorbants ont été explicitement présentées, en mettant l'accent sur chaque étape du processus. Nous avons par la suite présenté en détail les paramètres qui influencent le processus d'adsorption. Les résultats obtenus à partir de ces méthodes seront présentés et discutés en détail dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de la recherche sur l’adsorption des polluants organiques par les adsorbants élaborés. Nous commencerons par présenter les résultats des caractérisations des différents adsorbants utilisés. Puis une attention particulière sera accordée à l’analyse comparative de l’efficacité d’adsorption entre les biosorbants et le charbon actif en explorant l’interaction de ces derniers avec le Phénobarbital. Au cours de cette étude, nous mettrons en lumière l’influence de la taille des particules et des fonctions de surface des adsorbants sur la capacité d’adsorption du PHB. Nous allons ensuite étudier le comportement du biocomposite CAB vis-à-vis du bleu de méthylène et de l’orange II en s’intéressant à l’effet de la charge des polluants. La mesure des différentes quantités adsorbées permettra de tracer les isothermes et cinétiques d’adsorption. Les paramètres obtenus à l’issue de ces derniers donneront des informations sur les mécanismes d’adsorption impliqués. A la fin de ce chapitre, les résultats de l’étude de la réutilisation du composite synthétisé seront présentés et discutés.

III.1 Résultats de caractérisation des biosorbants

Pour une meilleure étude sur les coques d’*Adansonia digitata*, il est nécessaire de présenter les caractéristiques qui font de cette biomasse un potentiel bioadsorbant.

III.1.1 Analyses immédiates des coques de baobab (*adansonia digitata*)

Les analyses immédiates ont été effectuées afin d’avoir des informations sur le taux d’humidité, le taux de matières volatiles, le taux de cendres et le taux de carbone. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau XIV.

Tableau XIV: Analyses immédiates des coques de fruit baobab

Biomasse	Taux de matière volatile (%)	Taux de cendre(%)	Taux d'humidité(%)	Taux de carbone(%)
coques d’AD	85,93	5,48	6,75	1,84

Il ressort de ce Tableau que, les coques d’*Adansonia digitata* ont une teneur d’humidité de 6,75 %, des matières volatiles à 85,93 %, et 1,84 % de taux de carbone fixe. Des résultats similaires ont été obtenus par Kabbashi *et al.*, [192] lors de la caractérisation des coques de fruit de baobab. Ce Tableau montre également un taux de cendres de 5,48 % relativement faible,

nous pouvons conclure que ces coques sont de bons précurseurs pour la préparation du charbon actif.

III.1.2 Analyse Infrarouge à Transformée de Fourier des biosorbants

Les spectres de la Figure 18 représentent les spectres infrarouges des biosorbants B1, B2 et B3.

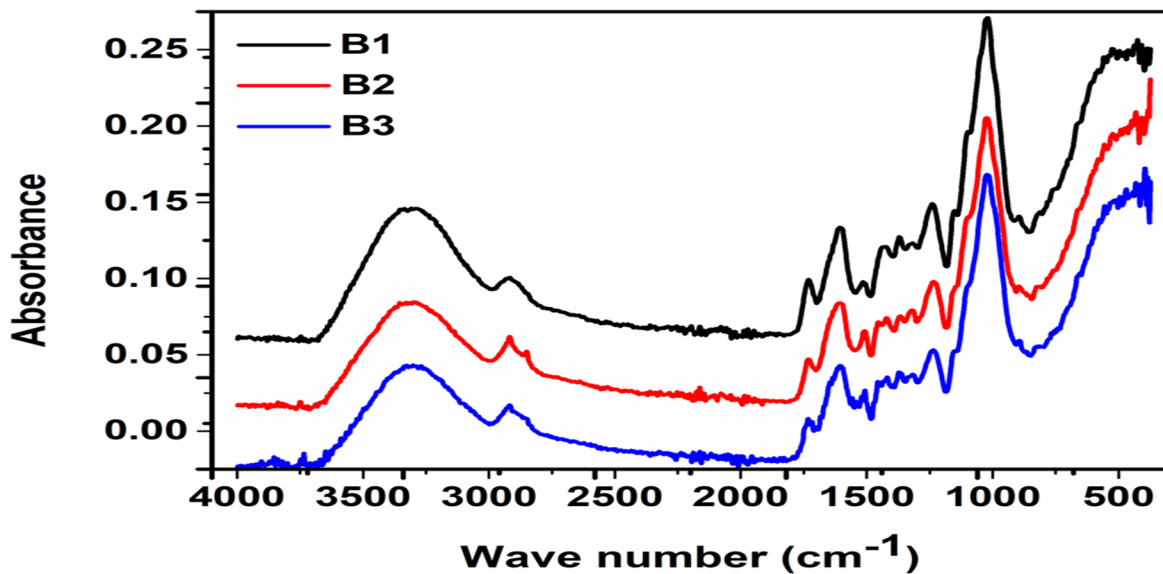


Figure 18: Spectres d'absorption IR des différents biosorbants

Sur cette Figure, la large bande vers 3300 cm^{-1} correspond au groupe hydroxyle (-OH) associé à la cellulose, la pectine, la lignine ou la molécule d'eau. La présence de ces groupes hydroxyles indique que les adsorbants peuvent adsorber des composés organiques polaires ou des composés avec des liaisons N-H ceci grâce aux liaisons hydrogène et aux interactions électrostatiques, qui renforcent l'affinité entre l'adsorbant et le polluant. [193]. La bande d'adsorption à 2916 cm^{-1} correspond aux vibrations des groupes méthyles (C-H) dans les molécules organiques; cela peut indiquer la présence de composés alkyles dans les coques de baobab. La bande à 1730 cm^{-1} sont associés à une bande typique des liaisons carbonyle (C=O) présente dans les cétones, les aldéhydes ou les esters. La bande à 1604 cm^{-1} est généralement attribuée aux vibrations des groupes aromatiques (C=C) présents dans les composés phénoliques ou les hétérocycles aromatiques; cela peut indiquer la présence de composés aromatiques dans les coques de baobab. La bande à 1507 cm^{-1} est également associée aux vibrations des groupes aromatiques, confirmant ainsi leur présence. La bande à 1243 cm^{-1} est généralement associée aux vibrations d'un groupe C-O (liaison éther ou alcool). La bande à 1013 cm^{-1} pourrait indiquer les vibrations d'un groupe C-O-C (liaison éther) ou C-O-H (groupe

alcool). Les bandes autour de 428 cm^{-1} sont généralement associées aux vibrations des liaisons C-C dans les chaînes carbonées ou aux vibrations C-Cl dans les halogénures [194].

III.1.3 Diffractogramme des rayons X

L'analyse DRX a été effectuée afin d'étudier la cristallinité de notre matière première. La Figure 19 montre le tracé du diffractogramme de rayon X sur poudre des coques de baobab.

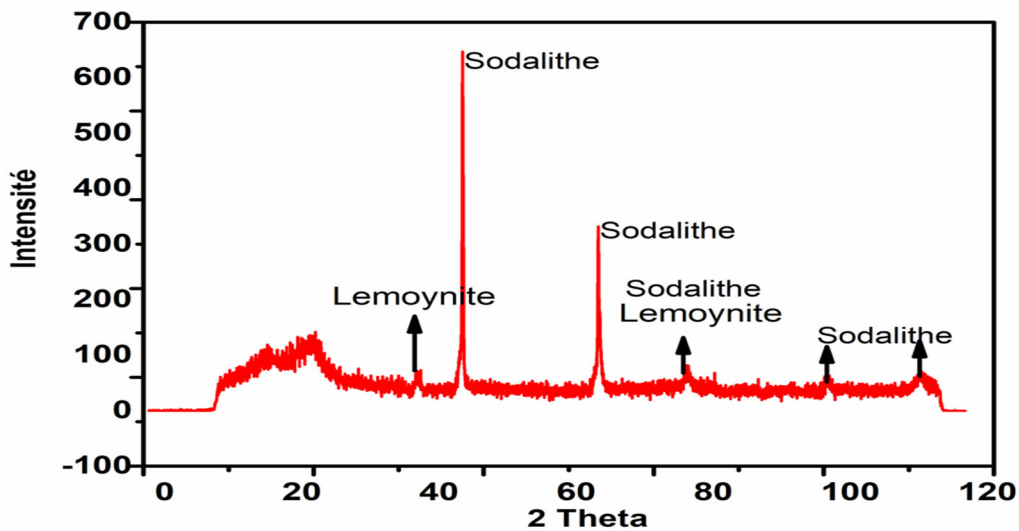


Figure 19: Diffractogramme des rayons X de B3

De cette Figure 26, il en ressort que l'échantillon B3 s'est révélé avoir deux pics de diffractions très prononcés à $44,47^\circ$ et $64,28^\circ$ et quatre pics faibles à $38,01^\circ$; $77,35^\circ$; $11,32^\circ$ et $113,24^\circ$. Ces valeurs sont attribuées à la sodalithe et à la lemoynite, On remarque également à partir de cette Figure 26 que le matériau contient à la fois des phases amorphes et cristalline. La coexistence de ces deux phases suggère que le matériau a une structure mixte avec des régions ordonnées (cristallines) et désordonnées (amorphes). Cette coexistence de phases pourrait influencer la porosité du matériau [195].

III.1.4 Analyse texturale de la biomasse

La surface spécifique des coques de baobab a été calculée à partir de la méthode BET multipoint dans la zone de pression relative comprise entre 0,05 et 0,3 Pa. Le tracé des isothermes d'adsorption fournit des informations importantes sur la structure des matériaux. Elle est généralement illustrée par la forme de l'isotherme d'adsorption relative à la porosité, le diamètre et la taille des pores. Elle permet également d'avoir une idée sur la surface spécifique qui est le nombre de sites accessibles aux molécules sur toute la surface d'un matériau. La connaissance de cette valeur est importante pour comprendre les mécanismes d'adsorption. La

Figure 20 montre les isothermes d'adsorption des biosorbants B2 et B3 et du charbon actif. Pour le cas de B2, la courbe est convexe par rapport à l'axe des abscisses sur toute la plage de pression relative correspondant à l'isotherme de type III [94] ; elle reflète également une adsorption en multicouches dès le départ. Ce type d'isotherme se produit le plus souvent pour des faibles interactions adsorbat-adsorbant. Ceci est confirmé par la surface spécifique de 1,06 m²/g. Pour le cas de B3, la courbe commence par être concave et ensuite convexe par rapport à l'axe des abscisses représentant l'isotherme de types II. Cette isotherme est typique de l'adsorption sur des surfaces non poreuses ou macroporeuses. Au début, l'adsorption se fait en monocouche, suivie par une adsorption en multicouches lorsque la pression augmente. La distribution de la taille des pores pour B3 est de 0,00027 cm³/g pour une surface spécifique de 5,483 m²/g. Cette surface est plus grande que celle de B2 au vu de la taille du matériau qui est réduite. Cette valeur suggère que l'adsorption ne serait pas uniquement associée à la surface spécifique mais aussi à d'autres propriétés telles que la nature des sites actifs et les fonctions chimiques présentes tel que montré par l'IRTF.

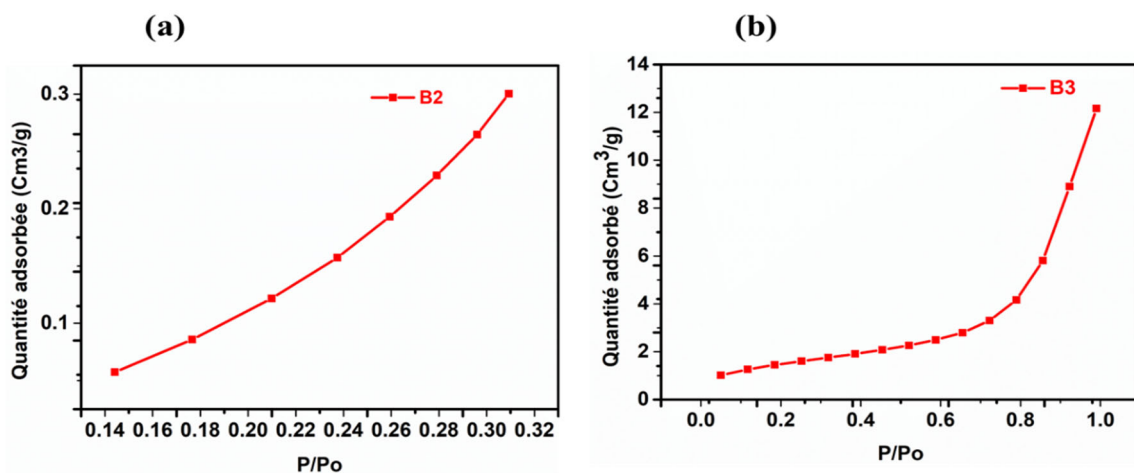


Figure 20: Isotherme d'adsorption de (a) B2 et (b) B3

III.1.5 Analyses thermiques et calorimétriques des biosorbants

Les coques de baobab ont été soumis à une analyse thermogravimétrique afin d'étudier leur comportement thermique car, la température de décomposition et la taille des particules sont des paramètres qui affectent la qualité d'un matériau. La Figure 21 présente les thermogrammes ATG/DSC des biosorbants. Les courbes ATG montrent trois pertes de masse sur une plage de température allant de 25 à 900°C en atmosphère inerte. Ces matériaux présentent une première perte de masse de 5,70%, 6,78%, et 7,80% pour B1, B2 et B3 respectivement à des températures allant de 25 à 110°C. Cette première perte de masse peut

être attribuée à la perte de l'eau libre contenue à la surface des biomatériaux au début de leur décomposition.

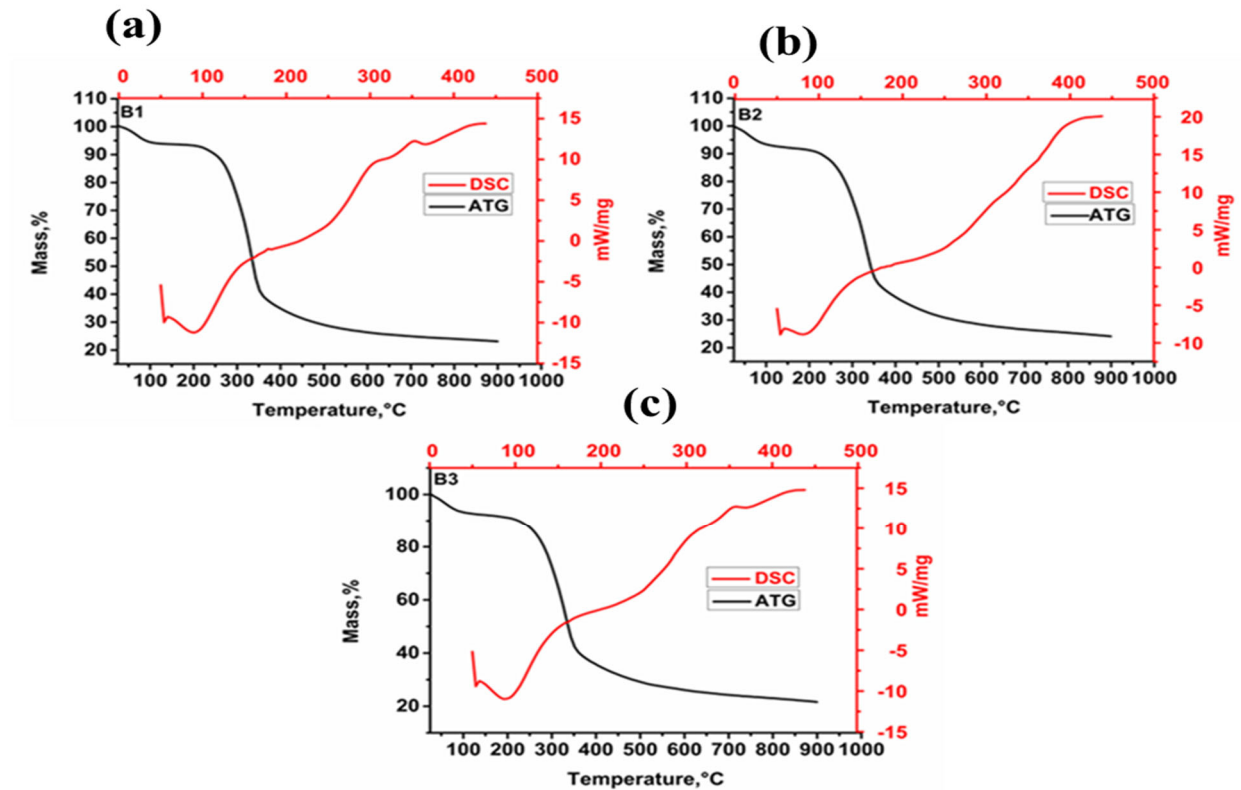
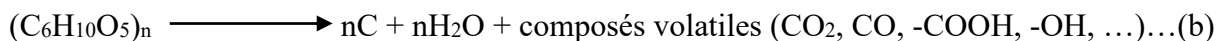


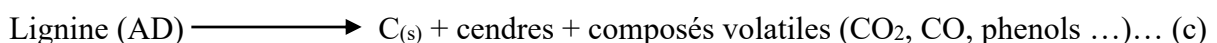
Figure 21: Courbes ATG et DSC des biosorbants (a) B1, (b) B2 et (c) B3

La principale perte de masse observée entre 200 et 475°C pour B1, entre 200 et 484°C pour B2 et 200 et 378°C pour B3 avec des pertes de masses de 5,70%, 6,78% ET 7,80% PUR B1, B2 et B3 respectivement. Ces pertes de masse peuvent être attribuées à la dégradation de la cellulose et d'une partie de la lignine. Les réactions chimiques qui ont lieu sont présentées ci-dessous:

a) Dégradation de la cellulose



b) Dégradation de la lignine



Comme ce processus consomme de la chaleur, il s'accompagne d'une réaction endothermique observée sur les courbes DSC [196,197]. En conséquence, on constate que la perte de masse du biosorbant est proportionnelle à la taille des particules. Lorsque la taille des particules diminue, la perte de masse augmente cela s'explique par le fait que, plus la particule

est fine, meilleur est le transfert de chaleur du fait de l'exposition importante des sites d'adsorption [198]. La troisième phase qui se déroule de 500°C à 900°C correspond à la dégradation progressive du matériau qui s'accompagne d'une libération de chaleur montrée par la courbe DSC. Cette dégradation se traduit par une diminution de la surface spécifique et par conséquent, à la diminution de leur capacité d'adsorption. Elle peut être représentée par l'équation chimique ci-dessous:



III.1.6 Analyse par Microscopie électronique à balayage

La morphologie et la structure des biomatériaux ont été visualisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage à haute résolution couplé à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). La Figure 22 présente les images MEB des biosorbants B1, B2 et B3.

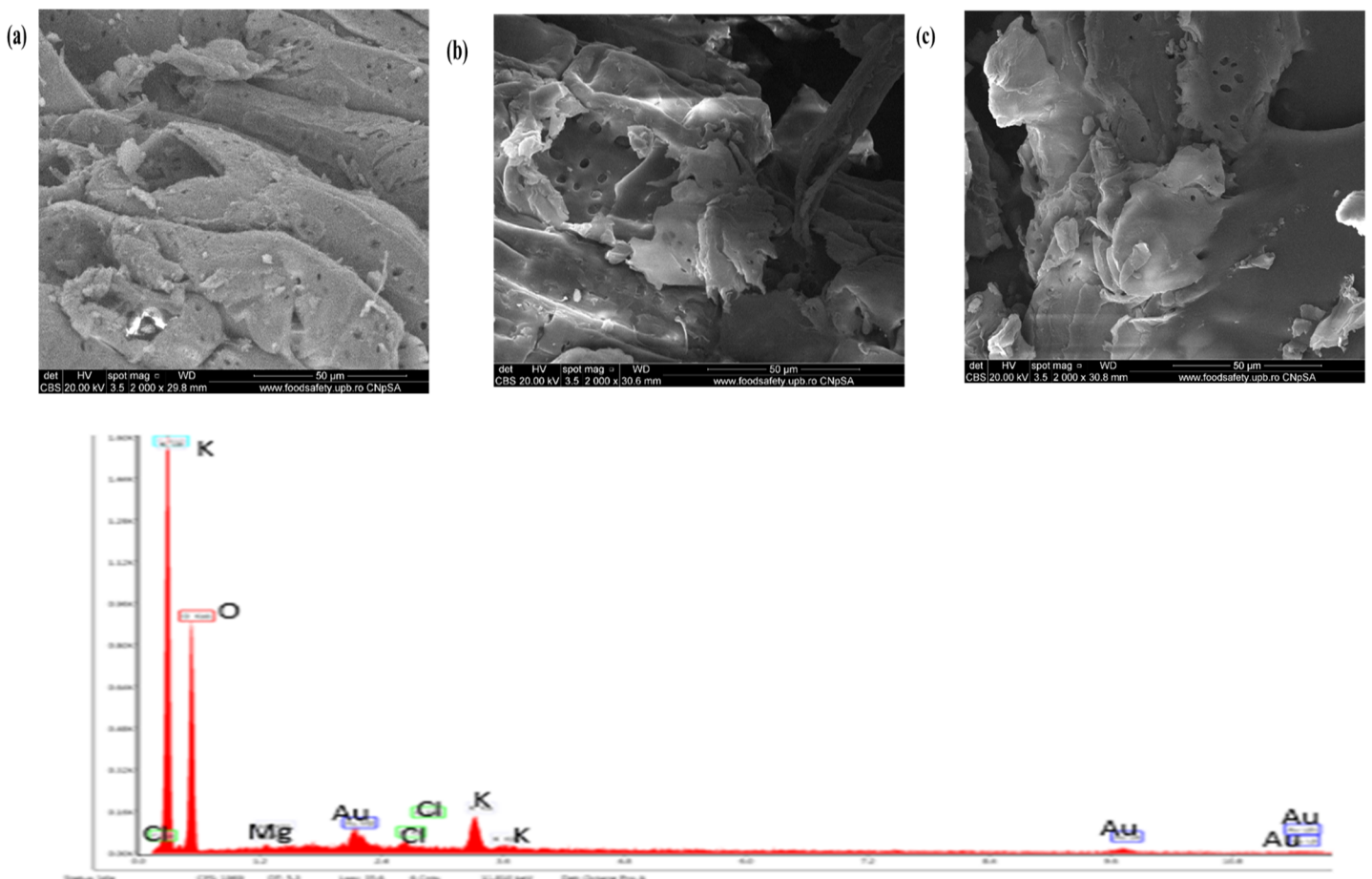


Figure 22: Microscopie électronique à balayage (MEB) de (a) B1, (b) B2, (c) B3 couplé à l'EDX.

Les images montrent des structures complexes avec une circonférence irrégulière. On peut y observer des surfaces spongieuses, des textures disproportionnées et des cavités superficielles. On observe également une surface développée due à la présence des pores de différentes tailles répartis de manière aléatoire. La présence de ces différents pores favoriserait l'adsorption des polluants. La composition chimique des biosorbants a été déterminée par analyse EDX. Les résultats montrent que les principaux éléments présents à leur surface sont : K, O, Ca, Mg et Cl ainsi que des traces d'autres éléments chimiques. La présence des éléments O et Cl ont été confirmés par l'analyse IRTF.

Conclusion partielle

Les résultats de caractérisation des biosorbants de différentes tailles (B1, B2 et B3) ont révélé la présence de multiples fonctions chimiques indiquant une diversité fonctionnelle significative ce qui, contribuerait à leur efficacité d'adsorption. La microscopie a confirmé la présence des pores qui sont des caractéristiques intéressantes aux matériaux adsorbants. De plus, la diffraction des rayons X montre la coexistence des phases amorphes et cristallines qui pourront influencer les propriétés d'adsorptions. Le biosorbant B3 au vu de sa petite taille, présente une réactivité accrue due à sa vitesse de perte de masse élevée ce qui lui confèrerait une cinétique d'adsorption plus rapide. Ces caractéristiques font des coques de baobab, des candidats prometteurs pour des applications en traitement de l'eau.

III.2 Résultat de l'influence de la taille *d'Adansonia digitata* sur la production du charbon actif

Après avoir réalisé une caractérisation approfondie des biosorbants, nous poursuivons notre analyse afin d'identifier le matériau présentant les propriétés optimales pour une transformation en charbon actif. Cette sélection repose sur une évaluation comparative des paramètres physicochimiques et des performances d'adsorption des biosorbants étudiés.

Les biosorbants B1 et B2 ont été présélectionnés car, ils ont une distribution granulométrique plus large favorisant une carbonisation efficace. Ils ont donc été activés chimiquement à l'aide de l'acide phosphorique puis carbonisés. Le taux de conversion, l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène ont été mesurés afin de choisir le meilleur précurseur pour la production du charbon actif. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau XV.

Tableau XV : Indices d'Iode, de bleu de méthylène et taux de conversion de B1 et B2

	B1	B2
Taux de conversion (%)	44,83	43,84
IN (mg/g)	982,19	411,16
MBN (mg/g)	299,08	299,83

On constate d'après ce Tableau que, le taux de conversion diminue légèrement quand la taille du précurseur diminue, que l'indice de bleu de méthylène qui représente la méso porosité d'un matériau possède des valeurs assez significatives pour B1 et B2. On constate également que l'indice d'iode augmente lorsque la taille du précurseur augmente. On conclut donc que B1 possède des caractéristiques plus intéressantes pour la préparation du charbon actif.

III.3 Résultats de d'optimisation de la préparation du charbon actif

Après planification et modélisation les valeurs expérimentales et prédites sont regroupées dans le Tableau XVI ci-dessous.

Tableau XVI : Matrice expérimentale pour la préparation du charbon actif

N° d'expérience	IN			MBN		CON			
	X1	X2	X3	EXP	PRED	EXP	PRED	EXP	PRED
1	400	1	1	937,01	940,73	299,91	299,89	45,2	45,26
2	600	1	1	963,66	946,92	299,46	299,44	45,13	44,77
3	400	2	1	984,1	973,03	299,66	299,61	47,37	47,32
4	600	2	1	923,44	934,621	298,19	298,24	42,31	40,35
5	400	1	2	857,06	840,63	299,47	299,42	40,72	41,77
6	600	1	2	982,2	988,02	298,04	298,07	38,77	37,92
7	400	2	2	830,41	841,91	299,91	299,93	42,12	41,57
8	600	2	2	953,65	944,69	297,66	297,66	32,2	31,23
9	331,82	1,5	1,5	883,22	887,99	299,97	300,03	47,49	46,74
10	668,18	1,5	1,5	976,98	979,63	297,78	297,74	35,63	37,64
11	500	0,66	1,5	925,72	937,24	299,53	299,56	44,72	44,33
12	500	2,34	1,5	932,07	927,97	298,99	298,98	38,8	40,45
13	500	1,5	0,66	942,72	947,87	299,49	299,52	43,98	44,91
14	500	1,5	2,34	869,89	872,16	298,65	298,62	33,97	34,31
15	500	1,5	1,5	911,77	911,56	299,83	299,83	43,42	43,38
16	500	1,5	1,5	911,77	911,56	299,83	299,83	43,42	43,38
17	500	1,5	1,5	911,77	911,56	299,83	299,83	43,42	43,38
18	500	1,5	1,5	911,77	911,56	299,83	299,83	43,42	43,38
19	500	1,5	1,5	911,77	911,56	299,83	299,83	43,42	43,38
20	500	1,5	1,5	911,77	911,567	299,83	299,83	43,42	43,38

Le Tableau XVI ci-joint présente la matrice expérimentale obtenue à l'aide des valeurs des réponses obtenues à partir des expérimentations et des valeurs prédites. Il ressort de ce Tableau que, les résultats obtenus expérimentalement sont en adéquation avec ceux prédits par le modèle, démontrant sa précision. Les indices d'iode (IN) varient de 830,41 à 984,1 mg/g, les indices de bleu de méthylène (MBN) de 297,66 à 299,97 mg/g et les taux de conversion des CA préparés varient entre 32,2 et 47,49 %. On observe également que la plus grande valeur du taux de conversion est obtenue lorsque la température est à sa plus faible valeur (331,82°C) et le temps de carbonisation à sa valeur au centre (expérience n° 9) et, sa plus faible valeur est obtenue à la température de 600°C et au temps de carbonisation le plus élevé (expérience n° 8). Pour ce qui est de MBN, les valeurs extrêmes sont obtenues lorsque la température est à sa plus faible valeur et le temps de carbonisation à sa valeur au centre (expérience n° 9). Par ailleurs, ces valeurs les plus faibles sont obtenues lorsque la température est à 600°C, au temps de carbonisation et au ratio le plus élevé (expérience n° 8). L'IN quant à lui à vue sa plus grande valeur à la température de 400°C (expérience n° 3), au temps de carbonisation le plus élevé et au ratio le plus bas. Par contre, sa plus faible valeur, (expérience n° 7) se situe à 400°C et au temps de carbonisation et au ratio les plus élevés.

III.4 Estimation du coefficient de régression des réponses étudiées

Un modèle de régression linéaire a été ajusté pour les données expérimentales ci-dessus en utilisant la méthode des moindres carrés. Les coefficients du modèle, les interactions, la P value et la valeur de T sont présentées pour l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène et le taux de conversion respectivement dans les Tableaux XVII, XVIII, XIX ci-dessous. Il est nécessaire de préciser que la P value est la valeur de probabilité utilisée pour déterminer les résultats du modèle qui sont statistiquement significatifs. Les facteurs dont la valeur P est inférieure à 0,05 sont considérés comme statistiquement significatifs pour un niveau de confiance de 95 %.

Tableau XVII : Coefficient de régression estimé pour l'indice d'iode

Facteur	DF	Coef	SE Coef	T	P value
Constant	/	911,558	4,594	198,415	0,000
Température (X1)	1	27,243	3,048	8,938	0,000
Temps (X2)	1	-2,757	3,048	-0,904	0,387
Ratio (X3)	1	-22,507	3,048	-7,384	0,000
Température, Température	1	7,867	2,967	2,651	0,024
Temps, Temps	1	7,441	2,967	2,508	0,031
Ratio, Ratio	1	-0,546	2,967	-0,184	0,858
Température, Temps	1	-11,151	3,983	-2,8	0,019
Température, Ratio	1	35,229	3,983	8,863	0,000
Temps, Ratio	1	-7,759	3,983	-1,948	0,08

P : probabilité DF : degré de liberté T : statistique de test

Tableau XVIII: Coefficient de régression estimé pour l'indice de bleu de méthylène

Facteur	DF	Coef	SE Coef	T	P value
Constant	/	299,829	0,01649	18183,979	0,000
Température (X1)	1	-0,68	0,01094	-62,129	0,000
Temps (X2)	1	-0,172	0,01094	-15,749	0,000
Ratio (X3)	1	-0,261	0,01094	-23,833	0,000
Température, Température	1	-0,335	0,01065	-31,46	0,000
Temps, Temps	1	-0,197	0,01065	-18,486	0,000
Ratio, Ratio	1	-0,266	0,01065	-24,96	0,000
Température, Temps	1	-0,229	0,01429	-16,045	0,000
Température, Ratio	1	-0,222	0,01429	-15,52	0,000
Temps, Ratio	1	0,198	0,01429	13,873	0,000

P : probabilité DF : degré de liberté T : statistique de test

Tableau XIX : Coefficient de régression estimé pour le taux de conversion

Facteur	DF	Coef	SE Coef	T	P value
Constant	/	43,3837	0,5074	85,509	0,000
Température (X1)	1	-2,7053	0,3366	-8,037	0,000
Temps (X2)	1	-1,1552	0,3366	-3,432	0,006
Ratio (X3)	1	-3,1511	0,3366	-9,361	0,000
Température, Température	1	-0,4205	0,3277	-1,283	0,228
Temps, Temps	1	-0,3493	0,3277	-1,067	0,311
Ratio, Ratio	1	-1,3344	0,3277	-4,027	0,002
Température, Temps	1	-1,62	0,4398	-3,683	0,004
Température, Ratio	1	-0,8425	0,4398	-1,916	0,084
Temps, Ratio	1	-0,565	0,4398	-1,285	0,228

P : probabilité DF : degré de liberté T : statistique de test

D’après ces Tableaux, il en ressort que pour l’effet des différents facteurs sur la réponse Y₁ (l’indice d’iode), les effets linéaires des facteurs X₁ et X₃ sont très significatifs car P = 0,000. L’effet linéaire du facteur X₂ n’est par contre pas significatif (P = 0,387); les effets quadratiques X₁X₁ et X₂X₂ ont un effet significatif sur l’indice d’iode mais X₃X₃ a un effet non significatif, car P = 0,858. Les interactions sont tous très significatif sauf l’interaction X₂X₃ (P = 0,08). En ce qui concerne l’effet des facteurs sur la réponse Y₂ (bleu de méthylène), tous les effets (linéaire, quadratique, et les interactions) sont très significatif sur la réponse étudiée (P= 0,000). Pour le taux de conversion, les effets linéaires sont tous significatifs (P = 0,000 ; 0,006 et 0,000); les effets quadratiques quant à eux ne sont pas significatifs (P = 0,228 et 0,311) à l’exception de X₃X₃ (P = 0,002). Les interactions X₁X₃ et X₂X₃ ne sont pas significatifs, il y’a que l’interaction X₁X₂ qui a un effet signification sur la réponse Y₃. Il est à noter que, si pour la préparation du charbon actif nous avons utilisés les méthodes conventionnelles (méthode classique), les effets qui sont non significatifs sur les réponses étudiés ne devraient pas intervenir dans les résultats.

Les équations résultant du modèle postulé sont présentées ci-dessous en termes de facteurs codés pour chaque réponse.

$$Y_1 = 911,558 + 27,243x_1 - 2,757x_2 - 22,507x_3 + 7,867 x_1x_1 + 7,441 x_2x_2 - 0,546 x_3x_3 - 11,151 x_1x_2 + 35,229 x_1x_3 - 7,759 x_2x_3 \dots\dots\dots (26)$$

$$Y_2 = 299,829 - 0,68 x_1 - 0,172 x_2 - 0,261 x_3 - 0,335 x_1 x_1 - 0,197x_2 x_2 - 0,266 x_3 x_3 - 0,229 x_1 x_2 - 0,222 x_1 x_3 + 0,198 x_2 x_3 \dots\dots\dots (27)$$

$$Y_3 = 43,3837 - 2,7053 x_1 - 1,1552 x_2 - 3,1511 x_3 - 0,4205 x_1 x_1 - 0,3493 x_2 x_2 - 1,3344 x_3 x_3 - 1,62 x_1 x_2 - 0,8425 x_1 x_3 - 0,565 x_2 x_3 \dots\dots\dots(28)$$

De ces équations, il en ressort que le terme avec un facteur représente l'effet du facteur seule sur la réponse étudiée ; les termes avec deux facteurs différents représentent les interactions entre deux facteurs et les termes avec deux facteurs identiques représentent les effets quadratiques. Le signe positif devant un terme indique un effet synergique c'est à dire qu'il a un effet positif sur la réponse étudiée alors que le signe négatif indique un effet antagoniste (une augmentation de la valeur de ce facteur conduira à la diminution de la réponse). Pour la réponse Y1, le terme température (X1), les termes quadratiques de température et temps et le terme température-masse varient de manière synergique; les termes temps, ratio, le terme quadratique ratio-masse, et les termes température-temps, temps-ratio varient de manière opposée à la réponse. Pour la réponse Y2, le terme temps-ratio varient de manière synergique ; tandis que les autres termes varient de manière opposée à la réponse. Pour la réponse Y3, tous les termes varient de manière opposée à la réponse étudiée. Après estimation des effets principaux, ceux des interactions ont été déterminés en effectuant l'analyse de la variance (ANOVA). La somme des carrés (SS) de chaque facteur quantifie son importance dans le processus et plus la valeur de la somme des carrés augmente, plus l'importance du facteur augmente également. Les résultats de l'ANOVA pour la préparation du charbon actif sont présentés dans les Tableaux XX, XXI et XXII.

III.5 Résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) pour la préparation du charbon actif

Les Tableaux ci-dessous présentent les résultats de l'analyse de la variance pour les réponses : indice d'iode, indice de bleu de méthylène et taux de conversion. Ces Tableaux sont utiles pour estimer la significativité des variables.

Tableau XX : Résultats de l'analyse de variance pour l'indice d'iode

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Régression	9	30194,1	30194,1	3354,9	26,44	0,000
Linéaire	3	17157,8	17157,8	5719,3	45,07	0,000
Température	1	10135,9	10135,9	10135,9	78,88	0,000
Temps	1	103,8	103,8	103,8	0,82	0,387
Ratio	1	6918,1	6918,1	6918,1	54,52	0,000
Carré	3	1591,9	1591,9	530,6	4,18	0,037
Température *Température	1	770	891,8	891,8	7,03	0,024
Temps*Temps	1	817,6	797,8	797,9	6,29	0,031
Ratio*Ratio	1	4,3	4,3	4,3	0,03	0,858
Interaction	3	11444,4	11444,4	3814,8	30,06	0,000
Température*Temps	1	994,8	994,8	994,8	7,84	0,019
Température*Ratio	1	9968	9968	9968	78,56	0,000
Temps*Ratio	1	481,6	481,6	481,6	3,8	0,08
Erreur Résiduel	10	1268,9	1268,9	126,9		
Ecart à l'ajustement	5	1268,9	1268,9	253,8		
Erreur pure	5	0,000	0,000	0,000		
Total	19	31463				

Tableau XXI : Résultats de l'analyse de variance pour l'indice de bleu de méthylène

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Régression	9	11,4751	11,4751	1,27501	780,08	0,000
Linéaire	3	7,6428	7,6428	2,54762	1558,69	0,000
Température	1	6,306	6,309	6,30905	3860,03	0,000
Temps	1	0,4054	0,4054	0,40542	248,04	0,000
Ratio	1	0,9284	0,9284	0,92838	568,01	0,000
Carré	3	2,7032	2,7032	0,90108	551,3	0,000
Température *Température	1	1,2619	1,6177	1,61772	989,76	0,000
Temps*Temps	1	1,423	0,5586	0,55857	341,75	0,000
Ratio*Ratio	1	1,0183	1,0183	1,01828	623,01	0,000
Interaction	3	1,129	1,129	0,37635	230,26	0,000
Température*Temps	1	0,4208	0,4208	0,42077	257,44	0,000
Température*Ratio	1	0,3937	0,3937	0,3937	240,87	0,000
Temps*Ratio	1	0,3146	0,3146	0,31457	192,46	0,000
Erreur Résiduel	10	0,0163	0,0163	0,00163		
Ecart à l'ajustement	5	0,0163	0,0163	0,00327		
Erreur pure	5	0,000	0,000	0,000		
Total	19	11,4915				

Tableau XXII : Résultats de l'analyse de variance pour le taux de conversion

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Régression	9	310,419	310,419	34,491	22,29	0,000
Linéaire	3	253,784	253,784	84,595	54,67	0,000
Température	1	99,951	99,951	99,951	64,59	0,000
Temps	1	18,224	18,224	18,224	11,78	0,006
Ratio	1	135,609	135,609	135,609	87,63	0,000
Carré	3	27,407	27,407	9,136	5,9	0,014
Température *Température	1	1,057	2,548	2,548	1,65	0,228
Temps*Temps	1	0,687	1,763	1,763	1,14	0,311
Ratio*Ratio	1	25,663	25,663	25,663	16,58	0,002
Interaction	3	29,227	29,227	9,742	6,3	0,011
Température*Temps	1	20,995	20,995	20,995	13,57	0,004
Température*Ratio	1	5,678	5,678	5,678	3,67	0,084
Temps*Ratio	1	2,554	2,554	2,554	1,65	0,228
Erreur Résiduel	10	15,475	15,475	1,547		
Ecart à l'ajustement	5	15,475	15,475	3,095		
Erreur pure	0	0,000	0,000			
Total	19	325,893				

Seq SS : somme des carrés séquentielles Adj SS : Somme des carrés ajusté Adj MS :
Moyenne des carrés ajusté F : Statistique F.

D'après L'ANOVA, un facteur est statistiquement significatif lorsque la valeur F (F value) est élevée et la valeur p (p-value) inférieure à 0,05 avec un niveau de confiance de 95% [199]. Les valeurs de P sont utilisées pour vérifier si la valeur de F est adéquate pour juger la significativité des paramètres considérés. Lorsque la valeur de p est comprise entre 0,05 et 0,1, le facteur est faiblement significatif et lorsqu'elle est supérieure à 0,1, le facteur est non

significatif [200]. Les F value et p value pour les modèles décrivant IN, MBN et %C ont des effets considérables sur les réponses étudiées avec des valeurs respectives de F de 78,88; 3860,08 et 87,63 pour des valeurs de p identiques (0,000) montrant donc la significativité de ces modèles. Cette faible valeur de P ($< 0,05$) indique également qu'il y a une corrélation significative entre les différentes équations de régression (modèle polynomiale du second ordre) et les réponses Y1, Y2 et Y3. De ce qui précède, ces résultats obtenus permettent de prédire avec précision les réponses étudiées. Le modèle décrivant l'IN révèle que seuls les termes X2, X3X3 et X2X3 sont non significatifs avec leurs p-value $> 0,05$ tandis que les autres sont significatifs. Pour le modèle décrivant le MBN, tous les termes sont significatifs. En ce qui concerne le modèle donnant le taux de conversion, les termes X1X1, X2X2, X1X3 et X2X3 sont non significatifs. La valeur de l'erreur résiduelle donnée par le Tableau de l'ANOVA permet de mesurer le nombre de réponse inexpliqué par le modèle [201]. L'absence de cette donnée pour les différentes réponses nous donne l'information selon laquelle, le modèle choisit est adéquat pour élucider la relation entre les facteurs et les différentes réponses.

Par ailleurs, le tracé des graphes de probabilité normale (%) en fonction des résidus a été également réalisé dans le but de vérifier à quel point les modèles proposés satisfont les hypothèses de l'ANOVA.

III.6 Graphes de la probabilité normale pour la préparation du charbon actif

Le graphe de la probabilité normale est utilisé pour la mesure de l'écart-type séparant les données expérimentales des données prédites [116]. Ils révèlent en d'autres termes, si les résidus adoptent une distribution normale. Cette normalité est vérifiée sur le graphe de probabilité. Si les points sont assez proches de la ligne droite, les résidus suivent une distribution normale [202]. La Figure 23 nous montre le diagramme de probabilité normale pour la préparation du charbon actif à base des coques de baobab.

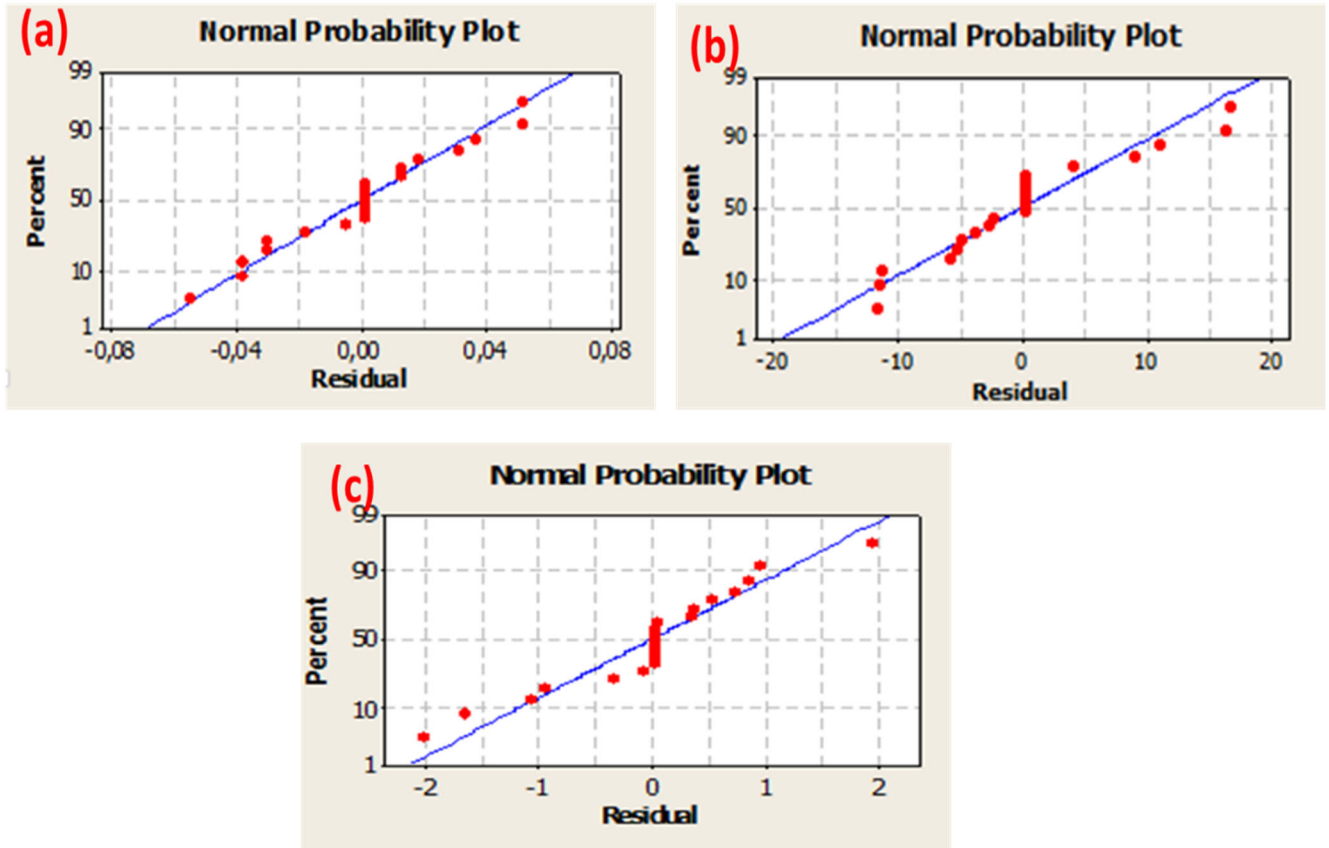


Figure 23: Graphes de la probabilité normale (%) en fonction des résidus (a) MBN, (b) IN, (c) taux de conversion

L’observation de la Figure 30 montre que les points sont assez proches de la ligne droite pour toutes les réponses ce qui nous permet de dire que les expériences proviennent d’une population normalement répartie. Joglekar *et al.*, [203] suggèrent que, pour qu’un modèle soit valide, il faut qu’il ait un coefficient de corrélation élevé. Les valeurs des coefficients de corrélation pour les graphes de probabilité normale des différentes réponses étudiées sont regroupées dans le Tableau XXIII.

Tableau XXIII : Valeurs des coefficients de corrélation

Réponses	Y1	Y2	Y3
R^2	95,97%	99,86%	95,25%
R^2 -Adjusté	92,34%	99,73%	90,98%

Pour qu’un modèle soit valide, il doit avoir une valeur de R^2 et R^2 -ajusté au moins égale à 80 %. La valeur de R^2 -ajusté est très importante pour la détermination de la validité d’un modèle ceci parce que, la valeur R^2 peut changer avec l’ajout du nombre de variables au modèle

tandis que, celle de R^2 -ajusté reste inchangé [204]. Le Tableau XXIII nous montre que, les valeurs de R^2 pour les réponses Y1, Y2 et Y3 sont de 0,9597 ; 0,9986 et 0,9525 respectivement. Ceci indique que le modèle postulé explique pour chaque réponse 95,97% ; 99,86% et 95,25% du phénomène étudié tandis que les 4,03% ; 0,14% et 4,75% non expliquées seraient dues aux erreurs aléatoires. Les valeurs de R^2 très proches de l'unité permettent de dire que les résultats sont reproductifs. Car, plus R^2 se rapproche de l'unité, plus les valeurs théoriques sont proches des valeurs expérimentales. Les valeurs de R^2 -ajusté de 92,34 %; 99,73 % et 90,98% pour Y1, Y2 et Y3 (>80%) à un niveau de confiance de 95 %, montre que le modèle d'optimisation utilisé est validé. Les résultats similaires ont été obtenus par Lekene *et al.*, [205].

III.7 Surfaces de réponses et courbes d'isorréponses

Les représentations des variations d'un phénomène donné dans un espace à trois dimensions sont appelées surfaces de réponses. Les courbes d'isorréponse sont quant à elle la projection d'une surface tridimensionnelle (surface de réponse) sur un plan à deux dimensions. Ces courbes ne font intervenir que deux facteurs tandis que le troisième est maintenu à sa valeur centrale. Les tracés de ces différentes courbes sont présentés dans les Figures 31 à 36 et ont été choisi à partir des Tableaux ANOVA et en fonction des valeurs de p.

III.7.1 Indice d'iode

En s'intéressant aux facteurs d'interaction fournis par le Tableau de l'ANOVA pour la réponse Y1, les interactions les plus importants sont les interactions température-temps, et température-ratio au vu de leurs faibles valeurs de p-value. La Figure 24 montre la courbe de surface de réponse (a) et la courbe de contour (b) pour chaque interaction ci-dessus.

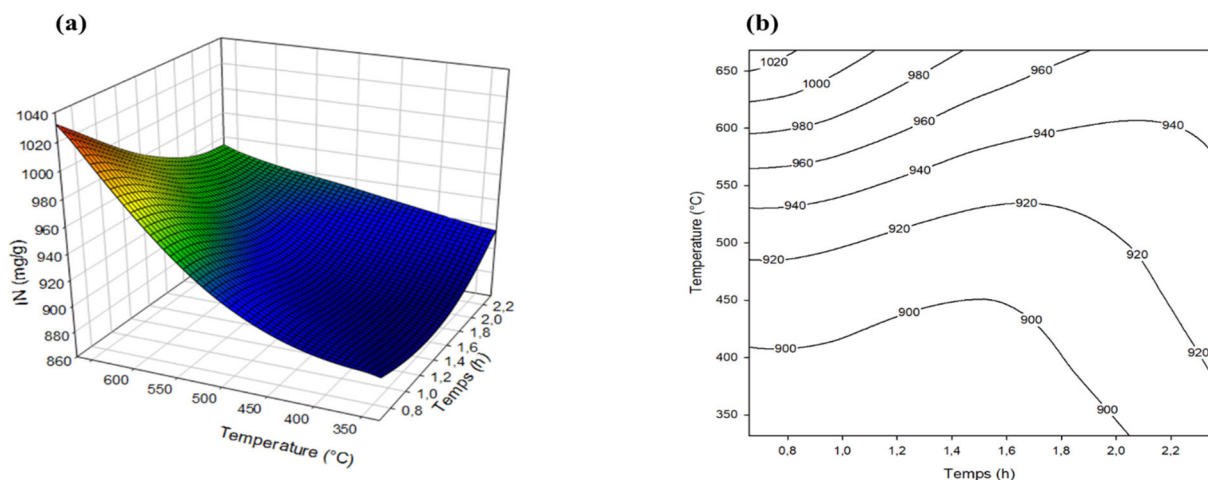


Figure 24: (a) Surface de réponse, (b) Courbe de contour, de l'indice d'iode : effet de la température et du temps sur la préparation du charbon actif

Cette Figure nous montre que, le temps de séjour a peu d'effet sur la réponse étudiée. Et on observe en parallèle que l'indice d'iode augmente lorsque la température de carbonisation augmente de 400 à 650°C. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que, lorsque la température augmente, on assiste de plus en plus au départ des matières volatiles. Ce qui favorise le développement de micropores à la surface du charbon actif. Ces micropores sont efficaces dans le processus d'adsorption des molécules de taille comprise entre 0 et 2 nm à l'exemple des molécules d'iode. Ainsi, l'adsorption de l'iode à la surface du charbon actif est favorable d'où l'augmentation de sa valeur. Les résultats similaires ont été obtenus par Kouotou *et al.*, [206]. Ceci implique le fait que, la température de carbonisation a un effet synergique sur la réponse. La Figure 32 ci-dessous présente l'effet de la température et du ratio sur la réponse Y1.

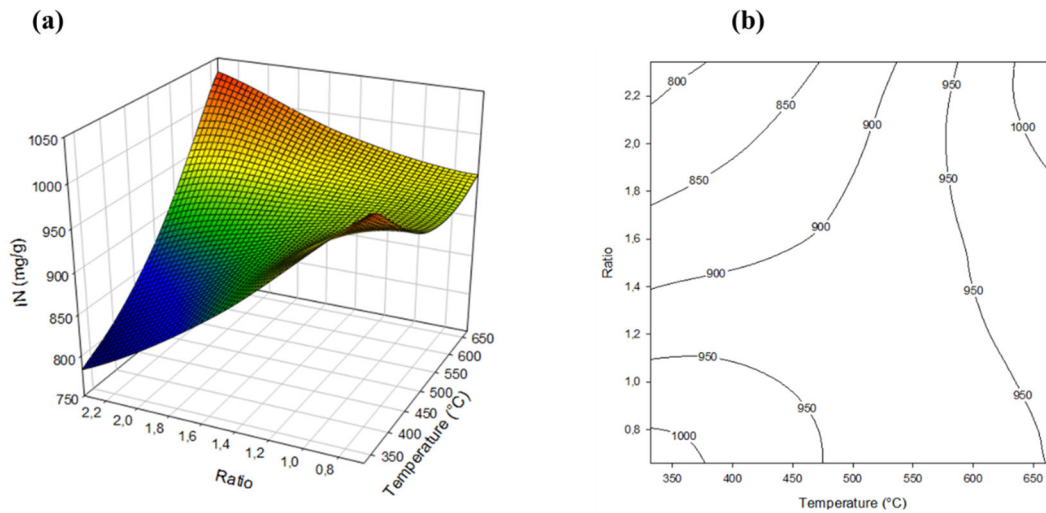


Figure 25: (a) surface de réponse, (b) Courbe de contour, de l'indice d'iode : effet de la température et du ratio sur la préparation du charbon actif

Il en ressort de cette Figure que, l'indice d'iode diminue avec la température et avec le ratio. Ces deux paramètres ont des effets antagonistes sur la réponse étudiée. La diminution de l'indice d'iode peut s'expliquer par le fait qu'à de fortes températures et à un taux d'imprégnation élevé, il y a élargissement de certaines parois microporeuses présente à la surface du charbon actif et destruction des autres due à la température élevée et à l'excès d'agent activant [207]. Cette destruction progressive des micropores à la surface du charbon actif défavorise l'adsorption des petites molécules d'où la diminution de l'indice d'iode.

III.7.2 Indice de bleu de méthylène

L'effet de l'interaction des différents facteurs ont été également étudié sur la réponse Y2 qui est l'indice de bleu de méthylène. Et toutes les interactions proposées par l'ANOVA ont

été significatives à cause de leur P value qui était inférieur à 0,05. La Figure 26 montre les tracés de la courbe de contour et la courbe de surface de réponses obtenue de l'analyse des diverses interactions entre le temps de séjour, la température de carbonisation et le rapport d'imprégnation.

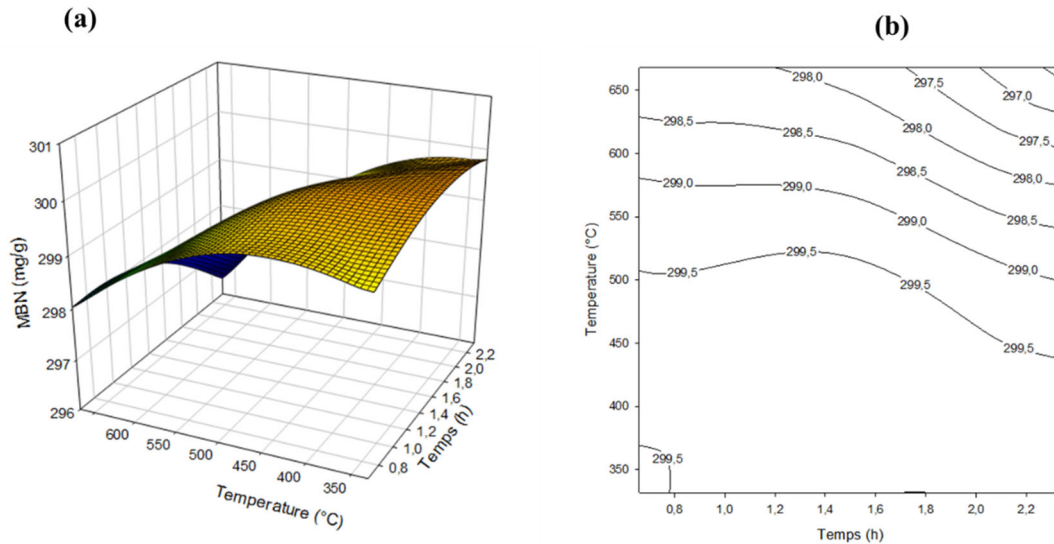


Figure 26: (a) surface de réponse, (b) Courbe de contour, de l'indice de bleu de méthylène : effet de la température et du temps sur la préparation du charbon actif

D'après cette Figure, on constate que l'indice de bleu de méthylène diminue lorsque la température augmente et que le temps de séjour a un effet un peu plus faible sur Y2. La diminution progressive de l'indice de bleu de méthylène pourrait être due au fait que lorsque le temps de séjour et la température augmente parallèlement, à des valeurs supérieures à 500°C, il y a une probable déshydratation du mélange biomasse/agent activant et s'ensuit une destruction du squelette carboné et par conséquent une destruction des pores d'où la diminution de la quantité de bleu de méthylène adsorbée [208].

La Figure 27 nous présente l'effet de la température et du rapport d'imprégnation sur la réponse Y2.

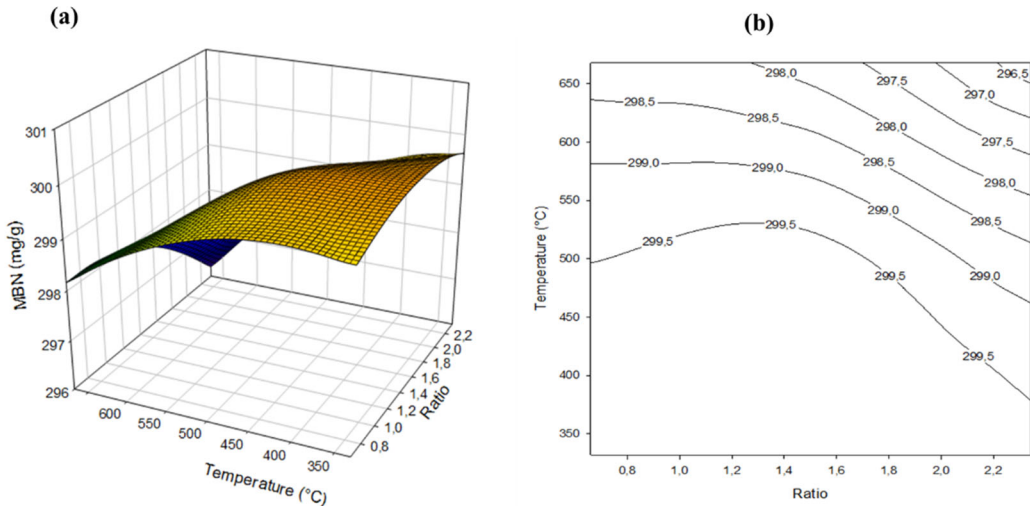


Figure 27: (a) surface de réponse, (b) Courbe de contour, de l'indice de bleu de méthylène: effet de la température et du ratio sur la préparation du charbon actif

De cette Figure, il en ressort que l'augmentation des valeurs des variables étudiées diminue l'indice de bleu de méthylène. Ces variables ont donc des effets antagonistes sur la réponse. La diminution de l'indice de bleu de méthylène s'expliquerait par le fait que, lorsque le taux de l'agent activant augmente sous l'action de la température, il pourrait y avoir une formation des phosphates par l'interaction entre l'excès de H_3PO_4 et la matière inorganique présente dans le précurseur, ce qui conduirait à l'obstruction des pores empêchant ainsi l'adsorption du bleu de méthylène d'où la diminution de l'indice de bleu de méthylène [209, 210].

La Figure 28 ci-dessous nous présente l'effet du temps de séjour et du rapport d'imprégnation sur la réponse Y2.

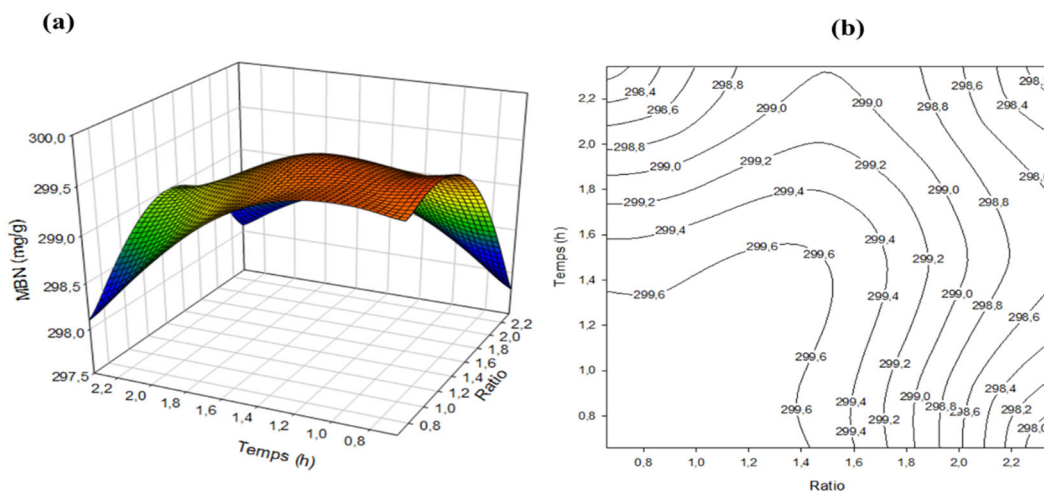


Figure 28: (a) surface de réponse, (b) Courbe de contour, de l'indice de bleu de méthylène: effet du temps et du ratio sur la préparation du charbon actif

Le temps de séjour et le rapport d'imprégnation ont des effets antagonistes sur l'indice de bleu de méthylène. C'est-à-dire qu'au fur et à mesure que ces deux facteurs augmentent, la réponse Y2 diminue. L'augmentation de l'agent activant accentue l'oxydation catalytique du précurseur causant ainsi l'élargissement des micropores en mésopores [211]. Plus le temps de séjour est long, plus l'agent activant continue d'élargir les pores jusqu'à destruction de ces derniers et par conséquent, destruction du squelette carboné d'où la diminution de l'indice de bleu de méthylène.

III.7.3 Taux de conversion

Les résultats de l'ANOVA pour le taux de conversion du précurseur en charbon actif ont montré que, l'interaction température-temps a un effet significatif sur la réponse Y3 ceci à cause de la p-value ($p < 0,05$) (Tableau XXII). Cette interaction a été utilisée pour tracer la courbe de contour et la surface de réponse (Figure 29). Le ratio d'imprégnation étant maintenu à sa valeur au centre du domaine.

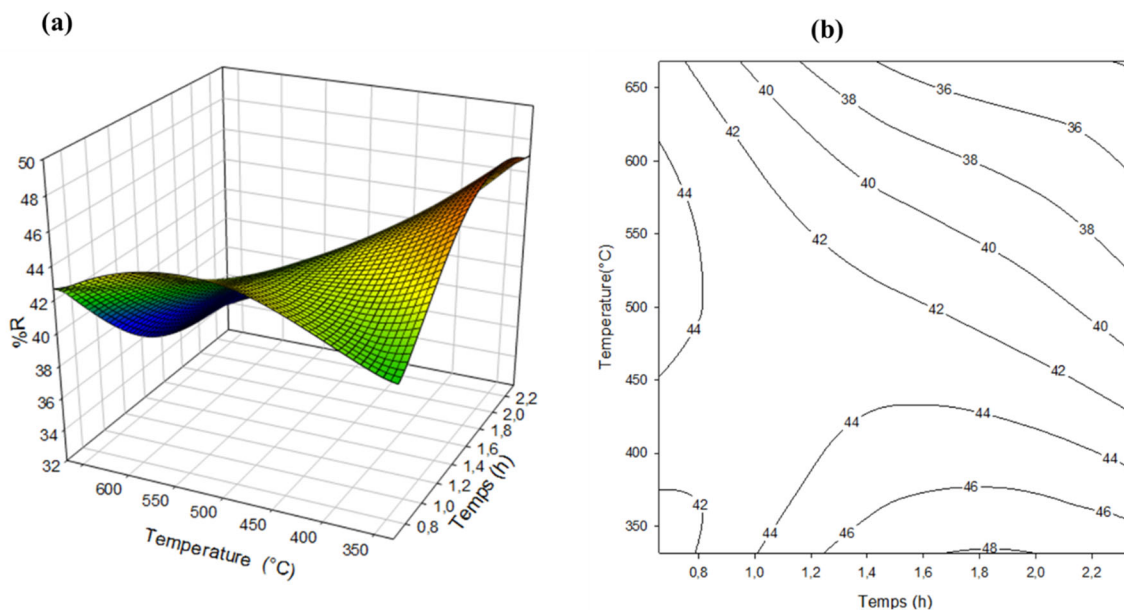


Figure 29: (a) surface de réponse, (b) Courbe de contour, du taux de conversion: effet du temps et de la température sur la préparation du charbon actif

On observe sur cette Figure que lorsque la température de carbonisation augmente, le taux de conversion augmente jusqu'à 550°C puis diminue après 600°C. Le temps de séjour augmente également avec le taux de conversion de la matière première en CA. Ceci pourrait s'expliquer par le fait à des valeurs de température situées entre 350 et 500 °C et à des temps de séjours relativement faibles, le précurseur s'imprègne de l'agent activant ce qui fait augmenter son poids. Lorsque la température augmente et le temps de séjour est de plus en plus long, le

taux de conversion diminue. Ceci peut être attribué au fait qu'à haute température, les composés volatiles tel que le CO₂, CO, H₂O, CH₄ et bien d'autres peuvent être libérés, ce qui conduit à la dégradation thermique de la microstructure du matériau et par conséquent, a des pertes de masse relativement importantes (dégradation des espèces phospho-carbonées obtenues après imprégnation du précurseur avec l'acide phosphorique). La courbe de surface de réponse montre une courbure indiquant que l'interaction entre la température de carbonisation et le temps de séjour ont un effet prononcé sur le taux de conversion.

III.8 Expérience de validation des conditions de préparation du charbon actif

Dans le but de valider les résultats de l'optimisation et de trouver les conditions optimales de préparation du charbon actif avec un bon taux de conversion, une capacité remarquable d'adsorption de grosses et de petites molécules (indice d'iode et indice de bleu de méthylène), les conditions expérimentales donnant la plus grande désirabilité ont été fournies par le modèle d'optimisation étudié et présenté dans le Tableau XXIV.

Tableau XXIV : Valeurs prédites des facteurs et réponses à tester

Solutions suggérés	Facteurs			Réponses prédites			Désirabilité
	Température (X1)	Temps (X2)	Ratio (X3)	IN(Y1)	MBN (Y2)	%C(Y3)	
SL	331,821	1,61042	1	974,926	299,6440	47,598	1,000
SG	331,821	1,61042	1	974,926	299,6440	47,598	1,000

SL= solution locale, SG= solution globale,

Les expériences ci-dessus proposées, ont été vérifiées au moyen d'une expérience ultime afin de valider le modèle postulé. Les valeurs prédites et expérimentales du taux de conversion, de IN et de MBN obtenues dans les conditions optimales sont regroupés dans le Tableau XXV.

Tableau XXV : Résultats théoriques et expérimentaux pour la validation de la préparation du charbon actif

Expérience	Température	Réponses	Résultats théoriques	Résultats expérimentaux	Différence (%)
SG = SL	331,82	IN (mg/g)	974,93	980,7	0,60
		MBN (mg/g)	299,64	299,96	0,11
		C (%)	47,59	47,49	0,22

Il ressort de ce Tableau que, les valeurs expérimentales sont en accord avec les valeurs prédites par le modèle. La différence d'erreurs entre ces valeurs est moins de 5% donc relativement faible. Ce qui nous mène à la conclusion que, les résultats obtenus nous permettent de valider le modèle postulé traduisant ainsi la réussite de l'opération d'optimisation. Pour la suite de notre étude, le charbon actif utilisé a été préparé et caractérisé selon les conditions proposées par le plan d'expérience non seulement pour ses bonnes propriétés (IN, MBN et taux de conversion) mais également pour son faible coût de production (Température de carbonisation faible et temps de séjour relativement bas).

III.9 Caractérisation du charbon actif

III.9.1 Infra-rouge à transformée de Fourier

Le spectre IRTF du charbon actif a été superposé à celui de B3 dans le but de mieux apprécier l'effet de la carbonisation sur les différents groupes fonctionnels présents à la surface du matériau. La Figure 30 présente ces différents spectres.

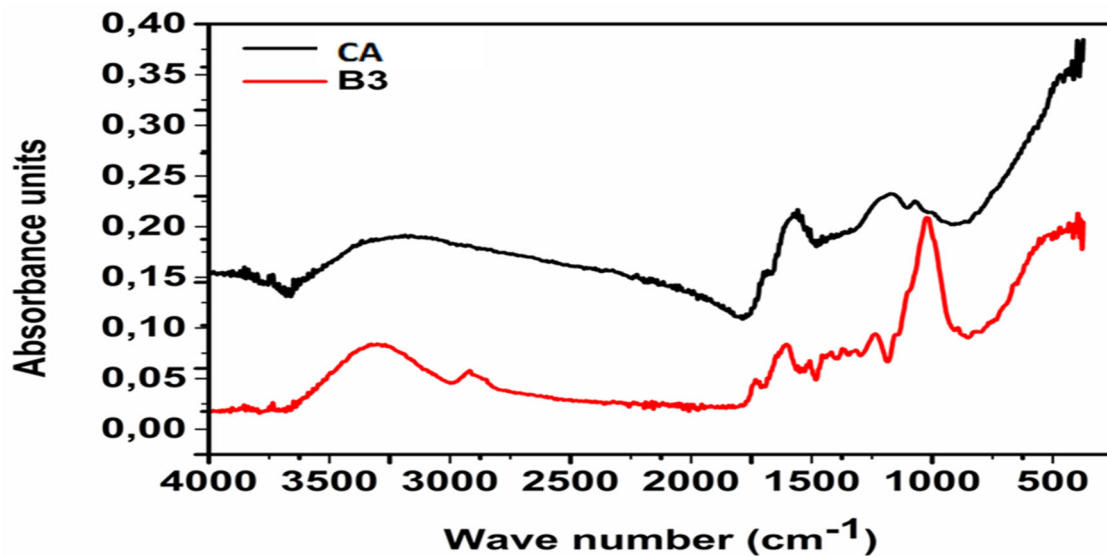


Figure 30 : Spectres d'absorption IR de B3 et AC

L'analyse spectroscopique met en évidence l'impact de la carbonisation sur la structure chimique du précurseur, entraînant la disparition de plusieurs bandes caractéristiques. En particulier, les vibrations des groupes méthyles à 2916 cm^{-1} , les liaisons carbonyle à 1730 cm^{-1} et les liaisons éther à 1013 cm^{-1} ne sont plus détectées, attestant des transformations thermiques et de la modification des fonctions chimiques au sein du matériau. Cette évolution structurale explique les différences observées entre les spectres avant et après carbonisation. Car la carbonisation favorise la décomposition de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine [192]. La

disparition de ces pics pourrait réduire les propriétés d'adsorption du charbon actif vis-à-vis des polluants.

III.9.2 Analyse thermique du charbon actif

Le charbon actif a été soumis à l'analyse thermique afin d'étudier son comportement thermique. Le résultat est donné par la Figure 31.

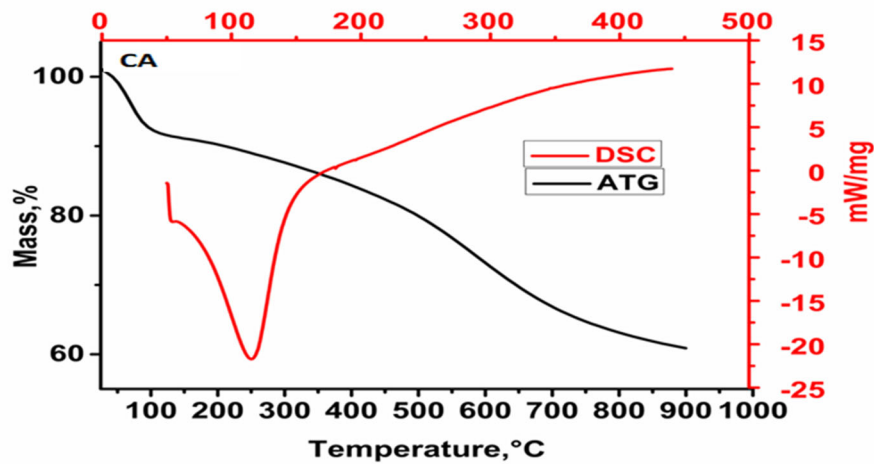
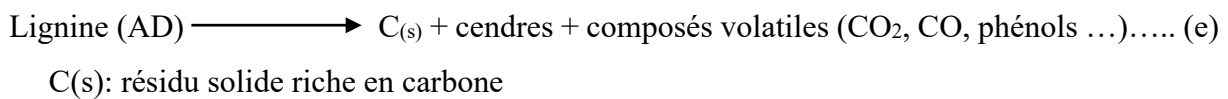
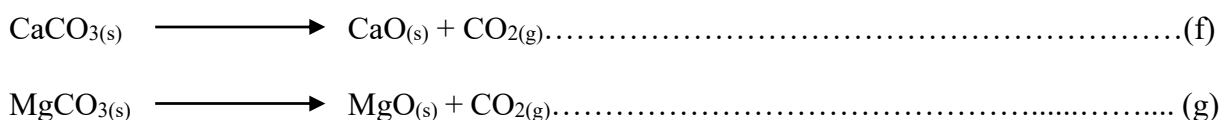


Figure 31: Courbes ATG/DSC du charbon actif

L'observation de la Figure 38 nous montre que la perte de masse se fait en deux phases successives. La première phase qui va de 25 à 95 °C correspond à une perte de masse de 9 % et pourrait être associée à la décomposition de la lignine qui est toujours présente dans le matériau due à une faible température de carbonisation. Cette décomposition se traduit par l'équation suivante :



À plus de 100 °C, on assiste à une perte de masse plus importante jusqu'à 900 °C. Cette perte de masse est liée à la dégradation d'espèces organiques telles que CaCO₃ et MgCO₃ [212]. La décomposition de ces composés organiques se déroule selon les équations ci-dessous :



Au cours de ce processus de perte de masse, il y a consommation de la chaleur d'où le pic endothermique montré par l'analyse DSC. La perte de masse élevée du charbon actif (9%)

comparé à B3 (7,80%) nous permet de conclure que le charbon actif à une plus grande surface. Ce qui lui conférerait une cinétique d'adsorption plus rapide.

III.9.3 Analyse par Microscopie électronique à balayage

L'analyse de surface du charbon actif couplé à la spectroscopie EDX présentée à la Figure 32 nous donne les informations sur la morphologie de surface et sur la composition élémentaire du charbon actif à différents grossissements.

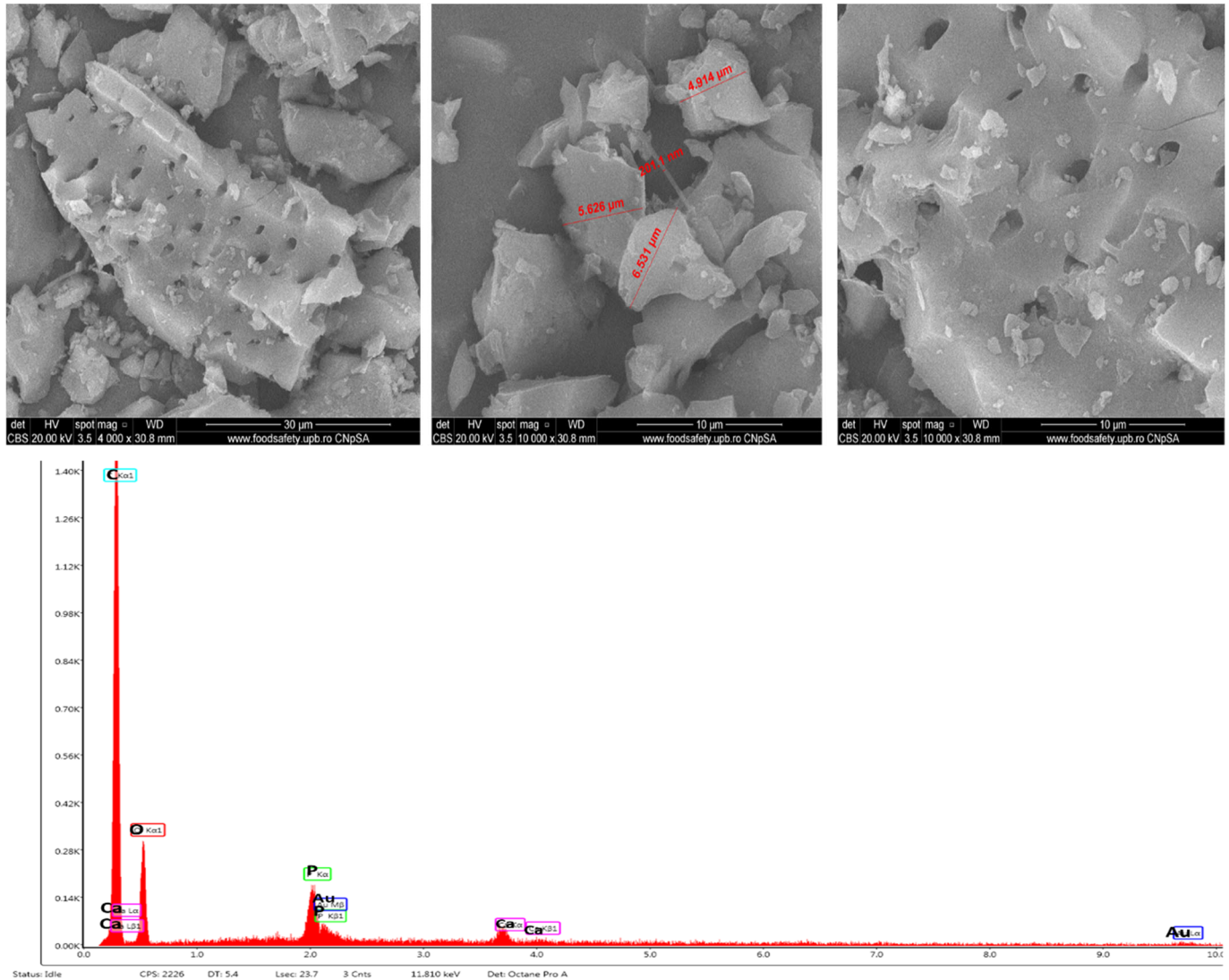


Figure 32: Microscopie électronique à balayage (MEB) du charbon actif couplé à l'EDX

La Figure 32 nous présente une surface lisse, la présence des formes irrégulières avec quelques fissures. L'utilisation de l'acide phosphorique comme activant chimique pour les coques de baobab a entraîné le développement de la porosité du matériau. Cette porosité plus développée sur le charbon actif que sur le biosorbant, pourrait contribuer à augmenter les performances d'adsorption du charbon actif. La composition chimique du charbon actif a été

déterminée par analyse EDX. Les résultats montrent que les principaux éléments à sa surface sont C, O et P.

III.9.4 Analyse texturale du charbon actif

La surface spécifique du charbon actif a également été évaluée et la forme de l'isotherme obtenue correspond à l'isotherme de type I [97]. Sa courbe (Figure 33) est concave par rapport à l'axe des abscisses et atteint rapidement un plateau à de faibles pressions relatives. Ce type d'isotherme est typique de l'adsorption sur des matériaux microporeux. Ceci est confirmé par la surface des micropores qui est 305,971 m²/g. La surface spécifique du charbon actif est donc de 443,693 m²/g pour un volume de micropores de 0,148996 cm³/g. la valeur élevée de la surface spécifique du charbon actif comparé à celle des biosorbant est due aux diverses transformation qu'elle a subit à savoir l'imprégnation et la carbonisation. Cette surface spécifique développée est en accord avec la porosité observé par l'analyse MEB.

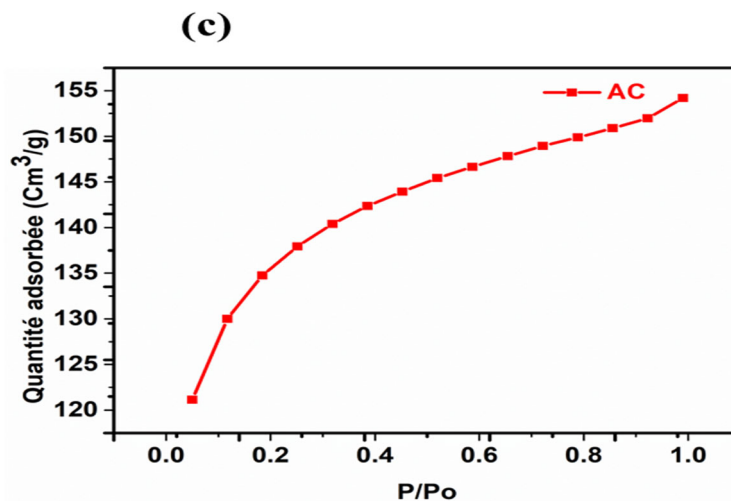


Figure 33: Isotherme d'adsorption du charbon actif

Les résultats obtenus de l'analyse texturale du charbon actif et ceux des biosorbants regroupés dans le Tableau XXVI sont en accord avec ceux de la MEB qui montraient déjà la présence d'une porosité plus développée du charbon actif par rapport à ceux des biosorbants. Ces résultats confirment également la théorie selon laquelle plus la taille de la particule est fine plus sa surface spécifique est développée.

Tableau XXVI: Surface spécifique, surface des micropores et volume des pores

Echantillons	Surface spécifique (m ² /g)	Surface des micropores (m ² /g)	Volume des micropores (m ³ /g)
B2	1,0637	0,0205	6,2*10 ⁻⁵
B3	5,4837	0.3813	2,75*10 ⁻⁴
CA	443,6930	305,971	1,5*10 ⁻¹

Conclusion partielle

L'optimisation en utilisant le plan Composite Centré nous a permis de déterminer les conditions optimales de préparation du charbon actif (température = 332 °C, ratio = 1 :1 et temps =1 h 61 min) conduisant à un charbon actif avec une porosité et une surface spécifique plus grande que le biosorbant. Le charbon actif ainsi synthétisé, servira de matériau de référence afin d'évaluer le potentiel des biosorbants à adsorber les polluants organiques. Dans le but de déterminer si les biosorbants en tant que matériaux biosourcés et moins coûteux pourraient constituer une alternative écologique au charbon actif tout en offrant des performances d'adsorption satisfaisantes.

III.10 Résultats de caractérisation du composite biosorbant- sodium alginate

La synthèse d'un biocomposite biodégradable à base de sodium alginate (polymère aux propriétés biodégradable et biocompatible) possédant, des fonctions carboxylates et de biosorbant riche en groupements fonctionnels a un intérêt important dans le développement des matériaux adsorbants durables et respectueux de l'environnement. Les biocomposites synthétisés en utilisant la méthode par extrusion ont été caractérisés par DRX, IRTF, MO, MEB, BET et TG.

III.10.1 Morphologie

La structure de surface des billes peut influencer leur mouillabilité et donc leur capacité à interagir avec des polluants [213]. La morphologie des particules a été observée par microscopie optique. Les billes après synthèse (humide et sèche) ont une forme généralement sphérique due au mode de préparation. Les images des billes sèches Figure 34 (b) montrent une surface rugueuse. Par contre les billes humides Figure 34 (a) présentent une texture de surface lisse et l'absence de tout défaut. On y remarque à cet effet une certaine homogénéité et par conséquent, une distribution uniforme des différents composants.

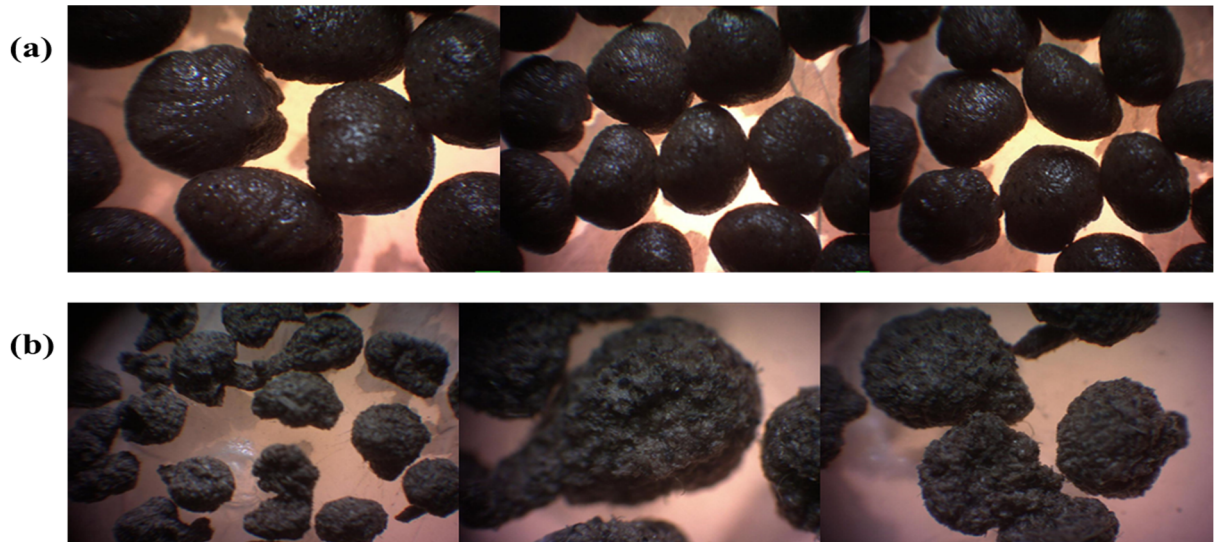


Figure 34: Microscopie optique de CAB

III.10.2 Analyse par Microscopie électronique à balayage du composite CAB

La morphologie du composite biosorbant/sodium alginate a également été évaluée par microscopie électronique à balayage (Figure 35). Différents grossissements ont été sélectionnés pour mieux observer la structure et la porosité du composite. L'analyse EDX a été effectuée afin de confirmer la présence du calcium, élément essentiel pour la formation des billes de composite.

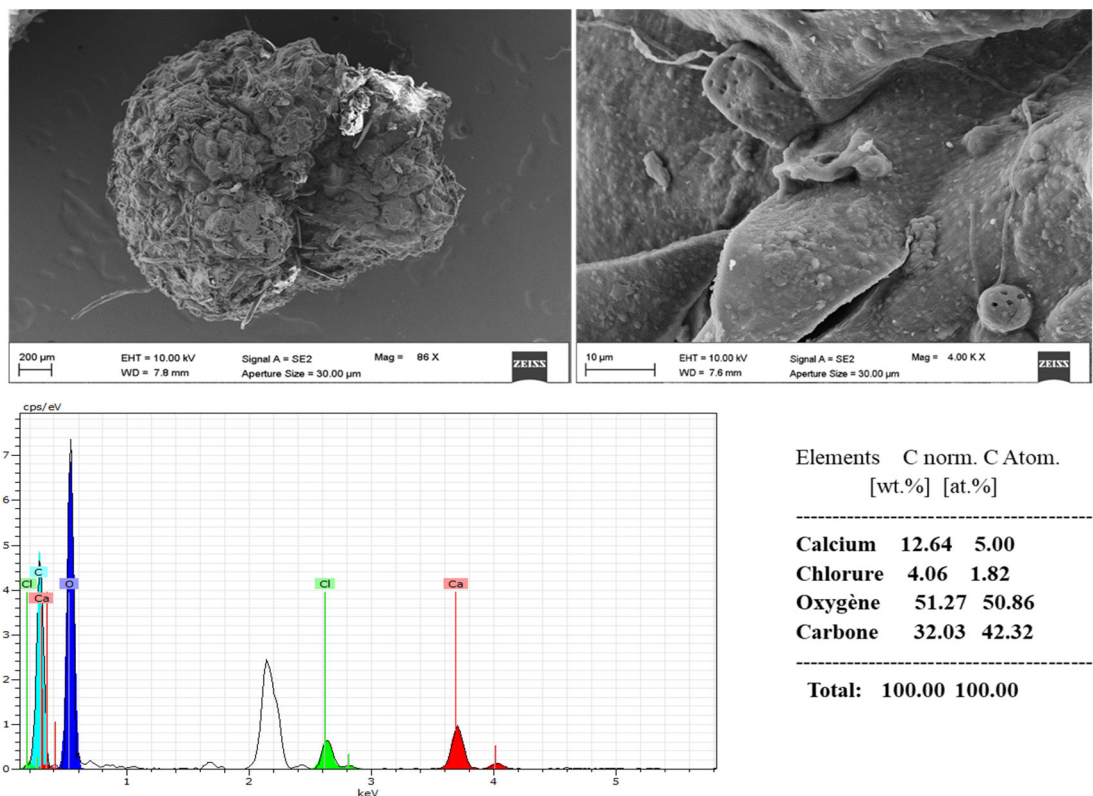


Figure 35: Micrographies électroniques à balayage de CAB couplé à L'EDX

Sur cette figure, on remarque que le composite présente une forme irrégulière avec une structure rugueuse et poreuse. On observe également la présence des filaments provenant des biosorbants ce qui faciliterait l'accessibilité aux sites actifs présent sur le matériau tout en favorisant les interactions chimiques avec les molécules adsorbées. L'analyse EDX nous montre la présence de l'élément calcium suggérant l'intégration efficace de l'alginate de sodium tel que montré par la DRX.

III.10.3 Infrarouge a transformé de Fourier du composé biosorbant–sodium alginate

La spectroscopie IRTF du composite/hybride Alginate-Biosorbant nous a permis d'avoir les informations sur la composition chimique du matériau. Les pics observés à la Figure 36 correspondent à des vibrations caractéristiques des différents groupes fonctionnels présents à la surface du matériau.

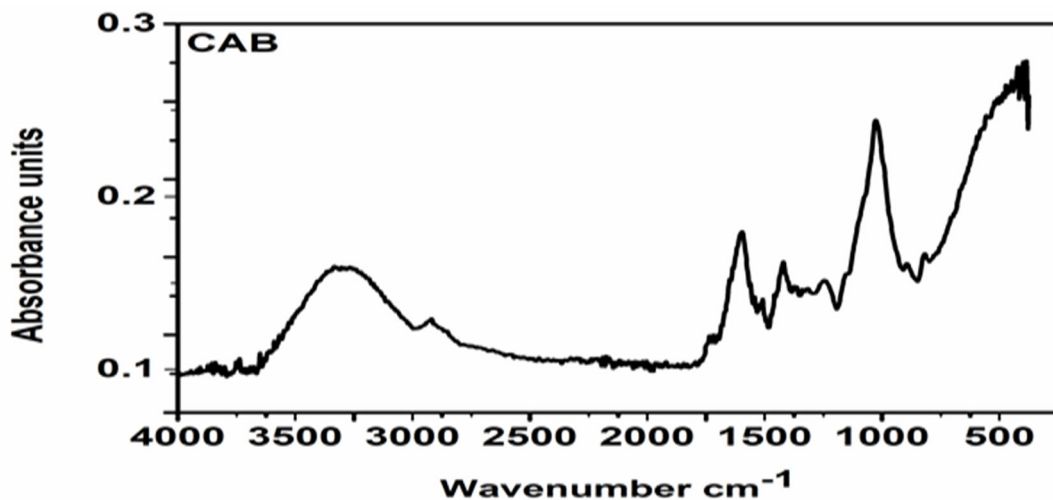


Figure 36: Spectres d'absorption IRTF de CAB

La large bande à 3587 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'étirement des liaisons O-H des groupes hydroxyles (-OH) présents dans les coques de baobab et dans l'alginate. Le pic à 2918 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement des liaisons C-H des groupes méthyles (-CH₃) et méthylène (-CH₂) présent sur les deux matériaux. Les pics à 1541 et 1507 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement de la liaison C=O des groupes carboxyles (-COOH) présents dans l'alginate. Le pic à 1395 cm^{-1} est attribué à la vibration de déformation des liaisons C-H des groupes méthyles (-CH₃) présent dans les coques de baobab. Le pic à 1245 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement des liaisons C-O des groupes ester (-COO-) présent dans l'alginate. Le pic à 1025 cm^{-1} pourrait correspondre à la vibration d'étirement des liaisons C-O des groupes (-C-O-C) présents dans les coques de baobab. Les pics à 829 et 816 cm^{-1} sont attribués aux vibrations des liaisons C-H des groupes aromatiques présent dans les biosorbants. Les pics à

406 et 419 cm^{-1} correspondent aux vibrations C-O des groupes carboxyles de l'alginate. La Figure 44 ci-dessous nous montre la superposition des spectres IRTF de l'alginate, du biosorbant et du composite alginate-biosorbant.

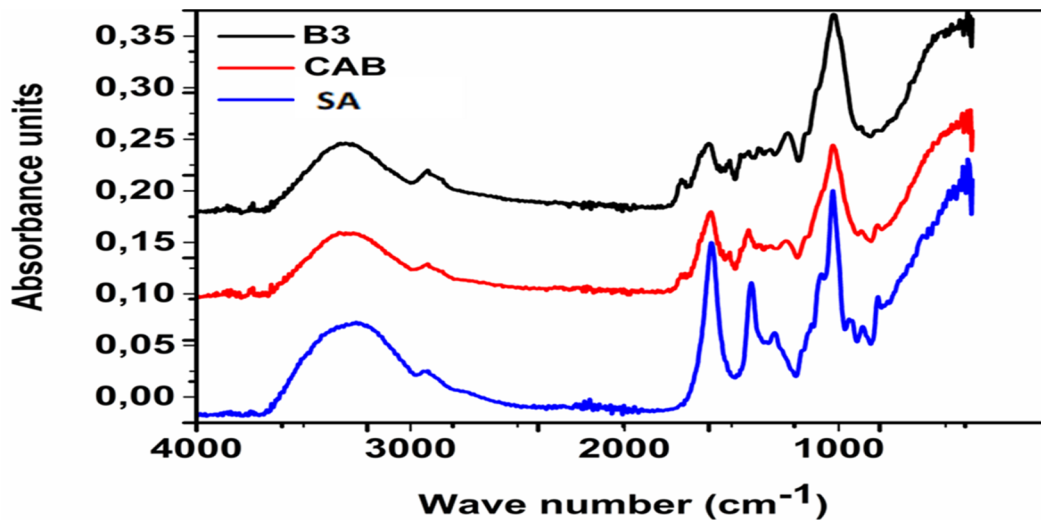


Figure 37: Spectres d'absorption IRTF de B3, SA et CAB

La superposition de ces différents spectres IRTF nous montre la présence sur le spectre CAB des bandes d'adsorption appartenant aux deux autres matériaux. Ainsi, la formation de ce matériau n'entraîne pas de changement notable dans la structure chimique des matériaux individuellement pris, car le biosorbant et le sodium alginate conservent leurs principaux groupes fonctionnels ; on peut conclure donc que nous avons synthétisé un matériau composite.

III.10.4 Analyse par diffraction des rayons X

Le diffractogramme du biocomposite CAB est donnée à la Figure 45 incluant le graphe superposé comprenant le diffractogramme de CAB et celui de B3. Selon Derafa, 2021 [214], l'examen du spectre DRX du sodium alginate montre que sa structure est amorphe.

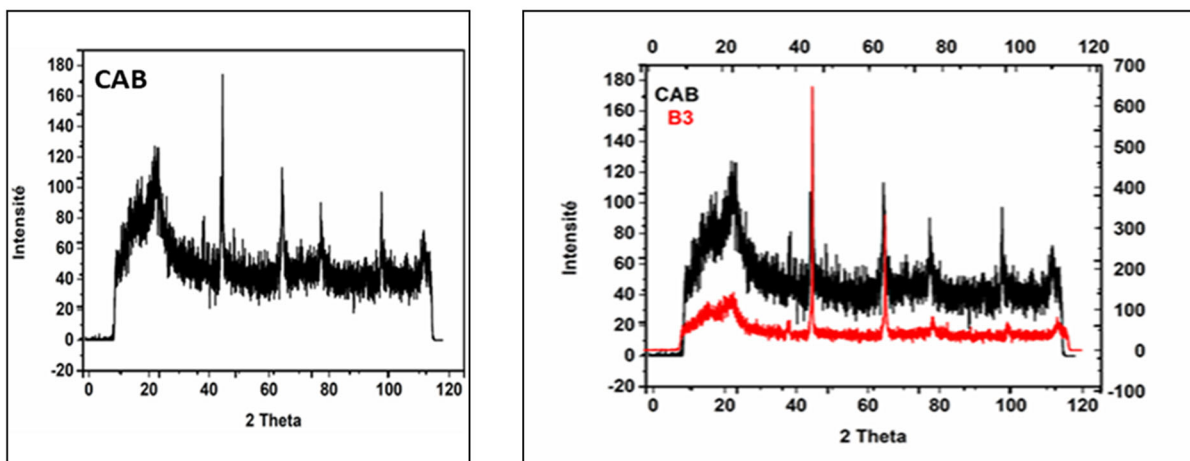


Figure 38: Diffractogrammes des rayons X de CAB et B3

Le diffractogramme de CAB nous révèle la présence en son sein de plus de phase amorphe que de phase cristalline du au dopage de B3 avec le sodium alginate. On dénombre sur le diffractogramme de CAB quatre pics cristallins prononcés à 44,06°; 64,14°; 76,80° et 97,15°. Ces pics se superposent très bien aux pics cristallins retrouvés dans B3; cela montre que l'incorporation de biosorbant dans l'alginate a été parfaitement réalisée.

III.10.5 Analyse texturale du composite

La structure poreuse ainsi que la surface spécifique du composite CAB a été évaluée par l'analyse de la courbe d'adsorption/désorption du N₂ présentée par la Figure 39.

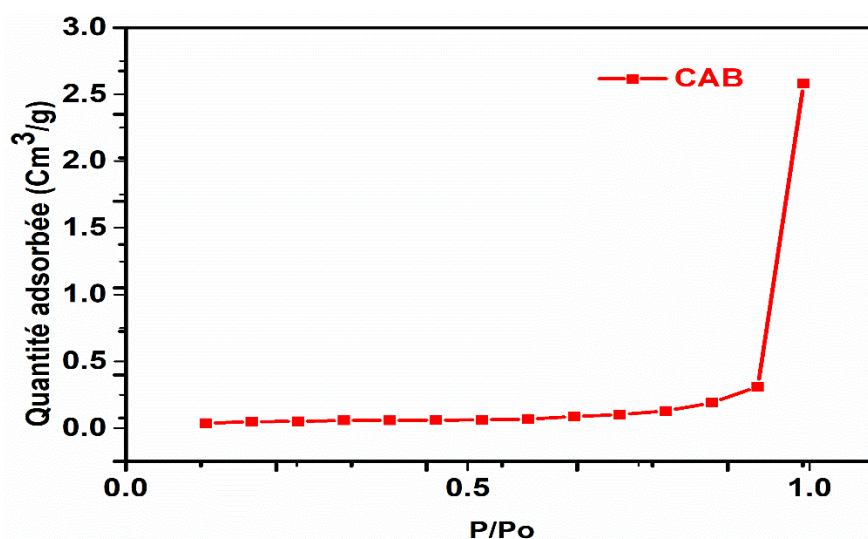


Figure 39 : Isotherme d'adsorption du composite

La forme de la courbe obtenue est en bonne adéquation avec l'isotherme de type III [94] caractérisant les faibles interactions adsorbat-adsorbant. Ce résultat montre l'effet du sodium alginate sur la surface spécifique du biosorbant B3. Lorsqu'on introduit le sodium alginate, la surface spécifique du biosorbant diminue (Tableau XXVII) due au fait de l'incorporation des molécules de polymère dans les pores disponible sur le biosorbant. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la DRX qui montraient déjà que l'incorporation du sodium alginate dans le biosorbant permettait de réduire l'intensité de ce dernier.

Tableau XXVII : Surface spécifique, surface des micropores et volume des pores

Echantillons	Surface spécifique (m ² /g)	Surface des micropores (m ² /g)	Volume des micropores (m ³ /g)
CAB	0,2033	0,0063	2,*10 ⁻⁵
B3	5,4837	0.3813	2,75*10 ⁻⁴

III.10.6 Le taux de gonflement des billes

Le taux de gonflement des billes est un indicateur important de leur performance car, il permet d'évaluer leur capacité à absorber et à retenir un liquide. L'observation de la Figure 40 nous montre que, le diamètre des billes diminue significativement après 24 h de séchage.

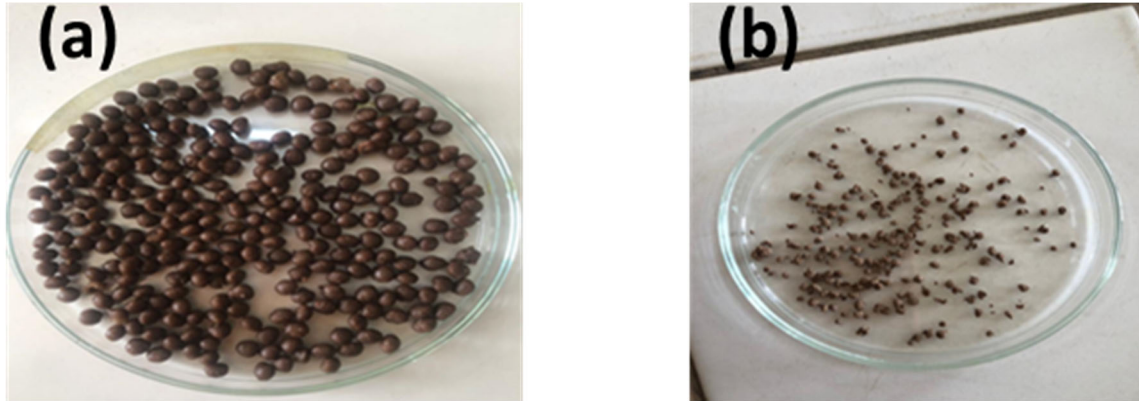


Figure 40: (a) Billes humides, (b) Billes sèches

Pour cette étude, après la synthèse de CAB, 2 g de billes humides ont été pesé et laissé à température ambiante pendant 48 heures. Après pesée, on enregistre 0,419 g de billes sèches. Le taux de gonflement est obtenu selon l'équation (23).

$$G(\%) = \frac{2 - 0,419}{2} * 100 = 79,05 \%$$

Le taux de gonflement de 79,05 % indique que le matériau a absorbé 0,7905 g d'eau pour 1 g de son poids sec. Ce taux de gonflement pourrait conférer une bonne diffusion des molécules d'adsorbats au sein du matériau et par conséquent, les conférerait une bonne capacité de rétention de polluants dissous dans l'eau.

Conclusion partielle

Le matériau composite combinant les propriétés du biosorbant et celui à l'alginate (CAB) a été synthétisé par la méthode par extrusion et caractérisé par IRTF, MEB/EDX, BET, DRX, MO et taux de gonflement (TG). Il en ressort de ces différentes caractérisations que le matériau synthétisé a une bonne capacité de rétention d'eau montré par le TG. L'IRTF et la DRX ont montré qu'il y a eu changement de composition chimique du matériau final par rapport à ceux du départ pris séparément. Ces analyses nous permettent de conclure que nous avons effectivement encapsulé les biosorbants dans le polymère alginate.

III.11 Résultats de caractérisation par IN, MBN, PH_{PCN} et Boehm des différents matériaux

III.11.1 Résultat de caractérisation par indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (MBN) est la mesure de la mésoporosité présente dans un adsorbant et est défini comme la quantité maximale de bleu de méthylène adsorbée sur 1 g d'adsorbant [186]. Le MBN de nos matériaux est représenté sur la Figure 41.

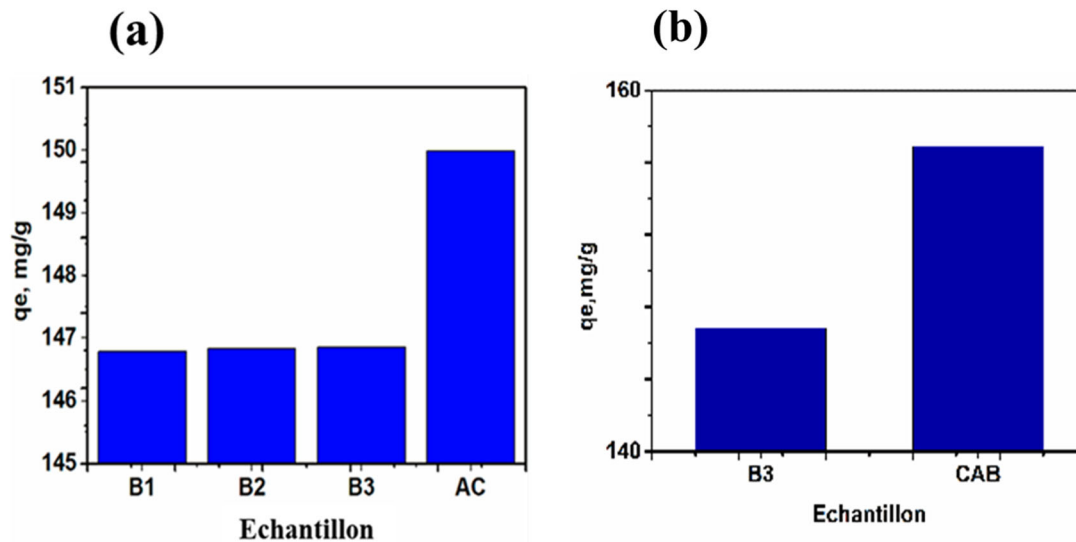


Figure 41: Indice de bleu de méthylène de B1, B2, B3, et CA (a) et de CAB et B3 (b)

Les résultats obtenus montrent que la taille des particules n'influence presque pas l'indice de bleu de méthylène (Figure 43 a). L'indice de bleu de méthylène pour le charbon actif est supérieur à celui des biosorbants (B1, B2 et B3) avec des valeurs 149,981 mg/g, 146,78 mg/g, 146,83 mg/g et 146,85 mg/g respectivement. Ceci vient de la carbonisation qui est à l'origine du développement des pores sur le charbon actif (montré par la MEB) ce qui justifie la forte capacité d'adsorption des molécules de bleu de méthylène, car bien que les biosorbants possèdent une structure poreuse, elles sont moins développées ce qui limite leur capacité d'adsorption. Le résultat de l'indice de bleu de méthylène obtenu sur le composé alginate-biosorbant (Figure 43 b) a montré une augmentation de l'indice de BM avec CAB supérieure à B3 avec des valeurs de 156,88 mg/g et 146,83 mg/g respectivement. Cette augmentation résulte du fait que, partant du biosorbant au composite CAB, il y a eu modification chimique de la surface du biosorbant due à l'ajout de l'alginate par les mécanismes de protonation ou déprotonation des groupes fonctionnels. Ces mécanismes peuvent donc être à l'origine de la

conversion des micropores en mésopores et la création de nouveaux groupements fonctionnels. Ce qui augmenterait la quantité de bleu de méthylène adsorbée.

III.11.2 Résultat de caractérisation par indice d'iode

L'indice d'iode a été utilisé comme critère pour l'évaluation de la microporosité des différents adsorbants. La Figure 42 nous montre le tracé des résultats des indices d'iode.

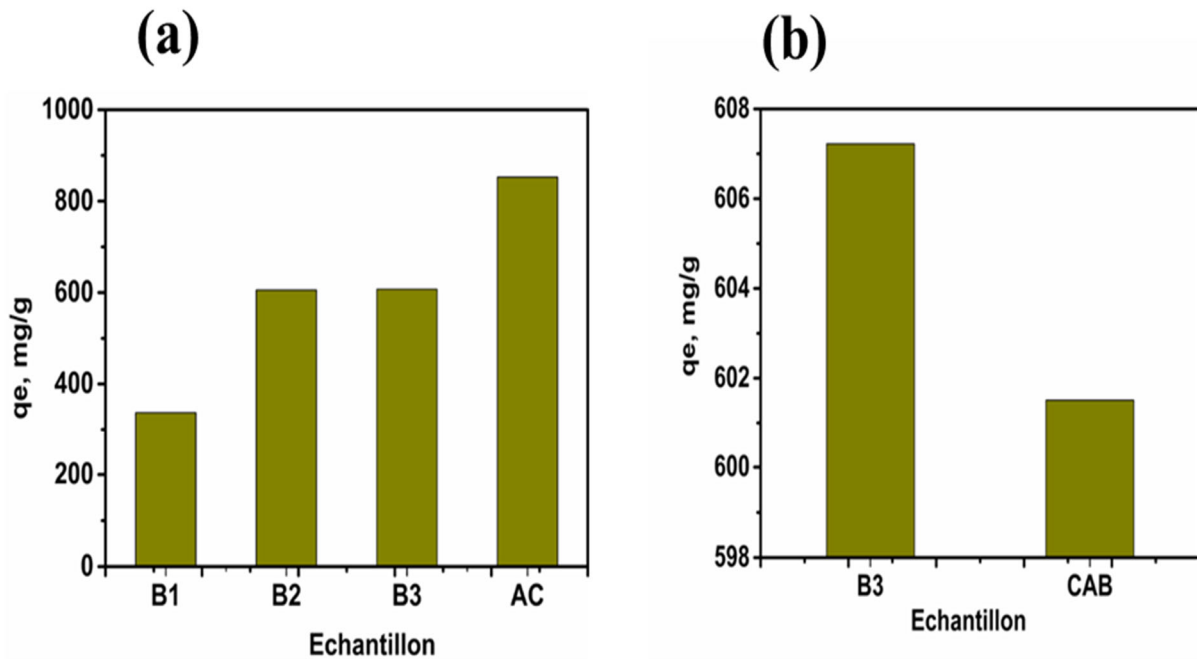


Figure 42: Indice d'iode de B1, B2, B3, et CA (a) et de CAB et B3 (b)

La Figure 49 (a) nous révèle que l'indice d'iode évolue en fonction de la taille des biosorbants, Ceci peut s'expliquer par le fait que, les particules de taille réduite ont une surface spécifique plus grande et par conséquent des sites disponibles pour adsorber les molécules d'iode. Le charbon actif quant à lui, à un indice d'iode supérieur à celui des biosorbants B1, B2 et B3 avec des valeurs de 852,76 mg/g, 336,92 mg/g, 605,31 mg/g et 607,22 mg/g respectivement. Ces valeurs d'IN peuvent s'expliquer par la présence des micropores à la surface du charbon actif créé au moment de la carbonisation. La présence de ces pores contribue à augmenter la capacité d'adsorption de l'iode par le charbon actif. Le résultat de l'indice d'iode obtenu sur le composé alginate-biosorbant (Figure 49 b) a montré une diminution d'IN de CAB à B3 avec des valeurs de 601,51 mg/g et 607,22 mg/g respectivement. Cette diminution est due à la présence de l'alginate qui bloque ou obstrue certains micropores à la surface du biosorbant ce qui diminue la quantité d'iode adsorbée.

III.11.3 Détermination du pH au point de charge nulle

Le pH_{PCN} est la valeur du pH à laquelle la charge nette de surface est nulle. En d'autres termes, le pH_{PCN} indique le caractère acide ou basique de la surface de l'adsorbant. Lorsque la charge nette de l'adsorbant est en dessous du pH_{PCN} , la surface de l'adsorbant est positive ; tandis qu'elle est négative lorsque la charge nette de l'adsorbant est au-dessus de pH_{PCN} [215]. D'après cette Figure 43, il en ressort que la valeur du pH_{PCN} est de 3,2 pour AC; 6,1 pour B1 et 6,8 pour B2 et B3. Ce qui nous amène à conclure que les groupements acides sont prédominants à la surface de tous les adsorbants.

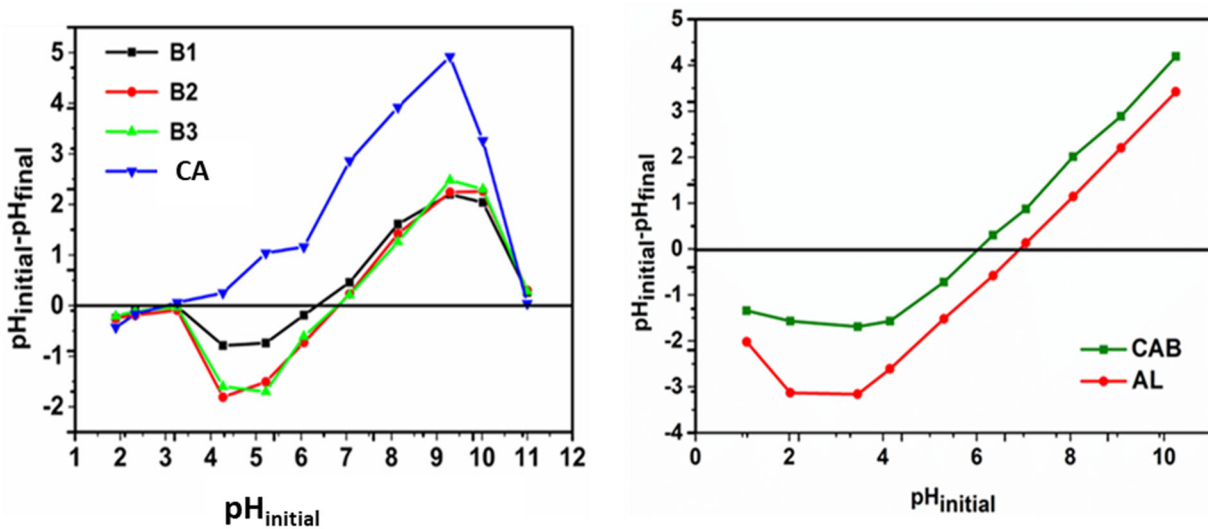


Figure 43 : pH au point de charge nulle de B1, B2, B3, CA, AL et CAB

Le composite CAB a un $pH_{PCN} = 6$ tandis que l'alginate a un $pH_{PCN} = 6,4$. On constate une diminution des valeurs du pH_{PCN} des biosorbants au composite et de l'alginate au composite. Ce qui serait due à l'augmentation de l'acidité liée à l'incorporation de l'alginate qui possède plusieurs fonctions carboxyle (-COOH) capable de libérer les ions carboxylates (-COO⁻) en solution aqueuse.

III.11.4 Résultat du dosage Boehm

Le dosage des quantités des groupements fonctionnels des adsorbants a été déterminées par le dosage Boehm et les données obtenues sont consignés dans le Tableau A. XIII de l'annexe et représentés à la Figure 44.

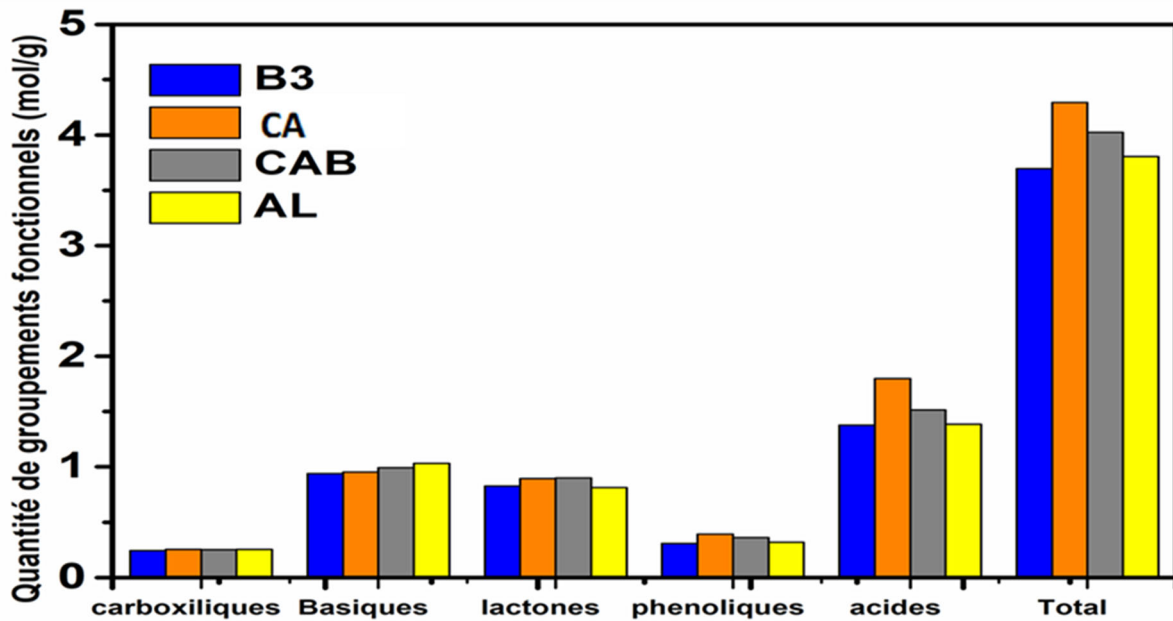


Figure 44 : Fonctions acide et basique de surface de B3, CA, AL et CAB

Cette Figure nous montre que la surface du charbon actif est majoritairement constituée de groupements acides avec une quantité de 1,797 mol /g tandis que la quantité de groupement basique est de 0,952 mol /g faisant ainsi ressortir son caractère très acide due à l'utilisation du H_3PO_4 qui favorise la création de grande quantité de groupements acide à la surface du charbon actif ; Ce résultat est en accord avec ceux du pH_{PCN} . On observe également sur cette Figure que la quantité de groupement acide de B3 est sensiblement égale à celui du sodium alginate (SA) avec des valeurs de 1,377 mol /g et 1,386 mol /g respectivement ce qui est également en accord avec les données du pH_{PCN} . On remarque qu'après formation du composé CAB, la quantité des groupements acides augmente considérablement. Ce qui résulte du fait qu'il y'aurait eu apport des composés acides par l'alginate (fonction carboxylate) lors de la synthèse de CAB. L'augmentation de la quantité des fonctions acides de CAB peut également résulter de l'implication des fonctions phénoliques, lactoniques et acides carboxyliques dans le mécanisme, car ces fonctions sont les constituants du groupement acide. En ce qui concerne les fonctions basiques, ils baissent légèrement de l'alginate au composite CAB et augmentent de B3 à CAB ceci peut s'expliquer par le fait que les charges négatives du sodium alginate peuvent interagir avec les charges positives des biosorbants neutralisant ainsi une partie de ces charges. D'autre part, l'incorporation de l'alginate dans B3 crée de nouveaux sites basiques dans le composite CAB.

Conclusion partielle

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que l'effectivité de la formation d'un nouveau composite a été évaluée par la mesure des : IN, MBN, pH_{PCN} et dosage de Boehm. Comparativement à B3, nous observons pour CAB une diminution de la microporosité, une augmentation de la mésoporosité, une augmentation de l'acidité et par conséquent, une augmentation du nombre de groupements acides.

III.12 Résultats des expériences d'adsorption en mode batch

III.12.1 Adsorption du Phénobarbital

L'objectif de cette section était de comparer la capacité d'adsorption pour chaque biosorbant pris séparément avec le charbon actif afin de montrer que les biosorbants peuvent être une alternative au charbon actif pour des procédés d'adsorption. Pour ce faire, nous avons comparé l'efficacité d'adsorption de ces adsorbants vis-à-vis de l'adsorption du phénobarbital en solution aqueuse dans le but de promouvoir l'utilisation de biomatériaux. Il est important de noter que, nous avons comparé les performances d'adsorption du charbon actif à celles d'autres charbons actifs mentionnés dans la littérature sur le même polluant.

Pour réaliser l'étude d'adsorption du PHB, des expériences avec différentes solutions de pH, concentration initiale, temps de contact et dose d'adsorbant ont été réalisées. Les résultats sont représentés à la Figure 45.

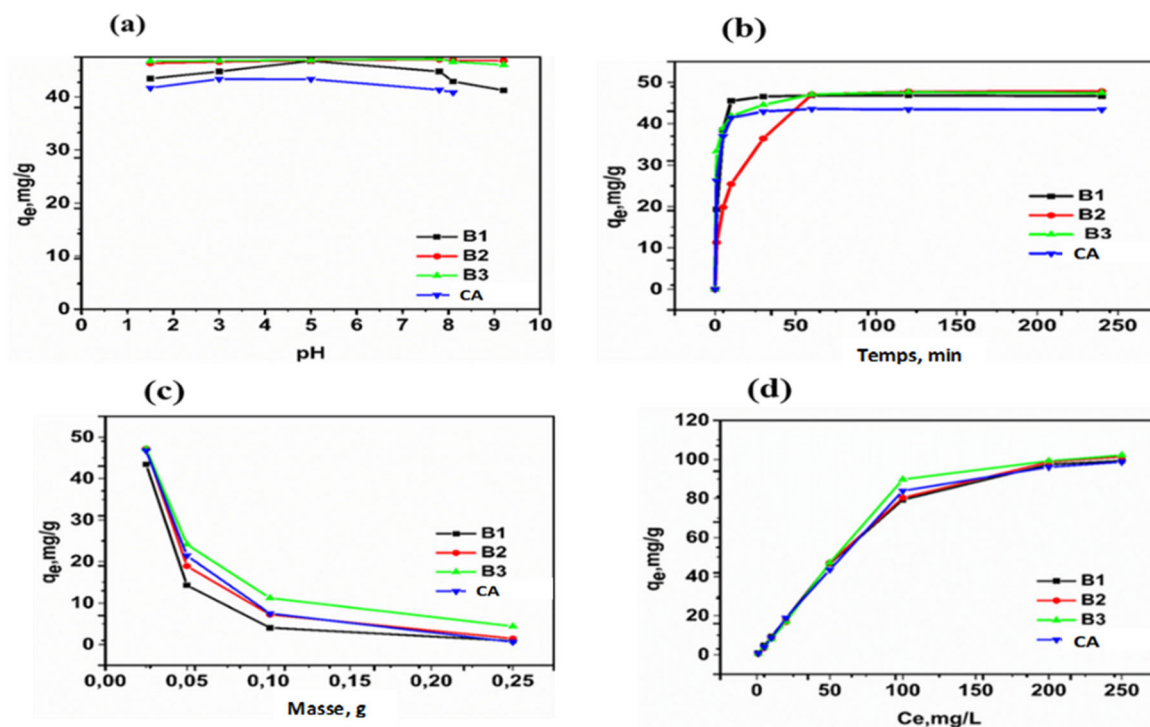


Figure 45: Variation du pH (a), variation du temps de contact (b), Variation de la dose d'adsorbant (c), Variation de la concentration initiale (d)

III.12.1.1 Effet de la variation du pH

L'étude de l'effet du pH joue un rôle crucial dans les expériences d'adsorption, car elle concerne à la fois les groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant et l'état d'ionisation de l'adsorbat. Ce phénomène peut entraîner une attraction ou une répulsion électrostatique entre l'adsorbant et l'adsorbat [216]. En examinant les valeurs de pH_{PCN} pour nos différents adsorbants, nous constatons qu'ils présentent une surface chargée positivement dans un environnement acide, tandis que le phénobarbital existe sous sa forme protonée. Cela exclut la possibilité d'interactions électrostatiques entre les adsorbants et le phénobarbital en milieu acide, expliquant pourquoi la quantité adsorbée varie peu en fonction du pH. Les valeurs élevées de la capacité d'adsorption suggèrent la présence d'interactions π - π et de liaisons hydrogènes. L'adsorption diminue en milieu basique en raison de la répulsion électrostatique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Dans la plage de valeurs de pH étudiées (comme illustré dans la Figure 45 (a)), la quantité de phénobarbital adsorbée varie peu d'un point à l'autre. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs [216]. Cette faible variation du pH indique que le mécanisme d'adsorption n'est principalement pas dû aux interactions électrostatiques, mais plutôt aux interactions π - π et aux liaisons hydrogènes entre le phénobarbital et les différents adsorbants. Les biosorbants et le charbon actif utilisés dans cette étude ont montré une bonne capacité d'adsorption pour le phénobarbital, quelle que soit la valeur de pH étudiée. Pour la suite de notre travail, nous avons mené nos expériences à un pH de 7,4, proche du pH naturel du phénobarbital.

III.12.1.2 Variation du temps d'agitation

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du PHB a été étudié sur une plage de 1 à 240 minutes. Les solutions ont été prélevées à différents temps d'agitation puis filtrées et les résultats sont présentés dans la Figure 45 (b). La quantité adsorbée augmente avec le temps jusqu'à atteindre l'équilibre à 60 minutes. À 10 minutes, lorsque les sites d'adsorption sont encore disponibles, les quantités adsorbées sont de 45,5 ; 25,4 ; 41,9 et 41,5 mg/g pour B1, B2, B3 et CA respectivement. À 60 minutes lorsque la surface de l'adsorbant est entièrement saturée, les quantités adsorbées à l'équilibre sont de 46,8 ; 47,0 ; 47,1 et 43,6 mg/g pour B1, B2, B3 et CA respectivement. Le biosorbant B3 a montré une capacité d'adsorption plus élevée que B1 et B2, car il possède la plus petite taille de particules et par conséquent, la plus grande surface spécifique. L'affinité élevée des biosorbants pour le phénobarbital pourrait être attribuée à la présence de fonctions chimiques à leur surface, absentes sur la surface du charbon telles que la fonction carbonyle des aldéhydes ou des cétones comme confirmé par l'analyse

IRTF. De plus, l'adsorption plus élevée du PHB par B3 par rapport à CA pourrait s'expliquer par le fait que le processus d'adsorption dans ce cas ne dépend pas seulement de la surface spécifique, mais aussi des interactions chimiques entre adsorbant et adsorbat.

III.12.1.3 Variation de la masse d'adsorbant

L'effet de la variation de la masse d'adsorbant sur l'élimination du PHB a été étudié en ajustant la masse d'adsorbant entre 0,025 et 0,25 g. Ces adsorbants ont été introduits dans des erlenmeyers contenant 25 mL de solution de PHB et après 60 minutes d'agitation, les solutions ont été filtrées et les filtrats ont été analysés. La Figure 45 (c) montre la quantité de PHB adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant. On constate sur cette Figure que la quantité de PHB adsorbée par gramme d'adsorbant augmente à mesure que la quantité d'adsorbant diminue ($m = 0,25$ g, $q_e = 4,394$ mg/g ; $m = 0,025$ g, $q_e = 47,172$ mg/g). La capacité d'adsorption maximale a été atteinte pour une masse de 0,025 g. Bien que la masse plus élevée se traduise par un plus grand nombre de sites actifs disponibles pour l'interaction avec les adsorbats, la quantité adsorbée tend à diminuer. Ceci est dû à l'agglomération des particules d'adsorbant, qui limite l'accès aux sites d'adsorption disponibles en augmentant le chemin de diffusion [217].

III.12.1.4 Variation de la concentration initiale d'adsorbat

L'effet de la concentration initiale a été étudié en variant la concentration de PHB dans la plage de 1 à 250 mg/L et en utilisant une dose d'adsorbant de 0,025 g et un temps de contact de 60 minutes. Les résultats sont représentés dans la Figure 45 (d). Sur cette Figure, on constate que l'augmentation de la concentration initiale de la solution entraîne une augmentation de la quantité adsorbée pour tous les matériaux jusqu'à ce que les sites actifs soient presque saturés. Cette augmentation est due au fait que lorsque la concentration de l'adsorbant augmente, la distance entre les molécules de phénobarbital diminue permettant une diffusion plus rapide du polluant favorisant ainsi l'adsorption.

III.12.1.5 Effet de la taille des particules

La taille des particules est un facteur important dans la détermination de la capacité d'adsorption. Dans ce travail, l'effet de la taille des particules sur l'adsorption du PHB par divers adsorbants a été étudié et les résultats expérimentaux obtenus ont montré que la quantité de PHB adsorbée augmente à mesure que la taille des particules diminue. Ceci est expliqué par le fait que pour le même matériau, plus la taille des particules est petite, plus la surface de contact est grande et le processus d'adsorption est intensifié [218]. Cependant il convient de noter que, pour chaque biosorbants pris séparément ils ont une capacité d'adsorption supérieure

au charbon actif. Cela pourrait s'expliquer par le fait que l'adsorption est déterminée non pas par la surface spécifique de l'adsorbant, mais aussi par les fonctions chimiques qui existent à sa surface. Pour les biosorbants, nous pouvons conclure que, lorsque la taille des particules diminue, la quantité adsorbée augmente. Néanmoins, ces trois biosorbants sont tous efficaces pour l'élimination du PHB en solution aqueuse. Pour la suite des expériences, B3 sera retenue. Le Tableau A. IV de l'annexe montre les pourcentages d'adsorption obtenues pour B3 et CA.

À des fins de comparaison, les valeurs de q_e obtenues et les données rapportées dans la littérature pour plusieurs CA et biosorbants sont présentées dans le Tableau XXVIII. On peut constater que les matériaux que nous avons élaborés ont des valeurs plus élevées que les autres valeurs rapportées de la littérature.

Tableau XXVIII : Comparaison de la capacité d'adsorption de B1, B2, B3 et du CA avec divers supports pour la rétention du PHB

Adsorbants	q_e , mg/g	Référence
CA en poudre	0,41	[219]
CA granulaire	0,29	[219]
CA-PES (polyethersulfone)	0,31	[219]
CA en poudre (<i>Garcinia kola</i>)	30,3	[220]
Adsorbant polymère	2,48	[221]
B1	46,8	Ce travail
B2	47,0	Ce travail
B3	47,1	Ce travail
CA	43,6	Ce travail

III.12.1.6 Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du PHB sur les biosorbants obtenues en traçant la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) (Figure 46) ce sont toutes révélées être de type L selon la classification de Giles [222].

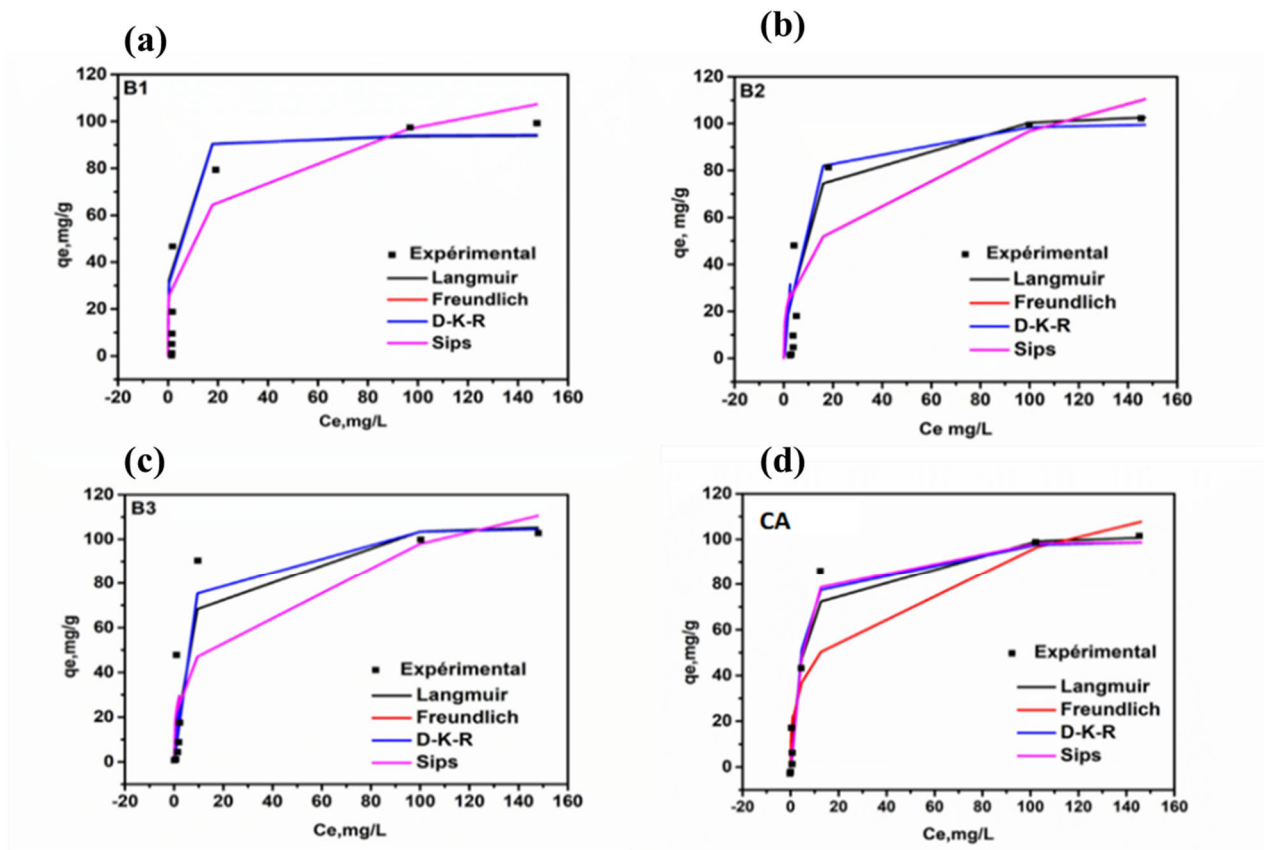


Figure 46 : Modèles d'isothermes d'adsorption de B1 (a), B2 (b), B3 (c) et CA (d)

Dans le Tableau XXIX, on présente de façon regroupée les différentes constantes d'isothermes et de leurs coefficients respectifs pour l'adsorption du PHB sur B1, B2, B3 et CA. D'après ce Tableau, plus les valeurs de RMSE et chi carré sont petites, meilleure le modèle est suivi [201].

Tableau XXIX : Paramètres et coefficients d'ajustement des isothermes d'adsorption

	Unité	B1	B2	B3	CA
Langmuir					
q _m	(mg·g ⁻¹)	94,295	107,553	109,,296	104,575
K _L	(L·mg ⁻¹)	1,297	0,140	0,176	0,177
R _L	/	0,025	0,192	0,159	0,159
R ²	/	0,964	0,922	0,851	0,973
RMSE	/	8,529	12,895	18,420	7,412
χ ²	/	17,826	60,812	128,493	21,342
Freundlich					
K _F	(L·g ⁻¹)	32,131	20,134	23,354	22,818
1/n	/	0,241	0,341	0,311	0,311
R ²	/	0,918	0,846	0,758	0,864
RMSE	/	12,899	18,109	23,497	16,753
χ ²	/	47,589	81,417	124,158	60,902
D-K-R					
q _s	(mg·g ⁻¹)	94,783	101,965	107,069	100,987
K _{ad}	(mol ² ·J ⁻²)	0,0003	0,001	0,001	0,001
E	(KJ·mol ⁻¹)	36,863	18,393	18,637	18,686
R ²	/	0,958	0,912	0,839	0,973
RMSE	/	9,372	13,828	19,420	7,568
χ ²	/	18,860	60,623	292,607	62,350
Sips					
q _{M_s}	(mg·g ⁻¹)	309067,602	238102,362	248308,508	99,589
K _S	(L·g ⁻¹)	0,0001	8,453E-05	9,40E-05	0,109
n _s	/	0,242	0,341	0,311	1,394
R ²		0,959	0,920	0,874	0,991
RMSE		13,932	19,559	25,379	6,482
χ ²		47,586	81,425	124,191	35,321

Le modèle de Langmuir décrit le mieux l'adsorption du PHB sur B1 et B2 en raison de ses valeurs élevées de R². L'isotherme suppose que l'adsorption se déroule sur une monocouche avec des fortes interactions entre adsorbant et adsorbant d'autre part, le fait que le facteur de séparation R_L soit inférieur à un pour tous les matériaux indique, le processus d'adsorption est

favorable [223]. Les valeurs d'ajustement du modèle de Freundlich, $0 < 1/n < 1$, confirment cette observation indiquant une adsorption favorable [224]. Les données collectées à partir des modèles de Langmuir et de Freundlich ne suffisent généralement pas pour décrire la nature physique ou chimique du processus d'adsorption c'est pourquoi, l'isotherme de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (D-K-R) est utilisée pour décrire le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène [225]. Ce modèle est fréquemment utilisé pour distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique des molécules adsorbées en fonction de leur énergie libre moyenne E . Selon le Tableau XXIX, au regard des faibles valeurs de K_{ad} de l'isotherme de D-K-R et de la constante d'énergie (E) pour tous les adsorbants inférieurs à 40 kJ/mol, la physisorption domine les processus d'adsorption, Cela renforce l'hypothèse du modèle de Langmuir selon laquelle, il existe des interactions fortes entre les adsorbants et les adsorbats. Avec des valeurs de R^2 proches de l'unité, le modèle d'isotherme de Sips représente avec précision le mécanisme d'adsorption sur les adsorbants B3 et CA. Cette isotherme, avec une valeur de nS (l'hétérogénéité de la surface) différent de l'unité, suggère que l'adsorption s'est produite produit sur une surface hétérogène [226].

III.12.1.7 Etudes cinétiques de l'adsorption

Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption du PHB sur nos différents adsorbants, quatre modèles cinétiques non-linéaire à savoir: Pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich, et diffusion intra particulaire ont été utilisé pour décrire ces mécanismes. Les résultats obtenus sont donnés par la Figure 47 et dans le Tableau XXX.

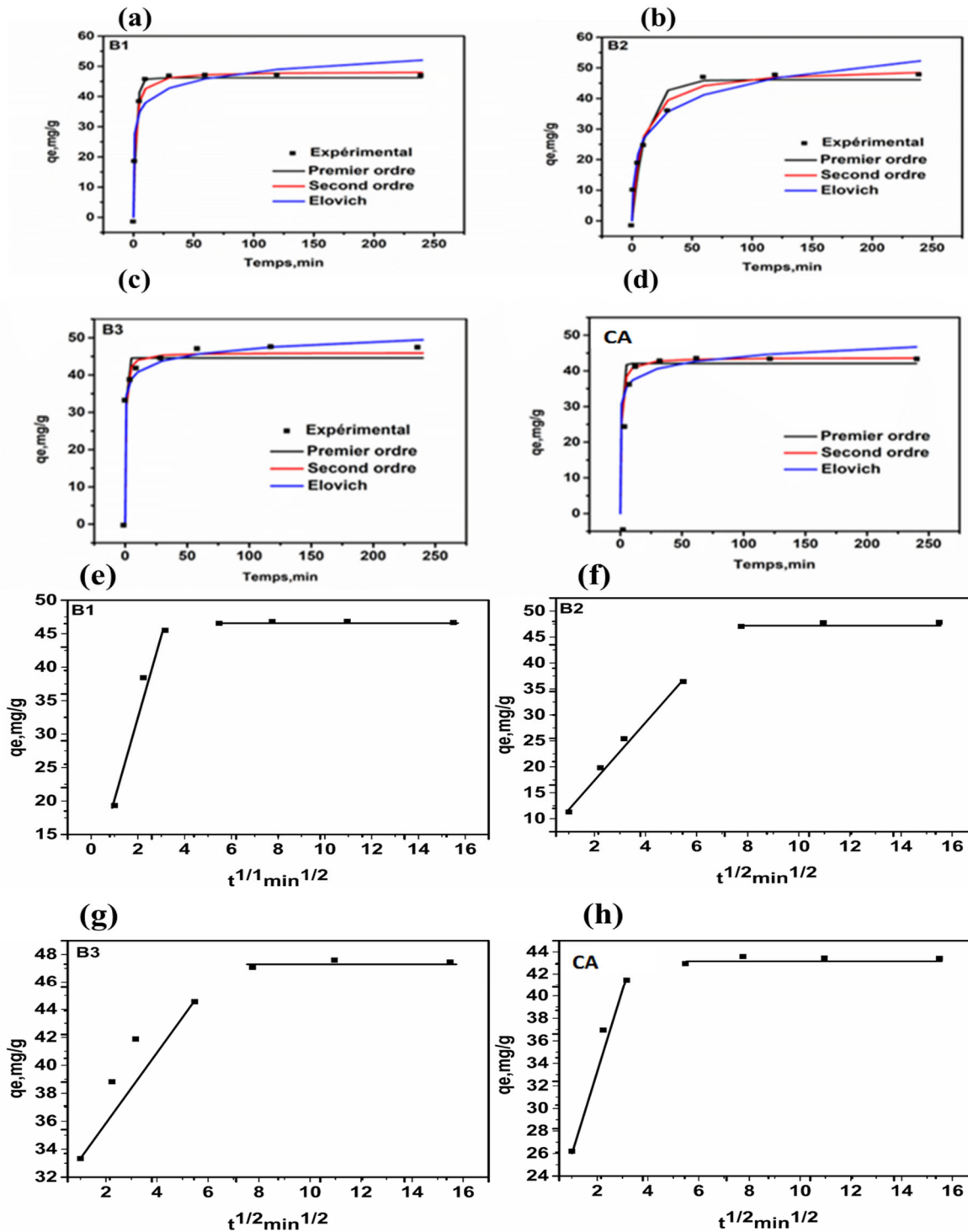


Figure 47: Ajustement non linéaire des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, d'Elovich (a-d) et de diffusion Intra particulaire(e-f)

Pour une comparaison plus directe des modèles, les paramètres cinétiques sont détaillés dans le Tableau XXX ci-dessous.

Tableau XXX : Paramètres et coefficients d'ajustement des modèles cinétiques d'adsorption du PHB

	Unité	B1	B2	B3	CA
Pseudo-premier-ordre					
$q_e(\text{exp})$	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	46,82	47,05	47,08	43,58
$q_e(\text{cal})$	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	46,225	46,114	44,589	42,094
k_1	(min^{-1})	0,452	0,086	1,366	0,939
R^2	/	0,992	0,957	0,963	0,981
RMSE	/	1,649	4,410	3,252	2,230
χ^2	/	0,610	16,643	1,424	0,719
Pseudo-second ordre					
$q_e(\text{exp})$	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	46,82	47,05	47,08	43,58
$q_e(\text{cal})$	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	48,254	50,099	45,971	43,706
K_2	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0,016	0,002	0,049	0,033
R^2	/	0,994	0,977	0,985	0,998
RMSE	/	1,484	3,102	2,109	0,679
χ^2	/	0,352	6,735	0,631	0,073
Elovich					
α	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	2,22E+03	22,915	893573,914	104317,757
β	$(\text{g}\cdot\text{min}^{-1})$	0,225	0,125	0,367	0,342
R^2	/	0,903	0,973	0,995	0,963
RMSE	/	5,606	3,223	1,234	3,094
χ^2	/	5,403	1,550	0,207	1,579
Diffusion Intra-particule					
Stage 1					
K_{id1}	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	12,28	5,54	2,39	7,14
C_1	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	8,19	6,78	32,52	19,63
R^2	/	0,96	0,99	0,88	0,97
Stage 2					
K_{id2}	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	0,05	0,09	0,04	0,03
C_2	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	46,33	46,88	43,03	
R^2	/	0,75	0,73	0,39	0,24

D'après le Tableau XXX, les valeurs élevées de R^2 corrélées à des valeurs plus faibles de RMSE et de χ^2 en comparaison avec les autres modèles, nous montrent que le modèle pseudo-second ordre décrit le mieux les cinétiques pour l'adsorption du PHB sur B1, B2 et CA tandis que le modèle d'Elovich décrit le mieux la cinétique d'adsorption de B3. La constante de vitesse initiale (α) du modèle d'Elovich pour B3 est plus élevée que celle de B1 et B2, ce qui indique la taille de nos adsorbants affecte le mécanisme d'adsorption en raison de leur surface spécifique. La constante de vitesse initiale α pour CA est supérieure à celle des biosorbants, car elle possède une plus grande surface spécifique. Nous observons que la constante initiale (α) est supérieure à la constante de désorption (β), ce qui suggère qu'il pourrait y avoir établissement de quelques liaisons chimique au cours du processus d'adsorption [227].

Le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris a été utilisé pour évaluer les étapes limitantes de l'adsorption du PHB sur les matériaux étudiés. Le graphique de q_e en fonction de $t^{1/2}$ (Les Figure 47 (a-d)) montre que la rétention du PHB sur tous nos adsorbants implique plusieurs étapes. On observe deux sections linéaires avec différentes valeurs de pente et d'ordonnée à l'origine. Cela suggère que lors de la diffusion interne du PHB, diverses étapes pourraient être impliquées. La première étape correspondrait à l'adsorption par les mésopores présents à la surface externe des adsorbants et saturation de ceux-ci. Une fois que la couche externe est saturée, la deuxième étape commence et le phénobarbital s'infiltrer progressivement dans les micropores. Cela est caractérisé par les valeurs de la constante de vitesse (K_{id}) et de la constante (c) décrivant l'épaisseur de la couche limite dans l'ordre $K_{id1} > K_{id2}$ et $C1 > C2$, respectivement (Tableau XXX). Des résultats similaires ont été obtenus par Sotelo *et al.*, [228]. Ces valeurs confirment que le taux d'adsorption diminue progressivement tandis que l'effet sur la couche limite augmente pendant l'adsorption.

III.12.1.8 Mécanisme d'adsorption

Après la diffusion de la solution, l'adsorbat est attiré par les groupements fonctionnels de surface des adsorbants et entre ainsi en interaction avec ceux-ci. En effet, les groupes présents à la surface des matériaux adsorbants peuvent être protonés ou déprotonés et exister sous la forme chargée positivement ou négativement en solution aqueuse. D'autre part, le PHB peut se dissocier en des groupements amides qui peuvent se protoner pour former un cation ammonium, ou un groupement barbiturique chargé selon sa forme. Ainsi, l'adsorption du PHB se ferait très probablement par des interactions électrostatiques attractives entre les sites d'adsorption des adsorbants et les molécules de polluant. On peut donc citer entre autres :

- L'interaction n- π qui implique l'oxygène carbonyle (en tant que donneur d'électrons) présent à la surface de l'adsorbant et les noyaux aromatiques du polluant organique (accepteur d'électrons) [229].
- L'interaction π - π entre l'oxygène du carbonyle des adsorbants (donneur d'électrons) et les noyaux aromatiques du polluant organique (accepteur d'électrons) [229].

Conclusion partielle

Parvenus à la fin de cette section où il était question d'évaluer l'efficacité d'adsorption des biosorbants par rapport au charbon actif dérivé tous deux des coques de baobab dans l'élimination du phénobarbital en solution aqueuse, il en ressort que :

- Bien que le charbon actif ait une surface spécifique élevée, la capacité d'adsorption de B3 est supérieure à celle du le charbon du fait de la présence de plusieurs groupements fonctionnels à la surface de B3 (à l'exemple des groupes -C=O, qui améliorent les performances du biosorbant dans l'élimination du phénobarbital). On conclut que la surface spécifique n'est pas le facteur le plus important influençant l'adsorption du PHB, mais plutôt la chimie de surface.
- Les modèles cinétiques du pseudo-second ordre et d'Elovich ont bien décrit les cinétiques d'adsorption, tandis que les modèles d'isothermes de Sips et de Langmuir ont été les plus appropriés pour décrire l'élimination du phénobarbital en solution aqueuse.

En raison donc de la forte capacité d'adsorption des biosorbants, de leur faible coût de production [230] et de leur caractère respectueux de l'environnement, ces matériaux constituent une alternative prometteuse et durable comparativement au charbon actif dans le traitement des eaux usées.

III.12.2 Adsorption du Bleu de méthylène et de l'Orange II

Au regard de son efficacité d'adsorption supérieure sur le charbon actif, les biosorbants ont un fort potentiel d'application. Leur petite taille constitue une limite à leur utilisation au vu de leur sensibilité à la dégradation dans le temps, rendant leur récupération difficile en solution. Cette fragilité réduit ainsi leur utilisation à long terme. C'est dans cette optique que nous avons dans la suite de ce travail, synthétisé un biomatériau composite sodium alginate-biosorbant. L'objectif de cette section est d'évaluer l'efficacité de ce composite face à deux polluants différents afin d'en mesurer sa polyvalence ou multifonctionnalité. Cette étude nous permettra

de déterminer si le dopage au sodium alginate renforcera la durabilité et la facilité de récupération du biosorbant tout en préservant son efficacité d'adsorption.

III.12.2.1 Effet de la variation du pH sur l'adsorption du BM et de O II

L'étude de la variation de pH a été effectuée à l'aide des tests d'adsorption dans le but de déterminer le pH maximal d'adsorption du BM et O II en solution aqueuse. Ainsi, 0,025 g de chaque adsorbant (B3 et CAB) ont été introduit dans 25 mL de colorants de concentration 50 mg/L et le pH a été ajusté de 2 à 10 pour BM et de 1 à 9 pour O II à l'aide des solutions de NaOH et de HCl de 0,1N. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 48.

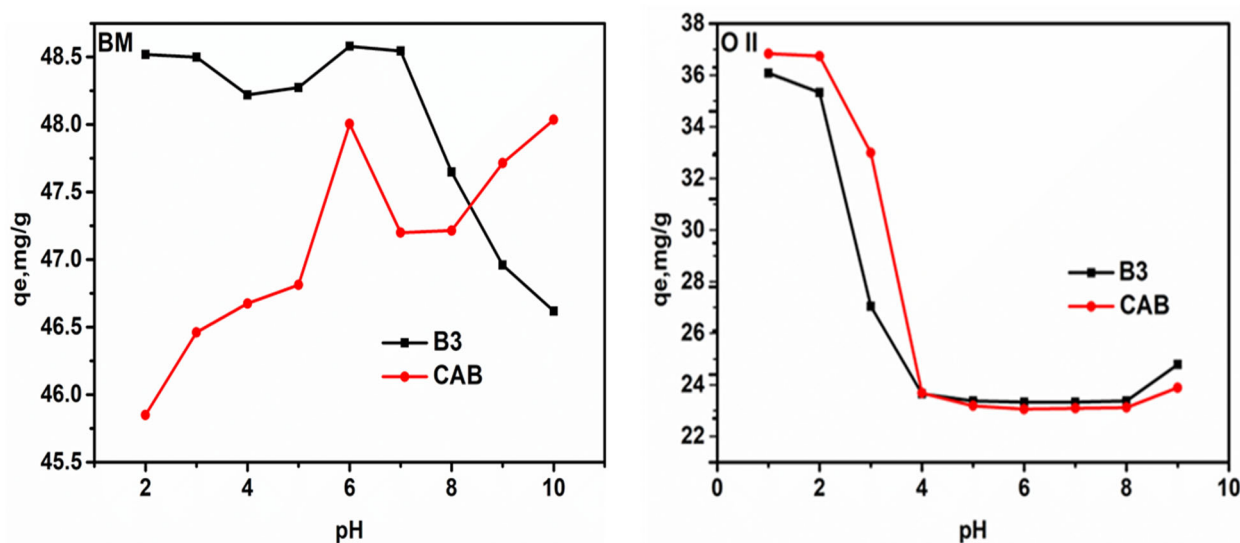


Figure 48: Variation du pH d'adsorption du BM et O II sur B3 et CAB

Les différents pH de point de charge nulle sont de 6 et 6,8 pour CAB et B3 respectivement. Le colorant BM se trouve sur forme cationique en milieu acide et en milieu basique il se trouve à la fois sous forme cationique et neutre (due à la déprotonation de la molécule de BM par les ions OH^- présent en milieu basique). Le colorant O II quant à lui se trouve sous forme anionique peu importe le milieu dans lequel il se trouve. La Figure 50 nous montre que :

- L'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants atteint son maximum à pH 6. En dessous de ce pH, la faible quantité adsorbée pourrait être due au fait que la surface de CAB étant chargée positivement et le bleu de méthylène étant cationique, il y a répulsion électrostatique entre les deux. Aussi, il peut y avoir une compétition entre les ions H^+ en solution et les cations du BM. Au-delà ce pH, c'est-à-dire en milieu basique et pour CAB, la quantité adsorbée augmente. Cette augmentation peut

s'expliquer par le fait que la surface des adsorbants étant chargée négativement, il y a donc avec les cations du bleu de méthylène une attraction électrostatique et une augmentation progressive de la quantité adsorbée. Pour B3, en milieu basique on constate plutôt une diminution de la quantité adsorbée ceci pourrait être dû au fait qu'à pH basique, la molécule de BM s'est déprotonnée réduisant sa charge positive et diminuant ainsi son affinité pour la surface de l'adsorbant chargée négativement. Cette différence de comportement entre les deux adsorbants en milieu basique vient du fait que les fonctions carboxylate de l'alginate contenues dans le composite CAB se déprotonnent en milieu basique libérant les ions H^+ ; ces derniers neutralisent les ions OH^- et empêchant la déprotonation du BM.

- Pour le colorant orange II, la quantité adsorbée est maximale à pH 2 puis diminue considérablement. Ceci est dû au fait qu'à pH 2, il y a attraction électrostatique entre la surface chargée positivement des adsorbants et les charges négatives de l'orange II. Plus le milieu devient de moins en moins acide, plus les OH^- sont présents en grande quantité en solution créant ainsi une compétition sur les sites de fixation de l'adsorbant entre ces ions et le colorant anionique O II et par conséquent, on observe une diminution de la quantité adsorbée. Les résultats similaires ont été obtenus par Perez-Calderon [231].

Pour la suite des expériences, nous travaillerons à pH 6 pour BM et à pH 1 pour O II.

III.12.2.2 Variation du temps de contact sur l'adsorption du BM et de O II

Le temps de contact a été varié de 5 à 60 min à pH 6 et 2 pour BM et O II respectivement. Les données obtenues sont représentées sur la Figure 49.

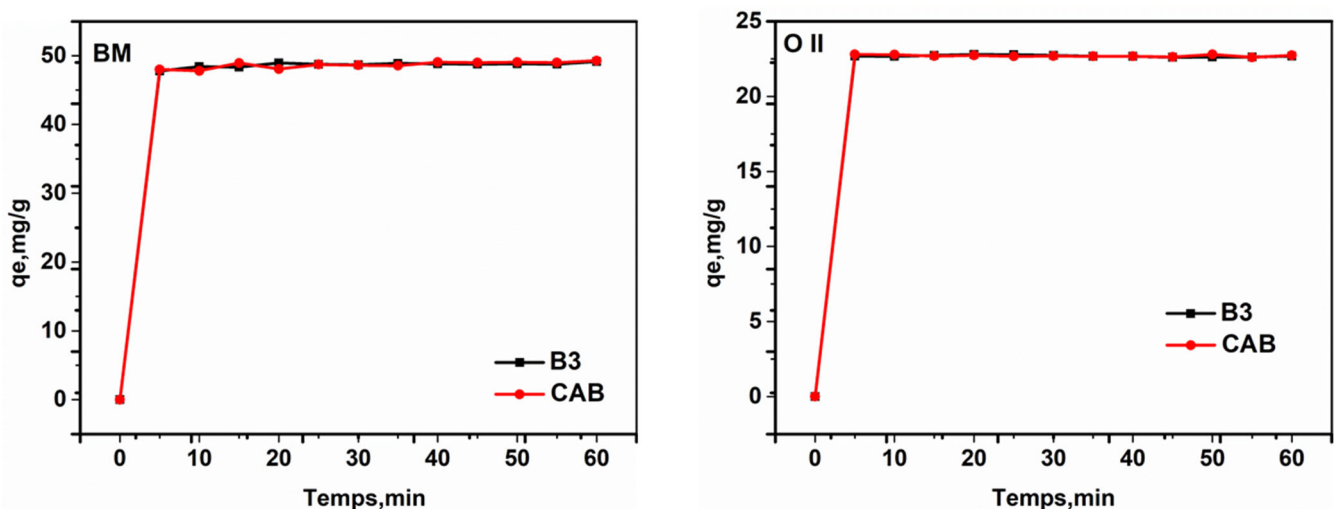


Figure 49: Variation du temps de contact sur l'adsorption du BM et O II sur B3 et CAB

D'après la Figure 49, l'adsorption est rapide pendant les cinq premières minutes pour tous les adsorbants (47,75 ; 47,98 ; 22,58 et 22,60 pour B3-BM, CAB-BM, B3-O II et CAB-O II respectivement) puis atteint l'équilibre à 10 min pour l'adsorption de O II avec les quantités adsorbées de 22,673 et 22,785 mg/g pour B3 et CAB respectivement. L'adsorption du bleu de méthylène subit une légère variation et atteint l'équilibre au bout de 15 min pour des quantités adsorbées de 48,32 et 48,92 mg/g pour B3 et CAB respectivement. Cette variation observée autour de 15 à 20 min pourrait être attribuée à la diffusion du colorant à l'intérieure des matériaux lors de l'agitation. L'adsorption rapide durant les premières minutes du processus est due à la disponibilité d'un grand nombre de sites d'adsorption à la surface des adsorbants. Après quelques minutes il y a saturation de ces sites et les quelques sites encore disponibles sont difficilement accessibles du fait de la répulsion électrostatique entre les molécules de polluants fixés et celle en solution. Cependant, l'on remarque une légère augmentation de la quantité adsorbée de B3 au composite CAB que ce soit pour BM ou O II. Ceci s'expliquerait par le fait que, les sites d'adsorption à la surface de CAB sont similaires à ceux de B3 ce qui corrobore avec l'analyse IRTF présenté plus haut. D'après cette Figure, on remarque également que nos différents adsorbants ont une affinité plus élevée vis-à-vis du BM que d'O II. Ceci vient du fait que les groupes anioniques de l'alginate sont attirés par les cations du BM et repoussés par les anions de O II de même que pour les biosorbants. Ces observations nous permettent de conclure une fois de plus que l'adsorption du BM et O II sur B3 et CAB est faiblement liée à la surface spécifique, mais dépend plus des groupes fonctionnels à la surface des adsorbants. Les résultats similaires ont été obtenus par Jin *et al.*, [232].

III.12.2.3 Variation de la masse des adsorbants

L'influence de la quantité d'adsorbant a été effectuée en variant la masse de différents adsorbants entre 0,025 g et 1 g en utilisant leur pH et temps de contact optimum précédemment obtenus. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 50.

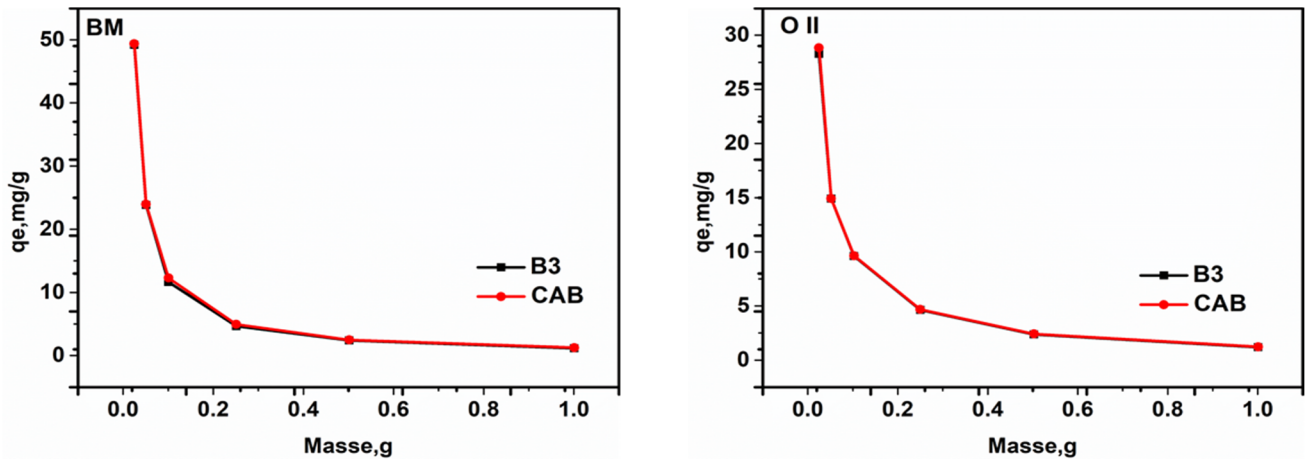


Figure 50: Variation de la masse d'adsorbants pour l'adsorption du BM et O II sur B3 et CAB

On observe que, les quantités adsorbées diminuent lorsqu'on augmente la masse. Ceci serait dû au fait qu'à des valeurs de masses élevées, il y aurait agglomération des particules d'adsorbants formant ainsi des floes ou agrégats qui rendent ainsi l'accès très difficile aux molécules d'adsorbats de se rendre dans les sites d'adsorption conduisant donc à une réduction des sites actifs à la surface des différents matériaux. Par conséquent, la masse de 0,025 g a été retenue comme masse optimale pour la suite des travaux.

III.12.2.4 Variation de la concentration initiale des adsorbats

L'étude de la concentration des polluants en solution est un paramètre important, car on retrouve dans les effluents une gamme de concentration variée. A pH 1 et 6 et au temps d'équilibre de 10 et 15 min et a une masse de à 0,025 g d'adsorbant, pour O II et BM respectivement, la variation des concentrations initiales d'adsorbats s'est déroulé entre 1 et 250 ppm. Les résultats sont représentés à la Figure 51.

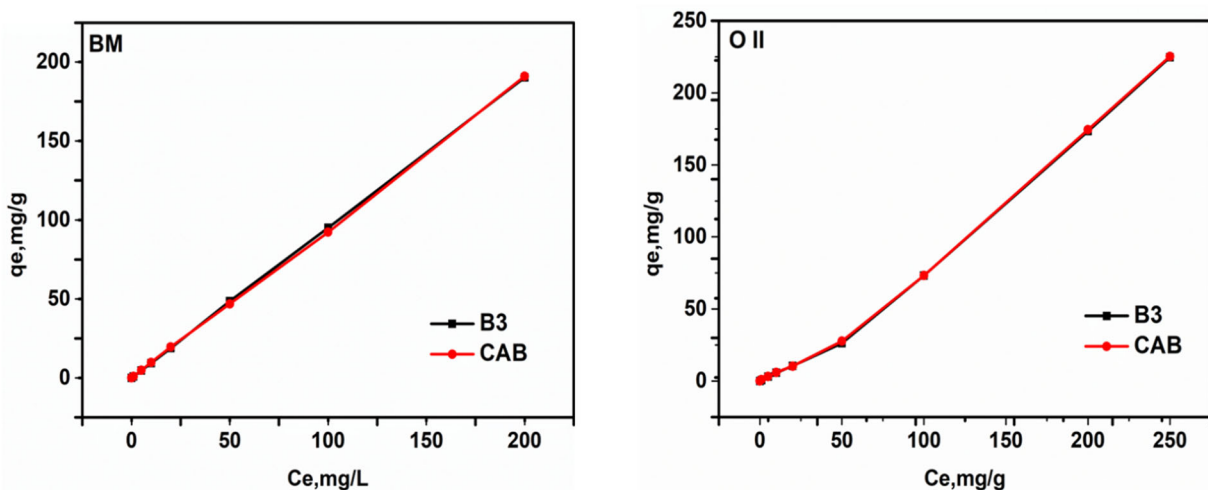


Figure 51: Variation de la dose d'adsorbat pour l'adsorption du BM et O II sur B3 et CAB

De cette Figure 51, il en ressort que les quantités adsorbées augmentent avec la concentration initiale des polluants lorsqu'elle passe de 1 mg/L à 250 mg/L (de 0,665 à 224,68 mg/g ; de 0,921 à 225,28 mg/g ; de 0,863 à 190,18 mg/g et de 0,884 à 191,650 mg/g pour B3-O II ; CAB-O II ; B3-BM et CAB-BM respectivement). Cette augmentation de la quantité adsorbée pourrait être due au fait que l'augmentation de la concentration initiale entraîne l'augmentation des collisions entre les particules de CAB et B3 et les molécules des colorants qui, entre-elles s'entrechoquent pour rompre les forces de résistance à la surface des pores et facilite ainsi la diffusion du polluant. Néanmoins, on n'observe pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées ceci signifie que, le taux de saturation n'a pas été sûrement atteint pour les différents matériaux. Ils pourraient donc adsorber des quantités de colorants encore plus importantes. Gao *et al.*, [233] ont obtenues des résultats similaires.

III.12.2.5 Variation de la force ionique sur l'adsorption

Les eaux usées chargées de polluants divers font l'objet des traitements par adsorption, une technique qui vise à piéger ces polluants sur les matériaux adsorbants. Cependant, la présence des additifs dans ces eaux usées tels que les tensioactifs ou les sels, peut influencer considérablement le processus d'adsorption. Ces additifs peuvent accélérer ou encore retarder le processus d'adsorption par divers mécanismes à savoir : les effets de criblage ou les interactions électrostatiques. Dans cette étude, l'effet de la force ionique sur la capacité d'adsorption des colorants BM et O II est étudié en dissolvant diverses proportions de sels (KCl et NaCl) dans ces solutions de colorants à leur pH d'adsorption maximal. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 52.

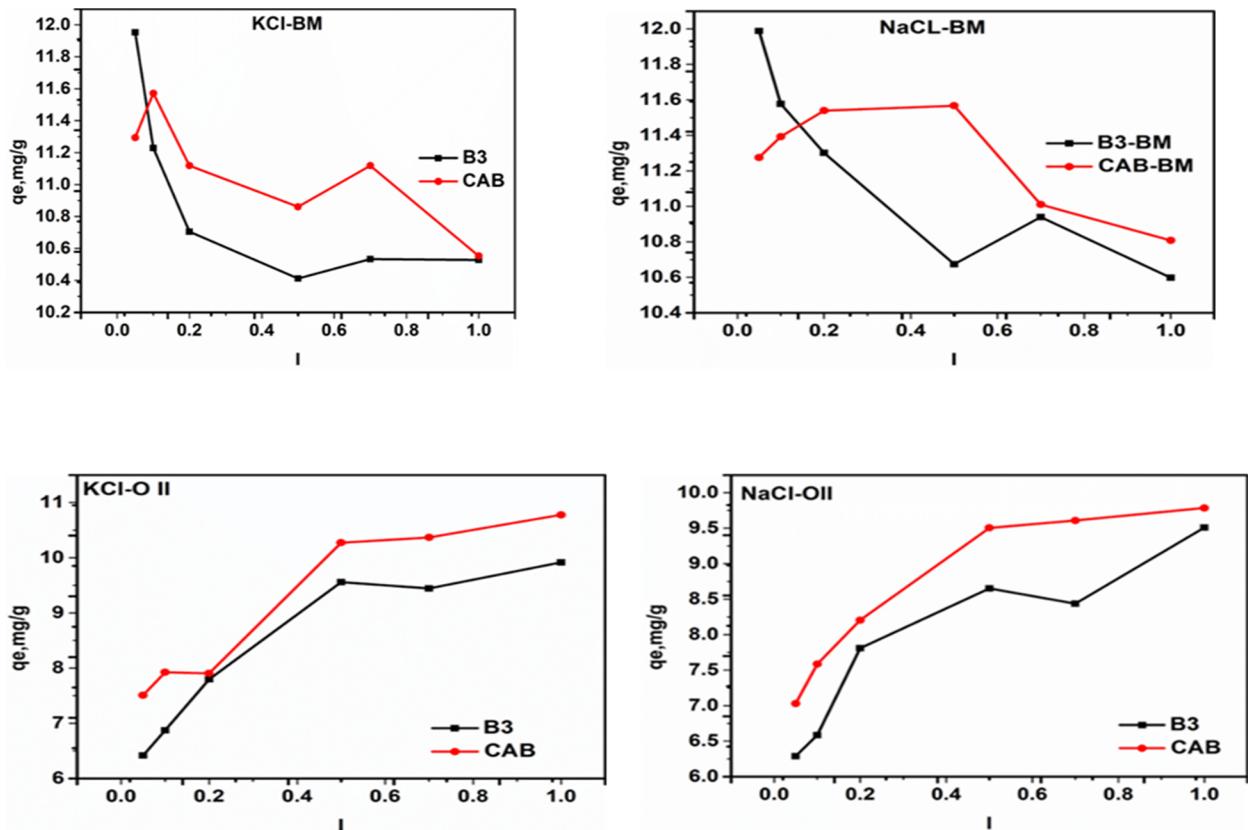


Figure 52: Influence de la force ionique pour l'adsorption du BM et O II sur B3 et CAB

D'après cette Figure on constate que la capacité d'adsorption du BM sur les différents adsorbants diminue tandis que celle de l'O II augmente au fur et à mesure que la concentration en sel augmente. L'augmentation de la force ionique entraîne plusieurs effets qui réduisent la capacité d'adsorption du BM pour CAB et B3. Ceci peut être due au fait que, lorsque la concentration en sel n'est pas importante dans le milieu, il y a attraction électrostatique entre les molécules de BM et les adsorbants. Au fur et à mesure que la force ionique augmente, la concentration en sels augmente dans le milieu et ces sels (KCl et NaCl) peuvent se lier aux sites d'adsorption de CAB et B3 rendant ses sites indisponibles pour les molécules de bleu de méthylène et réduisant ainsi la capacité d'adsorption. Cette diminution de la quantité adsorbée peut aussi s'expliquer par le fait que, les ions Cl⁻ en solution peuvent se lier aux molécules de BM au travers des interactions modifiant sa structure et par conséquent, limiter son adsorption vis-à-vis de CAB et B3.

L'augmentation de la force ionique conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée du colorant O II. Ceci pourrait être dû à l'effet de la force ionique et à une possible modification de la surface des adsorbants. L'effet de la force ionique s'explique comme suit; plus la concentration en sel est petite dans le milieu, plus les interactions électrostatiques entre les ions

et les sites actifs des biosorbants sont moins fortes (due à la répulsion électrostatique entre les sites négatifs des adsorbants et les molécules d'O II chargés négativement), réduisant ainsi l'adsorption du colorant [234, 235]. Au fur et à mesure que la concentration en sel augmente, les ions augmentent aussi dans le milieu entraînant une attraction électrostatique entre les ions et les sites actifs des adsorbants permettant une meilleure adsorption du colorant O II. Car, la surface des adsorbants peut subir des modifications en présence des sels. Ces derniers peuvent se fixer à la surface des adsorbants modifiant ainsi leur structure tout en facilitant l'accès aux sites d'adsorption. Donc, plus il y a de sel en solution, plus l'adsorption de O II est favorable d'où l'augmentation de la quantité adsorbée observée.

III.12.2.6 Etude des isothermes d'adsorption du BM et O II sur B3 et CAB

Les modèles d'isothermes aident à comprendre le phénomène des interactions entre adsorbant et adsorbant [194]. Dans cette partie, l'étude mathématique des isothermes d'adsorption a été réalisée dans le but d'élucider le phénomène d'adsorption mis en jeu en utilisant quatre modèles d'isothermes non-linéaires à savoir Langmuir, Freundlich, D-K-R et Sips pour l'adsorption du MB et O II sur CAB et B3. Les données expérimentales d'adsorption ont été analysées en utilisant la modélisation non linéaire. Les tracés et les constantes de ces modèles d'isothermes sont respectivement représentés à la Figure 53.

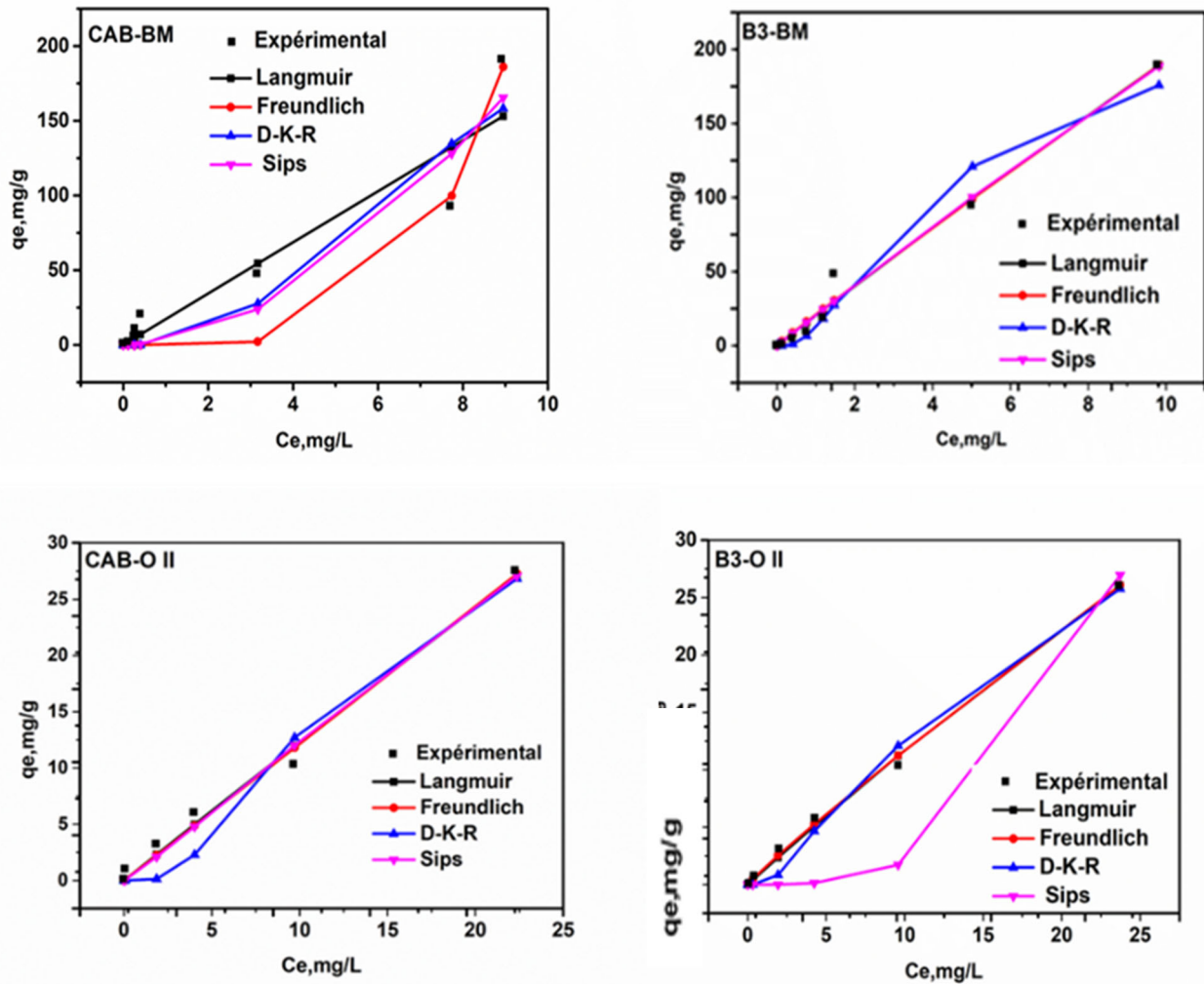


Figure 53: Ajustements non linéaires des modèles de Langmuir, Freundlich, D-K-R et Sips

Les paramètres cinétiques et les coefficients de détermination (R^2 , RMSE et χ^2) sont donnés dans les Tableaux XXXI et XXXII.

D'après le Tableau XXXI, pour le cas de l'adsorption du BM sur B3 et CAB, l'isotherme de Langmuir admet que l'adsorption se fait sur monocouche avec des interactions fortes entre adsorbant et adsorbé. Cette isotherme est donc adéquate pour décrire l'adsorption du BM sur CAB au vu de sa valeur de R^2 proche de l'unité (0,983). La valeur de son coefficient de séparation montre que l'adsorption est favorable. Les faibles valeurs de la constante K_L indiquent qu'une faible affinité existe entre les molécules de BM et la surface de CAB et B3. L'isotherme de Freundlich, au vu de sa valeur de $1/n$ comprise entre 0 et 1, indique que la surface des adsorbants est hétérogène. Les valeurs élevées de sa constante K_F montrent que l'adsorption peut se faire sur multicouche à des concentrations élevées. La valeur de l'énergie E de l'isotherme de D-K-R inférieure à 40 kJ/mol nous renseigne sur le fait que nous sommes en présence d'une physisorption. Les résultats obtenus de ce Tableau montrent également que le modèle de Sips

est adéquat pour décrire le mécanisme d'adsorption du BM sur B3 au vu de sa valeur élevée de R^2 et de ses faibles valeurs de RMSE et de χ^2 . La valeur de la constante de Freundlich supérieure à 1 indique une interaction faible et une adsorption limitée du bleu de méthylène sur B3. La valeur de l'énergie inférieure à 40 KJ/mol montre que, nous sommes en présence d'une physisorption confirmée par les faibles interactions entre adsorbants et adsorbats montré par l'isotherme de Freundlich. Il découle de ce qui précède que les modèles d'isothermes de Langmuir et de Sips conviennent le mieux pour décrire l'adsorption de CAB et B3 sur BM au vu des valeurs de R^2 élevés et de ses faibles valeurs de RMSE et χ^2 .

Tableau XXXI: Paramètres et coefficients d'ajustement des isothermes d'adsorption du BM sur le CAB et B3.

	Unité	B3-BM	CAB-BM
Langmuir			
q_m	(mg/g)	3227,105	17854,13
K_L	(L·mg ⁻¹)	0,006	0,0009
R_L	/	0,840	0,971
R^2	/	0,985	0,983
RMSE	/	8,701	23,465
χ^2	/	0,692	51,317
Freundlich			
K_F	(L·g ⁻¹)	21,018	0,015
1/n	/	0,962	4,281
R^2	/	0,985	0,916
RMSE	/	8,659	20,724
χ^2	/	18,833	3752518,85
D-K-R			
q_s	(mg·g ⁻¹)	269,884	473,425
K_{ad}	(mol ² ,J ⁻²)	0,001	0,004
E	(KJ,mol ⁻¹)	16,742	10,944
R^2	/	0,953	0,869
RMSE	/	16,413	27,343
χ^2	/	65,914	27664213,2
Sips			
q_{Ms}	(mg·g ⁻¹)	2417,462	1383,468
K_s	(L·g ⁻¹)	0,008	0,0018
ns	/	1,001	1,970
R^2	/	0,990	0,936
RMSE	/	9,540	24,254
χ^2	/	18,333	1514,591

D'après le Tableau XXXII, pour le cas de l'adsorption d'O II sur B3 et CAB, le modèle de Freundlich au vu de ses valeurs de R^2 proche de l'unité (0,997) est adéquat pour décrire l'adsorption d'O II sur B3. Les valeurs de la constante 1/n compris entre 0 et 1 indique que la

surface de chacun des adsorbants est hétérogène et que l'adsorption est favorable. Le modèle de Langmuir au vu de ses valeurs de K_F indique une faible affinité et une faible liaison entre les molécules d'O II et la surface de B3 et CAB. Les valeurs du coefficient de séparation de Langmuir compris entre 0 et 1 montre que le processus d'adsorption est favorable sur ces deux adsorbants. La valeur de l'énergie E de D-K-R inférieure à 40 KJ/mol montre que pour B3 et CAB, le processus d'adsorption est dominé par l'adsorption physique. Les faibles valeurs de la constante K_{ad} nous renseigne sur le fait que l'affinité des molécules d'O II pour la surface des adsorbants est faible. L'isotherme de Sips suggère que l'adsorption d'O II sur B3 se déroule sur des surfaces hétérogènes au vu de sa valeur de n_s différent de l'unité ; ce qui soutient la validité de l'isotherme de Freundlich. Le modèle de Sips est par ailleurs le modèle adéquat pour décrire le mécanisme d'adsorption d'O II sur CAB au vu de sa valeur élevée de R^2 . La constante $1/n$ de Freundlich de CAB supérieure à 1 indique que la surface de CAB est homogène vis-à-vis du colorant O II.

Tableau XXXII: Paramètres et coefficients d'ajustement des isothermes d'adsorption de O II sur le CAB et B3.

	Unité	B3-O II	CAB-O II
Langmuir			
q_m	(mg/g)	243,447	814,070
K_L	(L·mg ⁻¹)	0,005	0,001
R_L	/	0,868	0,955
R^2	/	0,996	0,989
RMSE	/	0,657	1,174
χ^2	/	0,521	7,659
Freundlich			
K_F	(L·g ⁻¹)	1,373	1,204
1/n	/	0,929	1,003
R^2	/	0,997	0,990
RMSE	/	0,559	1,138
χ^2	/	0,275	8,152
D-K-R			
q_s	(mg·g ⁻¹)	43,380	48,984
K_{ad}	(mol ² ,J ⁻²)	0,005	0,005
E	(KJ,mol ⁻¹)	9,424	9,484
R^2	/	0,976	0,933
RMSE	/	1,790	3,166
χ^2	/	3674,963	8,244E+13
Sips			
q_{Ms}	(mg·g ⁻¹)	188,765	173,708
K_s	(L·g ⁻¹)	6,69E-06	6,22E-03
ns	/	3,196	1,090
R^2		0,803	0,991
RMSE		6,262	1,478
χ^2		12815,349	11,939

III.12.2.7 Etude cinétique de l'adsorption du BM et O II sur CAB et B3

Afin de déterminer le mécanisme qui gouverne l'adsorption du MB et O II sur CAB et B3, quatre modèles cinétiques non-linéaires à savoir: Pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich, et diffusion intra particulaire ont été étudiés pour décrire les mécanismes

d'adsorption. Les tracés des courbes et des données de cinétiques obtenues sont présentés par les Figures 54 et 55 puis dans les Tableaux XXXI et XXXII respectivement.

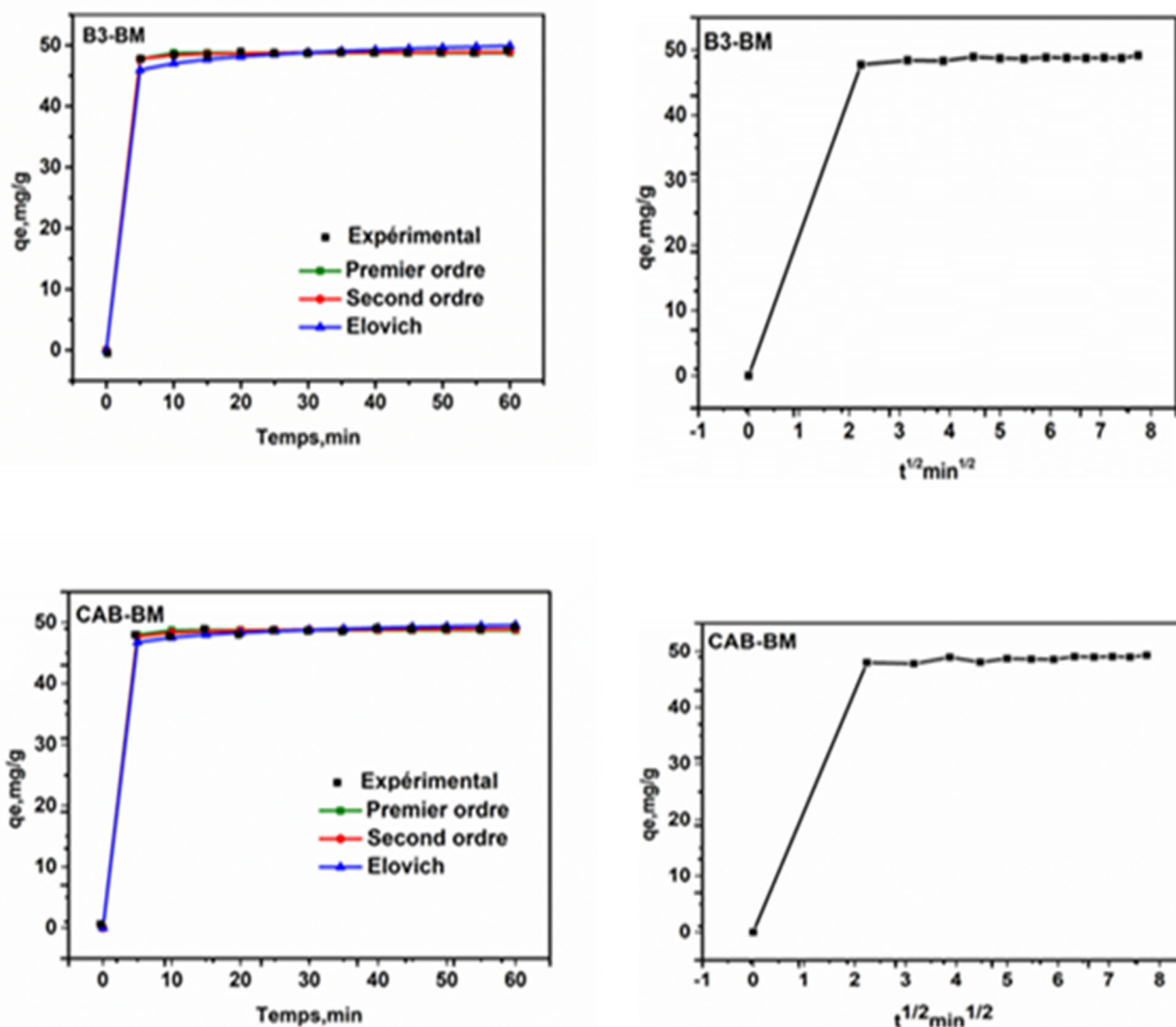


Figure 54: Ajustements non linéaires des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, d'Elovich et de diffusion Intraparticulaire

Tableau XXXIII : Paramètres et coefficients d'ajustement des modèles cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène.

	Unité	B3-BM	CAB-BM
Pseudo-premier-ordre			
qe(exp)	(mg/g)	48,733	48,717
qe(cal)	(mg/g)	48,753	48,730
k ₁	(min ⁻¹)	0,775	0,829
R ²	/	0,999	0,999
RMSE	/	0,215	0,429
χ ²	/	0,010	0,041
Pseudo-second-ordre			
qe(exp)	(mg/g)	48,733	48,717
qe(cal)	(mg/g)	40,993	49,009
K ₂	(mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	0,156	0,148
R ²	/	0,999	0,999
RMSE	/	0,151	0,336
χ ²	/	0,005	0,025
Elovich model			
α	(mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	9,80E+11	2,07E+17
β	(g·min ⁻¹)	0,626	0,884
R ²	/	0,995	0,998
RMSE	/	0,917	0,540
χ ²	/	0,194	0,067
diffusion Intraparticulaire			
k _{id}	(mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	4,108	4,142
c ₁	(mg·g ⁻¹)	24,255	24,083
R ²	/	0,470	0,477

L'analyse des données du Tableau XXXIII montre que le modèle-pseudo-premier ordre et pseudo-second-ordre au vu de leurs valeurs de R² proche de l'unité et de leur faible valeur de RMSE et de χ² sont tous deux adéquats pour décrire la cinétique d'adsorption du BM sur CAB et B3. De plus, la valeur de q_e calculé du modèle-pseudo-premier ordre est plus proche de la valeur expérimentale. Ces observations nous permettent de dire que nous sommes en présence

d'une compétition entre physisorption et chimisorption. La constante d'adsorption (α) supérieure à la constante de désorption (β) suggère qu'il pourrait y avoir établissement de quelques liaisons chimique au cours du processus d'adsorption. La valeur élevée de la constante K_i du modèle de diffusion intraparticulaire montre que le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion à l'intérieur des pores des adsorbants. Les grandes valeurs de l'épaisseur (c) indiquent une forte diffusion des molécules de BM à l'intérieur de CAB et B3 ce qui favorise la formation des interactions adsorbant-adsorbat.

Pour le cas du colorant orange II, le modèle pseudo-second ordre traduit l'existence des interactions fortes entre la surface des matériaux et l'adsorbat tandis que celui du pseudo-premier ordre traduit l'existence des interactions électrostatiques faibles. Nous faisons également face à une compétition entre physisorption et chimisorption [236]. La valeur élevée du K_i du modèle de diffusion intraparticulaire montre que le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion (à l'intérieur des pores des matériaux). La valeur de l'épaisseur (c) implique que la diffusion d'O II sur nos adsorbants n'est pas l'étape limitante et qu'elle s'effectue lentement.

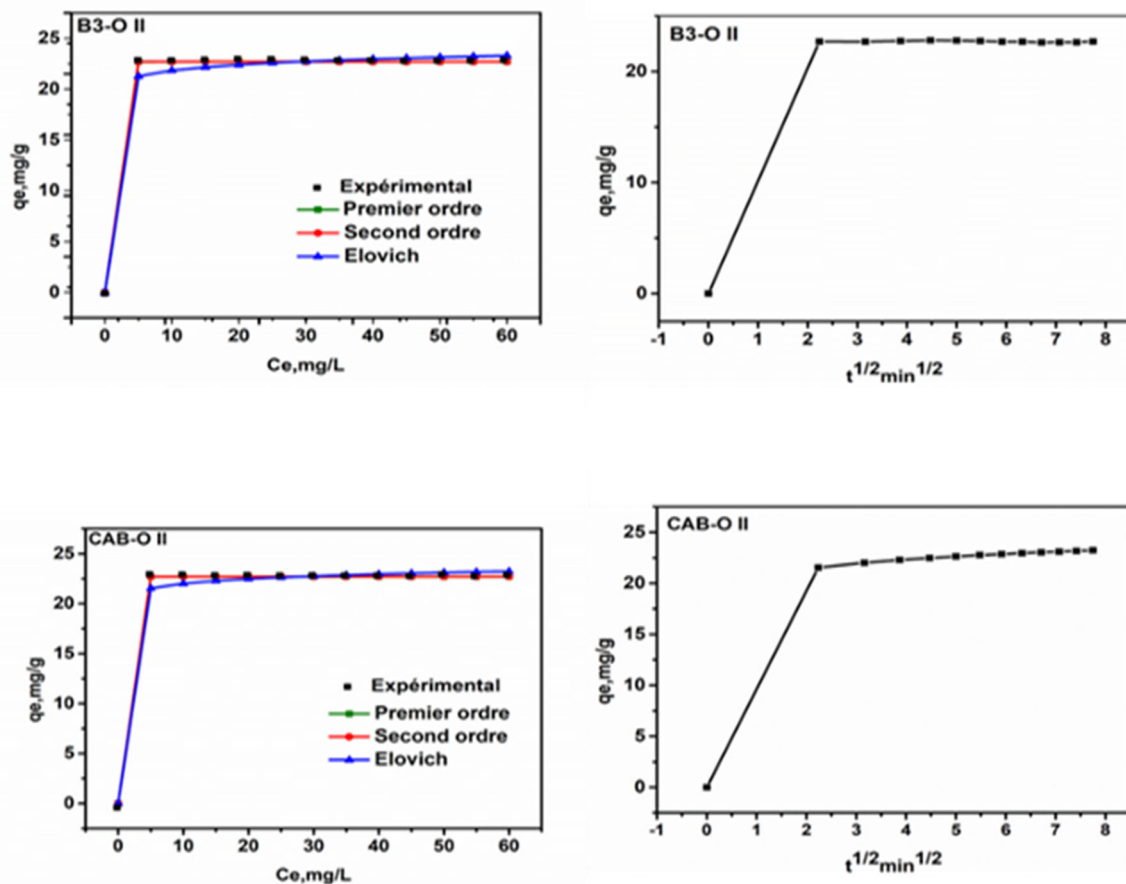


Figure 55: Ajustement non linéaire des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo- second ordre, d'Elovich et de diffusion Intra particulaire

Tableau XXXIV : Paramètres et coefficients d'ajustement des modèles cinétiques d'adsorption de l'orange II.

	Unité	B3-O II	CAB-O II
Pseudo-premier-ordre			
qe(exp)	(mg/g)	22,673	22,785
qe(cal)	(mg/g)	22,693	22,708
k ₁	(min ⁻¹)	1,709	2,592
R ²	/	0,999	0,999
RMSE	/	0,061	0,064
χ ²	/	0,001	0,002
Pseudo-second-ordre			
qe(exp)	(mg/g)	22,673	22,785
qe(cal)	(mg/g)	22,693	22,711
K ₂	(mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	17,029	28,162
R ²	/	0,999	0,999
RMSE	/	0,062	0,065
χ ²	/	0,001	0,002
Elovich model			
α	(mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹)	3,91E+10	7,10E+12
β	(g·min ⁻¹)	1,232	1,466
R ²	/	0,990	0,992
RMSE	/	0,642	0,553
χ ²	/	0,206	0,1527
Diffusion Intraparticulaire			
k _{id}	(mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	1,864	2,030
c ₁	(mg·g ⁻¹)	11,57	10,70
R ²	/	0,445	0,526

III.13 Caractérisation des adsorbants après adsorption du BM et O II par IRTF

Afin de pouvoir confirmer le mécanisme mis en jeu, et pour mettre fin au débat entre chimisorption et physisorption, les analyses infrarouges à transformée de fourrier (IRTF) avant et après adsorption ont été effectuées Figure 56. Il résulte que, que les intensités des groupes

fonctionnels identiques se sont révélées très proches les uns des autres. Ainsi, on pourrait dire que le processus d'adsorption impliqué est dominé par la physisorption.

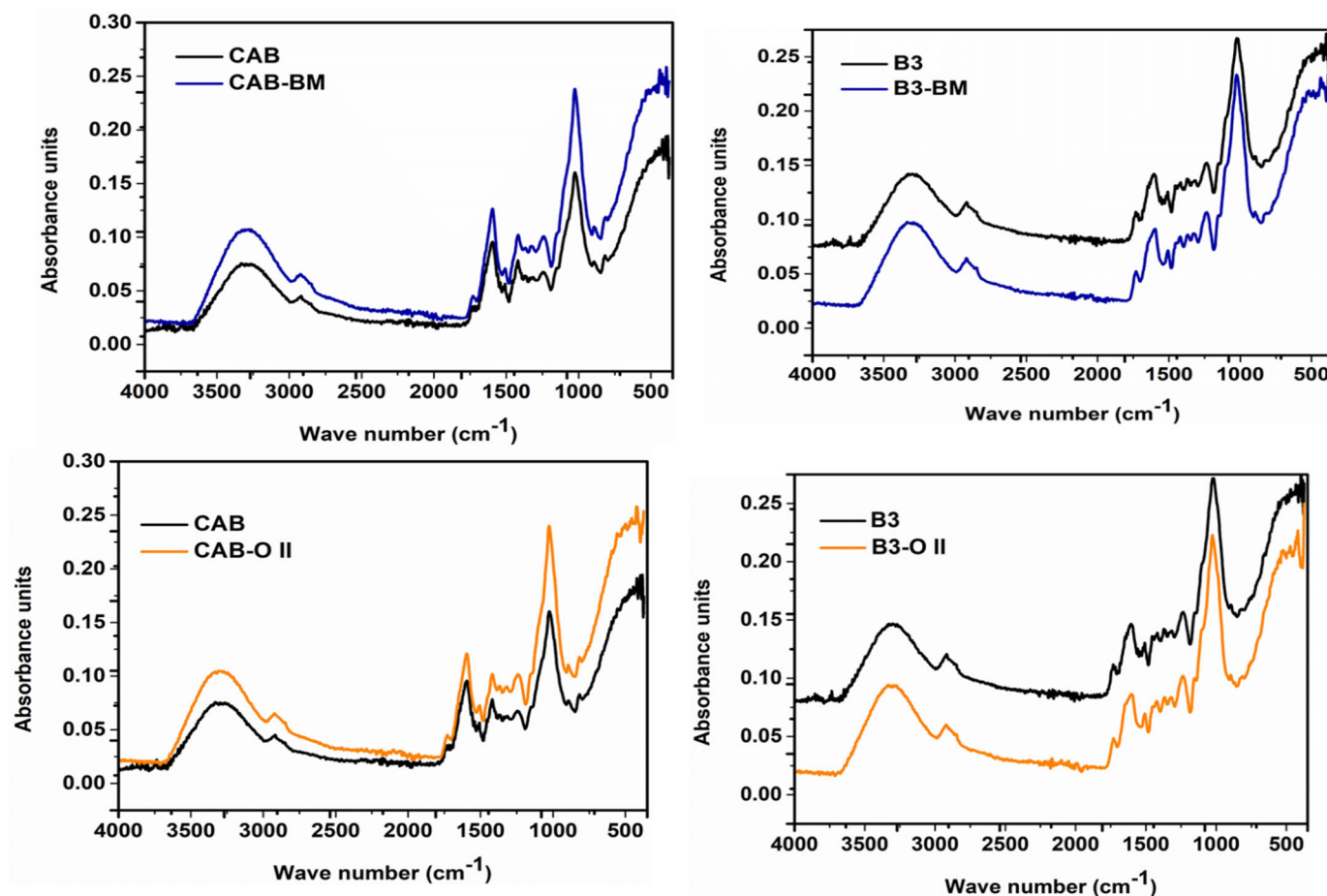


Figure 56 : Spectres d'absorption IR des différents matériaux avant et après adsorption

III.14 Etude de la régénération de CAB chargé de BM et O II

Pour des applications pratiques et pour conserver une valeur économique significative, la récupération et la régénération des adsorbants sont très importantes. Dans ce travail, les études de régénération ont été menées par les procédés d'adsorption/désorption qui ont été répétés plusieurs fois dans le but d'évaluer le potentiel de réutilisation du biocomposite CAB. Les essais d'adsorption ont été effectuée en tenant compte du pH maximal de chaque colorant. Les processus de désorption quant à eux, ont été réalisés en présence d'une solution de NaOH (0,05M) dans laquelle on y a introduit le biocomposite CAB chargé de polluant et le tout est agité a un temps de 15 min et 20 min pour O II et BM respectivement; temps supérieur au temps d'équilibre. Après l'étape de désorption qui permet la libération de la surface des adsorbants et permet une réutilisabilité de celui-ci [237], CAB retrouve sa forme initiale après lavage à l'eau désionisée puis séché. Cette expérience est menée successivement pendant 5 cycles et les

données obtenues sont regroupées dans le Tableau A.XIV de l'annexe; et la représentation graphique est donné à la Figure 57.

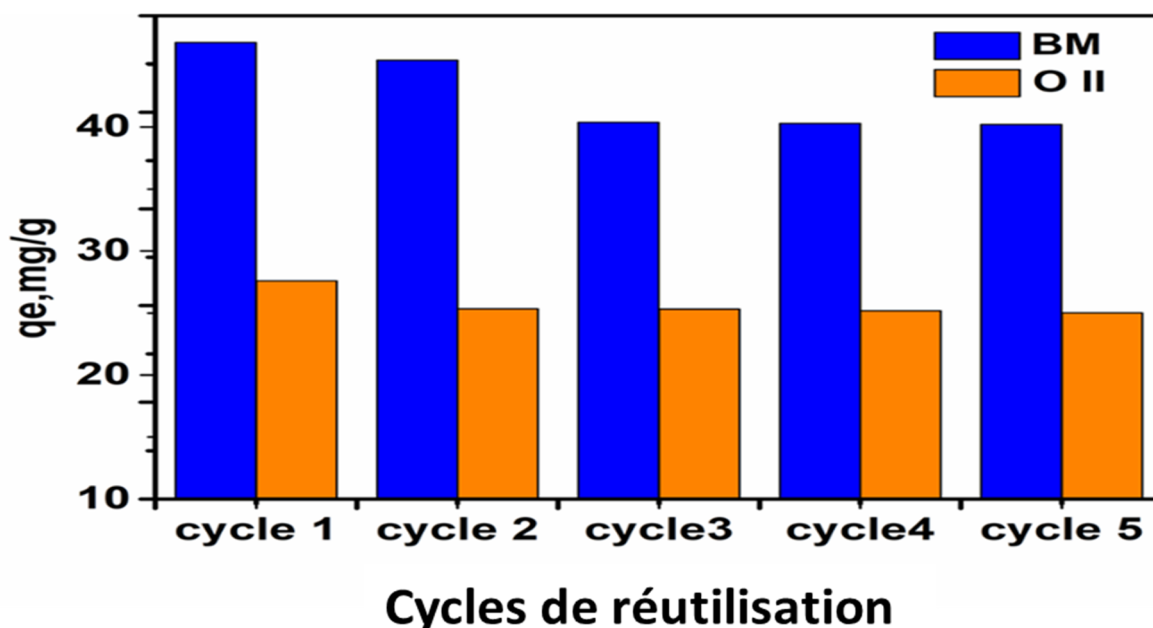


Figure 57: Stabilité et réutilisation du composite CAB

La Figure 64 montre que, au cours des trois premiers cycles, la quantité adsorbée des molécules de colorants par CAB diminuent de 46,83 mg/g à 40,20 mg/g et de 27,60 mg/g à 25,31 mg/g pour BM et O II respectivement. Ceci peut s'expliquer par la formation des liaisons chimiques entre les molécules de colorants et les sites actifs de CAB réduisant la disponibilité des sites d'adsorption et par conséquent diminuent la quantité adsorbée. Cette diminution de la quantité adsorbée peut encore s'expliquer par le fait que, le NaOH se dissocie et en présence des ions OH^- et des molécules d'O II. Les sites cationiques du biocomposite sont concurrencés et les ions OH^- étant les plus petits, ils auront tendance à se lier plus facilement à ces sites empêchant donc l'adsorption d'O II. De même, en présence des ions Na^+ en solution et des cations de BM, il y a compétition entre ces deux derniers sur les sites carboxylates à la surface du biocomposite et diminution de la quantité adsorbée. On remarque également à partir du troisième cycle de régénération une constante de la quantité adsorbée. Ceci pourrait être due au fait que, le composite CAB développe une stabilité après deux cycles d'adsorption, favorisant sa réutilisation au-delà de trois cycles pour l'adsorption du bleu de méthylène et de l'orange II.

III.15 Comparaison de la rétention du BM et O II par nos adsorbants avec les autres adsorbants de la littérature

La capacité d'adsorption de nos matériaux vis-à-vis du BM et O II a été comparée avec celles des autres adsorbants rapportés dans la littérature ; ces valeurs des capacités d'adsorption sont présentées dans le Tableau XXXV.

Tableau XXXV : Comparaison de la capacité d'adsorption de B3 et CAB avec divers supports pour la rétention du BM et O II.

Adsorbants	qe, mg/g (BM)	qe, mg/g (O II)	Référence
Zéolithe naturelle)	/	8,13	[214]
Pierre ponce	/	0,29	[215]
Graines de nem	9,50	/	[216]
Argiles naturelles	19,19	/	[217]
B3	48 ,75	22,37	Ce travail
CAB	48 ,72	22,78	Ce travail

Les adsorbants B3 et CAB présentent une capacité d'adsorption du BM et O II élevée en comparaison à celle d'autres supports. Par conséquent, compte tenu de leur faible coût et de leur efficacité, ces adsorbants peuvent être utilisés comme matériau adsorbant pour réduire la concentration des colorants dans les eaux usées.

Conclusion partielle

A l'issue de l'étude de l'adsorption du BM et O II sur CAB et B3, il est essentiel de noter que, CAB a une capacité d'adsorption légèrement supérieure à B3. Après l'ajout des sels en solution, on observe une très grande capacité d'adsorption de CAB par rapport à B3 ; ceci est dû au fait que l'ajout du sodium alginate a permis de fixer de nouvelles fonctions à la surface de B3 telle que les fonctions carboxylates ce qui améliore l'adsorption tout en renforçant les propriétés de B3 en le rendant plus stable mécaniquement (c'est à dire plus résistant à la dégradation) et en facilitant sa récupération en solution. Le maximum d'adsorption a été obtenu à pH 1 et à un temps d'équilibre de 10 min pour O II et a pH 6 avec un temps d'équilibre de 25min pour BM. A l'issue des études cinétiques, les mécanismes d'adsorption ont été dominés par la physisorption. Comparé à d'autres adsorbants naturels sans traitement, nos adsorbants présentent une capacité d'adsorption élevée. Les études d'adsorption/désorption nous ont permis de conclure que le biocomposite CAB peut être utilisé pour plus de 3 cycles d'adsorption.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était de synthétiser des bioadsorbants à partir de déchets végétaux, pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. La première étape consistait à élaborer des biosorbants de différentes tailles (B1, B2 et B3) à partir des coques de baobab, puis à préparer un charbon actif par activation chimique en utilisant la méthode des plans d'expériences. Le but étant d'avoir un biosorbant présentant des performances d'adsorption améliorées par rapport au charbon actif. Le second défi était de synthétiser un biomatériau composite biosorbant-sodium alginate en utilisant la méthode par extrusion. À notre connaissance, cette approche n'a pas encore été explorée pour l'adsorption de l'orange II et du bleu de méthylène en solution aqueuse. La première étape de ce travail a donc consisté à réaliser une étude comparative de l'adsorption du phénobarbital en utilisant les biosorbants et le charbon actif élaborés. Cette étape a permis de sélectionner le biosorbant B3, qui a montré une performance d'adsorption supérieure. Par la suite, afin d'améliorer l'efficacité de B3, celui-ci a été dopé avec du sodium alginate pour la synthèse d'un biocomposite (CAB). Ce matériaux bio-sourcé présente un triple intérêt pour le biosorbant : l'amélioration des performances d'adsorption, la facilité de récupération en solution et le renforcement de la durabilité du biosorbant car, l'encapsulation de la poudre de biosorbant dans la matrice polymère alginate contribue à une meilleure stabilité du matériau, à une durée de vie prolongée, favorisant ainsi sa réutilisation. Tous ces matériaux préparés ont été caractérisés par diverses méthodes et les résultats de cette étude ont mis en lumière les points suivants :

- Les caractérisations des biosorbants et du charbon actif par ATG, DRX et, MEB ont montré une vitesse de perte de masse rapide, une coexistence de phase amorphe et cristalline et la porosité significative sur les biosorbants, qui atteint un niveau de développement supérieur dans le charbon actif ;
- Les analyses par IRTF et EDX ont montré la présence de plusieurs bandes d'adsorption sur les biosorbants qui n'étaient pas présentes sur le charbon actif notamment $-C=O$, ce qui améliore les performances des biosorbants. De plus, les biosorbants sont riches en oxygène et par conséquent, possèdent plusieurs groupes fonctionnels contenant de l'oxygène à leur surface comme montré par l'IRTF. De telles fonctionnalités sont des sites actifs pour des réactions chimiques ;
- La préparation du charbon actif par activation chimique avec l'acide phosphorique en utilisant la méthode des plans d'expériences (le plan composite centré) nous a permis

d'obtenir des conditions optimales de préparation d'un charbon actif de qualité (Température : 332 °C, Temps : 1 h 37 min, Ratio : 1.1) ;

- Les analyses DRX, IRTF et TG du composite CAB ont montré qu'il y a eu une bonne incorporation du biosorbant au sein du polymère sodium alginate, que le composite résultant présente une synergie des propriétés du biosorbant et celui du sodium alginate. Et enfin que, ce matériau possède une bonne capacité de rétention d'eau, facilitant ainsi la diffusion des polluants;
- L'étude de l'adsorption du phénobarbital en solution aqueuse a montré que B1, B2 et B3 ont une capacité de rétention du phénobarbital supérieure au charbon actif malgré sa porosité plus développée. Ces résultats suggèrent que les biosorbants constituent donc une alternative prometteuse et économiquement viable pour le traitement des eaux usées ;
- L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène et de l'orange II sur le composite a révélé qu'il a une bonne capacité d'adsorption. Cette performance peut être attribuée à la synergie entre les propriétés du biosorbant et celui du polymère qui le constitue favorisant ainsi une diversité des sites d'adsorption. De plus, le composite a démontré une sélectivité marquée pour le colorant cationique, ce qui est en accord avec les groupes anioniques présents à sa surface. Néanmoins, la capacité d'adsorption significative observée pour les colorants anioniques suggère la présence des échanges ioniques lors du mécanisme d'adsorption. Ces résultats ouvrent des utilisations intéressantes pour le composite CAB comme adsorbant multifonctionnel pour le traitement des eaux usées ;
- L'étude de la force ionique nous a montré que, la force ionique exerce une influence significative sur les mécanismes d'adsorption, suggérant la compétition entre les ions en solution et les molécules de polluant pour les sites actifs de l'adsorbant. Cette compétition est accentuée par la charge et la nature des espèces ioniques présentes, ainsi que par les propriétés physicochimiques des adsorbants.
- L'étude de la réutilisation du composite CAB montre que les performances d'adsorption de CAB diminuent pendant les deux premiers cycles, puis pour les trois cycles suivants, garde une certaine constante de la quantité adsorbée. Cela indique la stabilité du biocomposite CAB et une possibilité de réutilisation au-delà de trois cycles.

Au terme de notre étude, il est pertinent de constater que la surface spécifique n'est pas le seul paramètre déterminant lors de l'adsorption, la chimie de surface (présence des groupes fonctionnels à la surface des adsorbants) joue un rôle primordial. Nous pouvons ainsi dire que, nous avons obtenues des résultats encourageants, car les matériaux élaborés ce sont révélés être des solutions innovantes pour relever les défis environnementaux en raison de leurs capacités d'adsorption élevées, de leur faible coût et de leur respect de l'environnement.

Ces résultats soulèvent de nouvelles perspectives de recherche à savoir :

- Etendre l'application de ces biomatériaux au traitement des effluents réelles ;
- Fonctionnaliser et réticuler les adsorbants afin d'améliorer leur capacité d'adsorption et effectuer des analyses XPS pour mieux connaître l'environnement chimique des différents matériaux préparés ;
- Effectuer des expériences d'adsorption en mode continue (colonne) afin de simuler les mécanismes industriels de traitement de l'eau.

REFERENCES

- [1] Nguimalet R., Mahe G., Laraque A., Orange D., Yakoubou M., (2016). "Note sur le changement climatique et gestion des ressources en eau en Afrique: repenser l'usage et l'amélioration des services éco-systémiques de l'eau". *Geographie et Ecologie Tropicales*, 40(4), 317-326.
- [2] Errais E., (2011). "Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques". *Thèse de Doctorat*, Université de Strasbourg, France, 210 p.
- [3] Natarajan R., Saikia K., Ponnusamy K., Rathankumar K., Rajendran S., Venkataraman S., Vaidyanathan K., (2022). "Understanding the factors affecting adsorption of pharmaceuticals on different adsorbents". *Chemosphere*, 287, 131958.
- [4] Velayati S., Saadati F., Shayani-Jam H., Shekari A., Valipour R., Yaftian R., (2022). "Fabrication and evaluation of a molecularly imprinted polymer electrochemical nanosensor for the sensitive monitoring of phenobarbital in biological samples". *Microchemical Journal*, 174, 107063.
- [5] Cao H., Lin X., Zhan H., Zhang, H., Lin J., (2013). "Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of phenobarbital in TiO₂ aqueous solution". *Chemosphere*, 90(4), 1514-1519.
- [6] Peschka M., Eubeler P., Knepper P., (2006). "Occurrence and fate of barbiturates in the aquatic environment". *Environmental Science & Technology*, 40(23), 7200-7206.
- [7] Hai I., Yamamoto K., Fukushi K. (2007). "Hybrid treatment systems for dye wastewater". *Critical reviews in environmental science and technology*, 37(4), 315-377.
- [8] Khemaissia S., Benturki A., Bendjeriou F., Benyounes H., Berrached A. (2017). "Traitement des effluents uranifères par procédé d'adsorption sur le matériau zéolithe KLTL: Etude cinétique, thermodynamique et isotherme d'adsorption". *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 3(1).
- [9] Mahjoub O., Gomez E., Bahri A. (2008). "Les polluants organiques dans les eaux usées traitées et les sols-Résultats préliminaires d'un cas d'étude dans la région de Oued Souhil (Nabeul)". *Les Annales de l'INRGREF*, 11, 489-599.
- [10] Gillard N., Detry B., Robert C., Nonet S., Samou Y., Moise E., Bauwens F., Delahaut P., (2014). "Detection of pharmaceutical products in untreated hospital wastewater", *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, 6 459-467.
- [11] Singh S., Kumar V., Anil G., Kapoor D., Khasnabis S., Shekar S., Ramamurthy C., (2021). "Adsorption and detoxification of pharmaceutical compounds from wastewater using

nanomaterials: A review on mechanism, kinetics, valorization and circular economy". *Journal of Environmental Management*, 300, 113569.

[12] Siara S., Elvis C., Harishkumar R., Chellam V., (2022). "ZnAl₂O₄ supported on lychee-biochar applied to ibuprofen photodegradation". *Materials Research Bulletin*, 145, 111530.

[13] Harrak L., Elazhar F., Belhamidi S., Elazhar M., Touir J., Elmidaoui A., (2015). "Comparaison des performances des deux procédés membranaires: La Nanofiltration et de l'Osmose inverse dans le Dessalement des eaux saumâtres (Performances comparison of two membranes processes: Nanofiltration and Reverse Osmosis in brackish water Desalination)". *Journal of Materials and Environmental Science*, 6, 383-390.

[14] Nidheesh V., Scaria J., Babu S., Kumar S., (2021). "An overview on combined electrocoagulation-degradation processes for the effective treatment of water and wastewater". *Chemosphere*, 263, 127907.

[15] Pauletto S., Bandosz J., (2022). "Activated carbon versus metal-organic frameworks: A review of their PFAS adsorption performance". *Journal of Hazardous Materials*, 425, 127810.

[16] Rachel Y., Abdelaziz B., Nsami J., Daouda K., Abdelrani Y., Mehdi L., Joseph M., (2018). "Antibacterial properties of AgNO₃-activated carbon composite on Escherichia coli: inhibition action". *International Journal of Advanced Chemistry*, 6(1), 46.

[17] Subedi N., Lähde A., Abu-Danso E., Iqbal J., Bhatnagar A., (2019). "A comparative study of magnetic chitosan (Chi@ Fe₃O₄) and graphene oxide modified magnetic chitosan (Chi@ Fe₃O₄GO) nanocomposites for efficient removal of Cr (VI) from water". *International journal of biological macromolecules*, 137, 948 - 959.

[18] Crops and Livestock Products. Available online: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL> (accessed on 19 March 2024).

[19] Zahra'u B., Mohammed S., Ghazali M., Karim R., (2014). "Baobab tree (*Adansonia digitata* L) parts: nutrition, applications in food and uses in ethno-medicine". *Annals of Nutritional Disorders & Therapy*, 1(3), 1011.

[20] Kabbashi A., Mirghani S., Babiker S., Matar M., Marikkar N., (2017). "Evaluation of antioxidant capacity and physicochemical properties of Sudanese Baobab (*Adansonia digitata*) seed-oil". *International Food Research Journal*, 24, 441- 445.

- [21] Zhang M., Wang W., Lv Z., Wang S., (2023). "Effects of particle size on the adsorption behavior and antifouling performance of magnetic resins". *Environmental Science and Pollution Research*, 30(5), 11926-11935.
- [22] Zhao X., Wu W., Pan D., Wu H., (2022). "Study on the behaviors and mechanism of Ni (II) adsorption at the hydroxyapatite-water interface: Effect of particle size". *Adsorption Science & Technology*, 2022, 3838766.
- [23] Tafla A., (2007). "Eléments finis mixtes-hybrides naturels sans facteurs correctifs du cisaillement pour les plaques et les coques composites multicouches". *Thèse de Doctorat, Université de Reims, France*, 140 p.
- [24] Tchoungsi K., Mougoue B., Tagne T., Touoyem M., Bonganjum S., (2020). "Approvisionnement en eau et risques sanitaires dans le bassin versant amont de l'Abiergué à Yaoundé (Cameroun)". *European Scientific Journal*, 16(8), 102-123.
- [25] Linda B., Yemmafouo A., Charly G., (2020). "Problématique de l'approvisionnement en eau potable dans la «mangroville» au sud de Douala, Cameroun". *European Scientific Journal*, 16(2), 11-29.
- [26] Youssif A., Hassan T., (2018). "Synthesis and characteristic of carboxymethyl cellulose from baobab (*Adansonia Digitata L.*) Fruit Shells". *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 5(12), 1-10.
- [27] Gebauer J., Adam O., Sanchez C., (2016). "L'éléphant de bois d'Afrique : le baobab (*Adansonia digitata L.*) au Soudan et au Kenya". *Genetic Resources and Crop Evolution* 63, 377-399.
- [28] Luo Y., Guo W., Ngo H., Nghiem D., Hai I., Zhang J., Liang S., Wang C., (2014). "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment", *Science of the Total Environment* 473 619–641.
- [29] Riahi K., St-Hilaire A., (2023). "Revue des modèles appliqués dans la modélisation de l'effet des sources de pollution ponctuelles sur la qualité de l'eau". *INRS – Centre Eau Terre Environnement, Rapport de Recherche R 2151*, 40 p.
- [30] Guessoum H., Benbrahim F., Halilat, T., Laouar F., Bensalama M., Darem S., (2014). "Pollution biologique des eaux phréatiques de la région de Ghardaia (Cas de Sebseb)". *Journal of Advanced Research and Science and Technology*, 3, 35-43.

- [31] Adjagodo A., Agassounon M., Kelomè C., Vissin W., Agbossou E., (2017). "Pollution physique et bactériologique de l'eau du fleuve dans la basse vallée de l'Ouémé pendant les périodes de basses et hautes eaux au Bénin". *European Scientific Journal*, 13(33), 167-186.
- [32] Derradji F., Bousnoubra H., Kherici N., Romeo M., Caruba R., (2007). "Impact de la pollution organique sur la qualité des eaux superficielles dans le Nord-Est algérien". *Revue Sécheresse*, 18(1), 23-27.
- [33] Hamdi A., (2005). "Identification de sources de pollution dans les eaux de surface". *Thèse de Doctorat Université de Compiègne, France*, 142 p.
- [34] Yasser J., (2021). "Contribution à l'étude de la qualité et de la vulnérabilité à la pollution des eaux des nappes phréatiques de la plaine du Tadla, Maroc". *Thèse de Doctorat Université Sultan Moulay Slimane, Maroc*, 169 p.
- [35] Carles C., Jannoyer M., Mottes C. (2013). "Mise en place d'un dispositif de suivi de la pollution des eaux de surface par les pratiques en horticulture, à l'exutoire d'un petit bassin versant". *Cirad-Office de l'eau, Martinique, Rapport de Recherche* 54 p.
- [36] Kristanti A., Hadibarata T., Syafrudin M., (2022). "Microbiological Contaminants in Drinking Water: Current Status and Challenges". *Water Air Soil Pollut* **233**, 299 <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05698-3>.
- [37] Srivastava M., Srivastava A., Yadav A. Rawat V., (2019). "Source and control of hydrocarbon pollution". *Hydrocarbon Pollution and its Effect on the Environment*, 9. DOI: 10.5772/intechopen.86487.
- [38] Abdel-Shafy I., Mansour S., (2016). "A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation". *Egyptian journal of petroleum*, 25(1), 107-123.
- [39] Mohammed S., Kapri A., Goel R., (2011). "Heavy Metal Pollution: Source, Impact, and Remedies. In: Khan, M., Zaidi, A., Goel, R., Musarrat, J. (eds) Biomanagement of Metal-Contaminated Soils". *Environmental Pollution*, 20, Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1914-9_1.
- [40] Rad M., Ray K., Barghi S., (2022). "Water pollution and agriculture pesticide". *Clean Technologies*, 4(4), 1088-1102.
- [41] Mahmood I., Imadi R., Shazadi K., Gul A., Hakeem R., (2016). "Effects of pesticides on environment". *Plant, soil and microbes: volume 1: implications in crop science*, 253-269.

- [42] Boström L., Huang C., Engström H., Larsson E., Berglund O., Jönsson Å., (2014). "A specific, highly enriching and "green" method for hollow fiber liquid phase microextraction of ionizable pharmaceuticals from fish tissue". *Analytical methods*, 6(15), 6031-6037.
- [43] Kettab A., Batana Z., (2021). "Effect on treatment schemes pharmaceutical wastewater on conventional treatment plants. In *Pharmaceutical Wastewater Treatment Technologies: Concepts and Implementation Strategies*" IWA Publishing, 221-238.
- [44] Yves L., (2020). "Water contamination by drug residues and prevention strategies". *Faculté de Pharmacie, Université Paris-Saclay, Paris, France, Actualités pharmaceutiques N°594*.
- [45] Ort C., Lawrence G., Rieckermann J., Joss, A., (2010). "Sampling for pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and illicit drugs in wastewater systems: are your conclusions valid". *Environmental Science & Technology*, 44(16), 6024-6035.
- [46] Deblonde T., Cossu-Leguille C., Hartemann P., (2011). "Polluants émergents dans les eaux usées". *Revue Internationale d'Hygiène et de Santé Environnementale*, 214(6), 442-448.
- [47] Hai I., Yamamoto K., Fukushi K., (2007). "Systèmes hybrides de traitement des eaux usées de teinture". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37(4), 315-377.
- [48] Khemaissia S., Benturki A., Bendjeriou F., Benyounes H., Berrached A., (2017). "Traitement des effluents uranifères par procédé d'adsorption sur le matériau zéolithe KLTL: Etude cinétique, thermodynamique et isotherme d'adsorption". *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 3(1), 303-316.
- [49] Remili S., Kerfouf A., (2013). "Évaluation de la qualité physico-chimique et du niveau de contamination métallique (Cd, Pb, Zn) des rejets d'eaux usées d'Oran et de Mostaganem (littoral Ouest algérien)". *Géographie Physique et Environnement*, (Vol 7), 165-182.
- [50] Mansour B., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L., Mosrati R., (2011). " Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. " *Revue des Sciences de l'Eau*, 24(3), 209-238.
- [51] Xu Y., Guo X., Zha F., Tang X., Tian,H., (2020). " Élimination photocatalytique efficace de l'orange II par un catalyseur hétérogène Mn₃O₄-FeS₂/Fe₂O₃". *Journal de Gestion de l'Environnement*, 253, 109.
- [52] Hunger K. (2005). "Toxicology and toxicological testing of colorants". *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, 35, 76.

- [53] Salhi A., Aarfane A., Tahiri S., Khamliche L., Bensitel M., Rafqah S., El Krati M., (2014). "Préparation et évaluation de l'efficacité photocatalytique du Hydroxyapatite-Titane vis-à-vis du colorant Acide Orange 7 en milieu aqueux". *Journal of Materials and Environmental Science*, 5(5), 1573-1582.
- [54] Cai C., Zhang Z., Liu J., Shan N., Zhang H., Dionysiou D., (2016). " Fenton hétérogène assisté par la lumière visible avec ZnFe₂O₄ pour la dégradation de l'Orange II dans l'eau". *Catalyse appliquée B: Environnement*, 182, 456-468.
- [55] Xu Y., Langford H., (2000). "Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 133(1-2), 67-71.
- [56] Amalric L., Guillard C., Blanc-Brude E., Pichat P., (1996). "Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties". *Water Research*, 30(5), 1137-1142.
- [57] Saw T., (2019). "Elimination du violet du bromocresol en solution aqueuse par biosorption sur une biomasse tropicale: la sciure du triplochitonscleroxyton (ayous) ". *Larhyss Journal*, 39, 59-76.
- [58] Ahmad I., Aqil F., (2008). "New strategies combating bacterial infection". *John Wiley & Sons books*.303 p.
- [59] Mahmoud K., Salleh M., Karim A., Idris A., Abidin Z., (2012). "Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies".*Chemical Engineering Journal*, 181-182, 449-457.
- [60] Bentahar Y., (2016). "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse". *Thèse de Doctorat Université Abdelmalek Essaâdi, Maroc* 171 p.
- [61] Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., (2010). "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents". *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70-80.
- [62] Hamed M., Ahmed M., Metwally S. (2014)., "Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 2370-2377.

- [63] Diop A., Faye M., Diedhiou D., Diop D., Diop M., (2022). "Valorisation des coques de graines de neem, *Azadirachta indica* A. Juss, comme bioadsorbant: Application à l'élimination d'un colorant (bleu de méthylène) ". *Afrique Science*, 20(6), 100-120.
- [64] Charbonneau A., (2013). "Toxicité sérotoninergique résultant d'une interaction médicamenteuse entre le bleu de méthylène et les inhibiteurs de la recapture de la sérotonine". *The Canadian Journal of Hospital Pharmacy*, 66(4), 241.
- [65] Khan I., Saeed K., Zekker I., Zhang B., Hendi H., Ahmad A., Ahmad S., Zada N., Ahmad H., Shah A., (2022). "Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation". *Water*, 14, 242.
- [66] Bereket G., Arog Z., Özel Z., (1997). "Removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II), and Zn (II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite". *Journal of Colloid and interface science*, 187(2), 338-343.
- [67] Mellah A., Harik D., Haouchine O., (2014). "Study of the effect of concentration on the adsorption of two drugs (phenobarbital and ibuprofen) on powdered activated carbon F400". *Journal of Materials and Environmental Science*. 5 (S2) 2413-2417
- [68] Velayati S., Saadati F., Shayani-Jam H., Shekari A., Valipour R., Yaftian R., (2021). "Fabrication and evaluation of a molecularly imprinted polymer electrochemical nanosensor for the sensitive monitoring of phenobarbital in biological samples". *Journal de microchimie*, 174, 107.
- [69] Odi R., Bib D., Wager T., Bialer M., (2020). "A perspective on the physicochemical and biopharmaceutic properties of marketed antiseizure drugs from phenobarbital to cenobamate and beyond". *Epilepsia*, 61(8), 1543-1552.
- [70] Labrune P., (2004). "La maladie de Crigler-Najjar". *Encyclopédie Orphanet*, 4 p.
- [71] (<https://www.drugs>), 20/02/2424.
- [72] (https://www.emcdda.europa.eu/index_fr), 23/02/24.
- [73] Chaouki M., (2016). " Evolution spatio-temporelle et la vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines de la région de Ouargla ". *Thèse Doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, Ouargla, Algérie*, 194p.
- [74] Rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie., (2018). "Les compléments alimentaires contenant des plantes". *Rapport du*, 12. 2018.

- [75] Howland A., (2022). "Methylene blue. In History of Modern Clinical Toxicology". *Academic Press*, 231-241.
- [76] Bernard Chocat, (2014). "Nos médicaments peuvent-ils être dangereux". *Graie, Meli-Mélo, (LGCIE – INSA Lyon, France)* ,10 p.
- [77] Ayed L., Cheriaa J., Cheref A., Bakhrouf A., (2009). "Traitement biologique des eaux usées textiles–Étude de cas: Station d'épuration des eaux usées textiles". *Cahiers de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la Santé*, 14(1), 27-37.
- [78] Kabdasli I., Gürel M., Tünay O., (2000). "Characterization and treatment of textile printing wastewaters". *Environmental Technology*, 21(10), 1147-1155.
- [79] Heibati B., Rodriguez-Couto S., Turan G., Ozgonenel O., Albadarin B., Asif M., Gupta K., (2015). "Removal of noxious dye-Acid Orange 7 from aqueous solution using natural pumice and Fe-coated pumice stone". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 124-131.
- [80] Youcef L., Achour S., (2006). "Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption. *Archives Université de Biskra, Biskra, Algérie*, 7p.
- [81] Ghamri W., (2022). "Dépollution des eaux usées contaminées par les produits pharmaceutiques par les procédés membranaires". *Thèse de Doctorat en cotutelle, Université de Rennes, France; Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediene, Bab Ezzouar, Algérie* ; 188 p.
- [82] Ouellet D., (2017). "Impact de l'utilisation d'un polymère biosourcé sur la réduction du colmatage en filtration granulaire". *Thèse de Doctorat Ecole Polytechnique Montreal, Canada*, 118p.
- [83] Couallier E., (2019). "Filtration membranaire de composés organiques en phase aqueuse". *Thèse de Doctorat, Université de Nantes, Nantes, France*, 193 p.
- [84] Van der Bruggen B., (2013). "Integrated membrane separation processes for recycling of valuable wastewater streams: Nanofiltration, membrane distillation, and membrane crystallizers revisited". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(31), 10335-10341.
- [85] Pierre le Cloirec, (2000). "Adsorption en traitement de l'air". *Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement*, G1 770-7.

- [86] Chen H., Cheng Y., Wang P., Liu M., Wang G., Wang Y., (2020). "Élimination et minéralisation très efficaces du Cr (VI) de l'eau par des nanocomposites de champignons magnétiques fonctionnalisés". *Journal de l'Université du Centre-Sud*, 27(5), 1503-1514.
- [87] Milonjić K., (2007). "Une prise en compte du calcul correct des paramètres thermodynamiques de l'adsorption". *Journal de la Société Chimique Serbe*, 72(12), 1363-1367.
- [88] Abega V., Manga H., Isaac N., Hembe E., Paul-Michel A., Kouoh S., Xavier Y., (2019). "easy and convenient synthesis oft CNT/TiO₂ nanohybrid by in-surface oxydation of Ti³⁺ ins and application in the photocatalytic degradation of organic contaminant in water" *synthetic metals*, 251, 1-14.
- [89] Reungoat J., (2007). "Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels". *Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France*, 241 p.
- [90] Zhang L., Chen L., Liu, X. Zhang W., (2015). "Élimination efficace du colorant azoïque orange II de la solution aqueuse par un adsorbant microcomposite de chitosane à base de zirconium". *Avances de la SRC*, 5(114), 93840-93849.
- [91] Aksas H., (2012). "Etude Cinétique et Thermodynamique de l'Adsorption des Métaux Lourds par l'utilisation des Adsorbants Naturels". *Thèse de Génie des Procèdes et de l'Environnement, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, Algérie*, 198 p.
- [92] Bouziane N., Zertal A., (2007). "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre". *Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine*, 172 p.
- [93] Barka N., Qourzal S., Assabbane A., Nounah A., Yhya I., (2008). "Adsorption du colorant Disperse Blue SBL par hydroxyapatite faiblement cristalline synthétisée". *Journal des Sciences de L'environnement*, 20(10), 1268-1272.
- [94] Creanga Manole C., Julcour-Lebigue C., Wilhelm M., Delmas H., (2007). "Catalytic oxidation of 4-hydroxybenzoic acid on activated carbon in batch autoclave and fixed-bed reactors". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(25), 83-88.
- [95] Hazourli S., (1991). " Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif en grains". *Thèse de Doctora, Pau, France*, 186 p.
- [96] Grévillet G., (2004). "Traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux", *Culture-Sciences Chimie*, 1-17.

- [97] Tagne M., Ndi S., Ketcha M., (2013). "Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution onto synthetic goethite and two naturally available red soil from Yaounde– Cameroon", *British Biotechnology Journal*, 3(3), 221-235.
- [98] Haki A., Bazzaoui M., Kabli H., Elamine M., Eljazouli H., Albourine A., (2013). "Adsorption des ions orthophosphate ($H_2PO_4^-$) par le polypyrrole et la polyaniline". *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 4(5), 715-720
- [99] Wang L., Wang A., (2007). "Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite". *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 979-985.
- [100] Diallo A. D., Diallo M. B., Kante C., Bangoura M., (2020). "Traitement des eaux usées par adsorption sur charbon actif en grain (CAG) préparé à partir des coques d'arachides. Application sur les eaux des rivières Mamouwol et Singuedala à Mamou, République de Guinée". *Afrique Science*, 16(2), 101-109.
- [101] Narges E., Bahram N., Taghi E., (2014). "Removal of Mn (II) from groundwater by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): Application of response surface methodology (RSM)", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 3726-3736.
- [102] Nowicki P., Pietrzak R., Wachowska H., (2010). "Propriétés de sorption des charbons actifs obtenus à partir de coquilles de noix par activation chimique et physique". *La catalyse aujourd'hui*, 150(1-2), 107-114.
- [103] Chouchane T., Chouchane S., Boukari A., (2013). "Elimination du manganèse en solution par le kaolin Etude cinétique et thermodynamique". *Journal of Renewable Energies*, 16(2), 313-335.
- [104] Errais E., Duplay J., Darragi F., M'Rabet I., Aubert A., Huber F., Morvan G., (2011). "Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters". *Desalination*, 275(1-3), 74-81.
- [105] Mbadcam K., Anagho G., Nsami N., Kammegne M., (2011). "Kinetic and equilibrium studies of the adsorption of lead (II) ions from aqueous solution onto two Cameroon clays: Kaolinite and smectite". *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3(11), 290-297.
- [106] Ferradji A., Acheheb H., Malek A., Hadjadj N. (2008). "Isothermes d'adsorption à 25 C et 45 C des pommes chargées de solutés et séchées". *Journal of Renewable Energies*, 11(4), 533-544.

- [107] Ketcha M., Dongmo S., Dingka'a D., (2012). "Kinetic and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Nickel (II) ions from Aqueous Solutions by Smectite Clay from Sabga-Cameroon", *International Journal of Current Research*, 4(05), pp. 162-167.
- [108] Sadki H., Saidi M., (2014). "Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution)". *Environmental Science*, 5, 2060-2065.
- [109] Nkawju R., Nsami J., Belibi Belibi P., Kouotou D., Abega A., Benadette M., Mbadcam K. J., (2015). "Adsorption of manganese (II) ions from aqueous solutions onto Granular Activated Carbon (GAC) and Modified Activated Carbon (MAC)". *International Journal Innovative Science Engineering Technology*, 2, 606-614.
- [110] Nanta P., Kasemwong K., Skolpap W., (2018). "Isotherm and kinetic modeling on superparamagnetic nanoparticles adsorption of polysaccharide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 794–802.
- [111] Hu Q., Chen N., Feng C., Hu W., Liu H., (2016). "Kinetic and isotherm studies of nitrate adsorption on granular Fe–Zr–chitosan complex and electrochemical reduction of nitrate from the spent regenerant solution". *RSC Advances*; 6(66).
- [112] Tran N., Lin C., Woo H., Chao P., (2018). "Élimination efficace du cuivre et du plomb par des hydroxydes doubles stratifiés Mg/Al intercalés avec des anions d'acide organique : cinétique d'adsorption, isothermes et thermodynamique". *Science Appliquée de l'Argile*, 154, 17-27.
- [113] Rezaei Kalantary R., Dehghanifard E., Mohseni-Bandpi A., Rezaei L., Esrafil A., Kakavandi B., Azari A., (2016). "Adsorption des nitrates par des nanoparticules magnétiques de charbon actif synthétique : études cinétiques, isothermes et thermodynamiques". *Dessalement et Traitement de l'Eau*, 57(35).
- [114] Essomba S., Ndi Nsami J., Belibi Belibi D., Tagne M., Ketcha J., (2014). "Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution onto kaolinite and metakaolinite". *Pure and Applied Chemical Sciences*, 2(1), 11-30.
- [115] Bennani A., Mounir B., Hachkar M., Bakasse M., Yaacoubi A., (2015). "Adsorption de colorants cationiques sur l'argile marocaine : Application pour le traitement des eaux usées industrielles". *Journal of Material Environmental Science*, 6(9), 2483-2500.

- [116] Lekene N. R., (2019). "Influence des fonctions amine sur l'adsorption des ions nitrate par le chitosane, les charbons actifs et le composite charbon actif-chitosane en solution aqueuse", *Thèse de Doctorat, Université de Yaoundé I, Cameroun*, 188 p.
- [117] Cook D., Newcombe G., Sztajnbok P., (2001). "L'application du charbon actif en poudre pour l'élimination de la MIB et de la géosmine : prédiction des doses de PAC dans quatre eaux brutes". *Recherche sur l'Eau*, 35(5), 1325-1333.
- [118] Arunachalam R., Annadurai, G., (2011). "Méthodologie de surface de réponse optimisée pour l'adsorption de colorants à partir d'une solution aqueuse". *Journal Of Environmental Science and Technology*, (4) 65-72
- [119] Mathieu D., Phan Tan Luu R., (1980). "Software NEMROD": *Université d'AixMarseille III, France*.
- [120] Feneuille D., Mathieu D., Phan Tan Luu R., (1983). "Méthodologie de la Recherche Expérimentale, Etude des Surfaces de Réponses, Laboratoire de Méthodologie de la Recherche Expérimentale", *Rapport interne, Edition Janvier, Aix-Marseille III, Marseille, France*.
- [121] Baçaoui A., Yaacoubi A., Dahbi A., Bennouna C., Phan R., Maldonado-Hodar J., (2001). "Optimization of condition for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes". *Carbon*. 39, 425–432.
- [122] Derringer G., Suich R., (1980). "Simultaneous optimization of several response variables". *Journal of quality technology*, 12(4), 214-219.
- [123] Marwa S., Sabah I., (2021). "Application of central composite design approach for optimization nitrate removal from aqueous solution by immobilized *Pseudomonas putida*", *Water Science & Technology*, 83(12), 2931-2946.
- [124] Hoinard C., (2009). "Les plans factoriels complets" *Livre, Faculté des Sciences Pharmaceutiques « Philippe Maupas »-Tours, Tours, France*, 97 p.
- [125] Fleury C., (2017) "Optimisation d'un procédé par CO₂ pressurisé pour la pasteurisation et la préservation des compléments alimentaires liquides" *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France*, 344 p.
- [126] Zhang J., Fan Y., Smith E., (2009). "Experimental design for the optimization of lipid nanoparticules". *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 98(5), 1813-1819.

- [127] Siti N., Aida M., Norhazimah H., Sidikn B., Shahirah N., (2023). "Methylene Blue absorption By Coffee Waste Activated Carbon". *International Journal of Business and Technology Management*, 5, 192-198.
- [128] Sugumaran P., Susan P., Ravichandran P., Seshadri S., (2012). "Production et caractérisation du charbon actif à partir de grappes vides de bananes et de gousses de fruits *Delonix regia*". *Journal de l'Energie Durable et de l'Environnement*, 3(3), 125-132.
- [129] Ndi J., Ketcha J., (2013). "The adsorption efficiency of chemically prepared activated carbon from cola nut shells by $ZnCl_2$ on methylene blue". *Journal of Chemistry*, 50, 1-7.
- [130] Chermahini H., Abdul Majid A., (2011). "Antimicrobial activity of cashew leaves' extracts used in cosmetics before and after treatment with activated carbon". *Journal of Medicinal Plants Research*, 5(19), 4740-4746.
- [131] Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J., (2011). "Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination a Review." *Science of the Total Environment*, 409(20), 4141-4166.
- [132] Béring P., Dubinin M., Zhukovskaya G., Serpinski V., (1960). "Adsorption De L'azote Gazeux Sur Charbon Actif Modifié". *Actes de l'Académie des sciences de l'Union des républiques socialistes soviétiques. Section de chimie physique*, 130, 83.
- [133] Mayeko K., Vesituluta N., Di Phanzu N., Muanda W., Bakambo E., Lopaka I., Mulangala M., (2012). "Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de la Bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique". *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 6(3), 1337-1359.
- [134] Christodoulou M., (2013). " Pyrolyse de bois dans les conditions d'un lit fluidisé : Étude expérimentale et modélisation ". *Thèse de doctorat Université de Lorraine, France*, 272 p.
- [135] Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F., (2004). "Role of chemical activation in the development of carbon porosity". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 241(1-3), 15-25.
- [136] Phan H., Rio S., Faur C., Le Coq L., Le Cloirec P., Nguyen H., (2006). "Production de charbons actifs fibreux à partir de fibres naturelles de cellulose (jute, noix de coco) pour des applications de traitement de l'eau". *Carbone*, 44(12), 2569-2577.

- [137] Cook D., Newcombe G., Sztajn bok P., (2001). "L'application du charbon actif en poudre pour l'élimination de la MIB et de la géosmine : prédiction des doses de PAC dans quatre eaux brutes". *Recherche sur l'Eau*, 35(5), 1325-1333.
- [138] Zhang N., Lin S., Gang D., (2008). "Adsorptive selenite removal from water using iron-coated GAC adsorbents". *Water Research*, 42(14), 3809-3816.
- [139] Lautrette S., Granet R., Krausz P., (2004). "A new method of solvent free O-and N-glycosylation using activated carbon fiber (ACF) as a promoter : Application to the synthesis of saponin and nucleoside analogues". *Chemical Communications*, (5), 586-587.
- [140] Çeçen F., Aktas Ö. (2011). "Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment ". *John Wiley Book*.
- [141] Le-Minh N., Sivret C., Shammay A., Stuetz M., (2018). "Factors affecting the adsorption of gaseous environmental odors by activated carbon". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 48(4), 341-375.
- [142] Xiong X., Iris M., Tsang C., Bolan S., Ok S., Igalavithana D., Vikrant K., (2019). "Value-added chemicals from food supply chain wastes: State-of-the-art review and future prospects". *Chemical Engineering Journal*, 375.
- [143] Olson R., (2010). "Activated charcoal for acute poisoning: one toxicologist's journey ". *Journal of Medical Toxicology*, 6, 190-198.
- [144] Ould mounna A., Reinert L., Benderdouche N., Bestani B., Duclaux L., (2013). "Characterization and application of three novel biosorbents «Eucalyptus globulus, Cynara cardunculus, and Prunus cerasifera» to dye removal". *Desalination and Water Treatment*, 51(16-18), 3527-3538.
- [145] Bailey E., Olin J., Bricka M., Adrian D., (1999). "Un examen des sorbants potentiellement peu coûteux pour les métaux lourds". *Recherche sur l'Eau*, 33(11), 2469-2479.
- [146] Bouras O., (2003). "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation". *Doctoral dissertation, Université de Limoges, France*, 162 p.
- [147] Han S., (1999). "Stormwater filtration of toxic heavy metal ions using lignocellulosic materials selection process, fiberization, chemical modification and mat formation". *Departement of Agriculture. Forest Service. Forest Product Laboratory. Madison. Wisconsin :USA*.

- [148] Duverneuil P., Fenouillet B., Chaffot C., (1997). "Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents: état de l'art". *Association RE. CO. RD*, 134 p.
- [149] Brignon M., Malherbe L., Soleille S., (2005). " Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau-Fiches de données technico-économiques". *Rapport final No. INERIS DRC_MECO_2004_59520*. INERIS, Verneuil en Halatte.
- [150] Prestwich D., Luo Y., Ziebell R., Vercruyse P., Kirker R., MacMaster S., (2000). "Chemically modified hyaluronan: New biomaterials and probes for cell biology". *New Frontiers in Medical Sciences: Redefining Hyaluronan*, 181-194.
- [151] Payet L., Ponton A., Agnely F., Colinart P., Grossiord L., (2002). "Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane: effet de la température". *Rhéologie*, 2, 46-51.
- [152] Burel T., (2020). "Effect of hydrodynamics on the structure of macroalgal communities and on the interactions between macroflora/macrofauna in the intertidal zone". *Thèse de Doctorat, Université de Bretagne occidentale-Brest, France*, 272 p.
- [153] Dilia D., (2004). "Arsenic oxidation of *Cenibacterium arsenoxidans*: Potential application in bioremediation of arsenic contaminated wate ". *Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, France*, 155 p.
- [136] Haug A., Smidsrød O., (1965). "The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions". *Acta chemica Scandinavica* 19(2), 341-351.
- [154] Sancey B., Morin-Crini N., Lucas F., Degiorgi F., Minary F., Badot M., Crini G. (2010). "La bioadsorption sur amidon réticulé pour enlever des métaux des effluents industriels". *Revue des Sciences de l'Eau*, 23(3), 275-287.
- [156] Minghou J., Yujun W., Zuhong X., Yucai G., (1984). "Etudes sur les rapports M :G dans l'alginate. In Onzième Symposium International sur les Algues". *Actes du Onzième Symposium International sur les Algues, tenu à Qingdao, République Populaire de Chine*, 554-556.
- [157] Ahmady-Asbchin S., Andrès Y., Gérente C., Le Cloirec P., (2008). "Biosorption of Cu (II) from aqueous solution by *Fucus serratus*: surface characterization and sorption mechanisms". *Bioresource Technology*, 99(14), 6150-6155.

- [158] Aprilliza M., (2017). "Characterization and properties of sodium alginate from brown algae used as an ecofriendly superabsorbent". *Materials Science and Engineering IOP Publishing*, 188, 012019.
- [159] Vincent E., (2010). "Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application à la construction d'un biomatériau". *Doctoral dissertation, Université Henri Poincaré, Nancy, France*, 164 p.
- [160] Diop G., Sakho M., Dornier M., Cisse M., Reynes M., (2006). "Le baobab africain (*Adansonia digitata* L.): principales caractéristiques et utilisations". *Fruits*, 61(1), 55-69.
- [161] Sidibe M., Williams T., (2002). "Baobab. *Adansonia digitata*", *Crops for the Future, Book*, 4, 99 p.
- [162] Mawina S., (2017). " Le Baobab (*adansonia digitata*) dans les sociétés du nord-Cameroun : usage et protection d'une plante aux usages divers". *Université de Ngaoundéré-Cameroun*, 14 p.
- [163] Rahul J., Jain K., Singh P., Kamal K., (2015). "*Adansonia digitata* L. (baobab): A review of traditional information and taxonomic description". *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 5(1), 79-84.
- [164] Sow A., (2019). "Valorisation des graines de baobab (*Adansonia digitata* L): Influence des procédés de transformation sur la qualité de l'huile de baobab". *Thèse de Doctorat, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, Sénégal*, 167 p.
- [165] Sanogo D., Badji M., Diop M., Samb C., Tamba A., Gassama Y., (2015). "Évaluation de la production en fruits de peuplements naturels de Baobab (*Adansonia digitata* L.) dans deux zones climatiques au Sénégal." *Journal of Applied Bioscience*, (85).
- [166] Kebenzikato B., Atakpama W., Samarou M., Kperkouma A., Batawila K., Akpagana K., (2023). "Importance socio-économique du baobab (*Adansonia digitata*) au Togo". *Revue Marocaine des Sciences Agronomiques et Vétérinaires*, 11(3), 294-302.
- [167] Ndiaye M., Faye G., Sow A., Niane K., Ndiaye S., Baldé S., Cisse M., (2022). "Impact of storage conditions on the physicochemical characteristics of baobab (*Adansonia digitata* L.) seed oil". *Food and Nutrition Sciences*, 13(4), 373-386.
- [168] Chiacchio F., Tagliamonte S., Visconti A., Ferracane R., Mustafa A., Vitaglione P., (2022). "La coque et les filaments fibreux du fruit du baobab sont des sources de fibres alimentaires antioxydantes". *Molécules*, 27(17), 5563.

- [169] Savić, S., Petrović, S., Barbinta-Patrascu, M. E., Danilović, B., Stanojević, L., Savić, S., & Petronijević, Z. (2021). "Coque de fruit de baobab : études biophysiques des composés bioactifs et des minéraux". *Romanian Journal of Physics*, 66.
- [170] Vincent E., (2010). "Les alginates et leurs applications en pharmacie et en ingénierie. Application à la construction d'un biomatériau". *Doctoral dissertation, UHP-Université Henri Poincaré, France*, 164 p.
- [171] Hou J., Chen Y., Zhang S., Li G., Yang Y., (2008). "Synthèse, caractérisation et propriétés photovoltaïques d'un polymère à faible bande interdite à base de polythiophènes contenant des siloles et de 2, 1,3-benzothiadiazole". *Journal of American Chemical Society*, 130(48).
- [172] Mørch A., Donati I., Strand L., Skjak-Braek G., (2006). "Effect of Ca^{2+} , Ba^{2+} , and Sr^{2+} on alginate microbeads ". *Biomacromolecules*, 7(5), 1471-1480.
- [173] Abdellahi L. Y., (2010). "Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates: application au traitement des eaux". *Thèse de Doctorat Université de Limoges, Limoges, France*, 156 p.
- [174] Fang Y., Liu Q., Zhu S., (2021). "Selective biosorption mechanism of methylene blue by a novel and reusable sugar beet pulp cellulose/sodium alginate/iron hydroxide composite hydrogel". *International Journal of Biological Macromolecules*, 188, 993-1002.
- [175] Lin B., Fugetsu B., Terui N., Tanaka S. (2005). "Élimination des composés organiques par des billes de gel d'alginate avec du charbon actif piégé". *Journal des Matières Dangereuses*, 120(1-3), 237-241.
- [176] Rocher V., Siaugue M., Cabuil V., Bee A., (2008). "Removal of organic dyes by magnetic alginate beads". *Water Research*, 42(4-5), 1290-1298.
- [177] Akpomie G., Conradie J. (2020). "Banana peel as a biosorbent for the decontamination of water pollutants". *Environmental Chemistry Letters*, 18(4), 1085-1112.
- [178] Kjidaa B., Mamouni R., Aziz K., Saffaj T., Adraoui I., Mchich Z., Saffaj N., (2023). "Green Synthesis of a Biomaterial Composite Based on Fish Scales for Anionic Dye Removal: Characterization and Optimization". *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(6), 352.
- [179] Mandal S., Kalaiivanan S., Mandal B., (2019). "Polyethylene glycol-modified layered double hydroxides: Synthesis, characterization, and study on adsorption characteristics for removal of acid orange II from aqueous solution". *ACS Omega*, 4(2), 3745-3754.

- [180] Hsini A., Essekre A., Aarab N., Laabd M., Ait Addi A., Lakhmiri R., Albourine A., (2020). "Elaboration of novel polyaniline@ Almond shell biocomposite for effective removal of hexavalent chromium ions and Orange G dye from aqueous solutions". *Environmental Science and Pollution Research*, 27.
- [181] Serp D., Cantana E., Heinzen C., Von Stockar U., Marison W., (2000). "Characterization of an Encapsulation Device for the Production of Monodisperse Alginate Beads for Cell Immobilization." *Biotechnology and Bioengineering* 70(1): 41-53.
- [182] Safarikova M., Roy I., Gupta M., Safarik I., (2003). "Magnetic alginate microparticles for purification of α -amylases". *Journal of Biotechnology* 105(3): 255-260
- [183] Aziam R., Stefan S., Nouaa S., Chiban M., Boşomoiu M., (2024). "Adsorption of Metal Ions from Single and Binary Aqueous Systems on Bio-Nanocomposite, Alginate-Clay". *Nanomaterials*, 14(4), 362.
- [184] Stokke T., Draget I., Smidsrod O., Yuguchi Y., Urakawa H., Kajiwara K., (2000). *Macromolecules* 33(5): 1853-1863.
- [185] McHugh J., (2001). "Production and utilization of products from commercial seaweeds", *Food and Agriculture Organization, Rome, Italie*, 1-10.
- [186] Tounsadi H., Khalidi A., Abdennouri M., Barka N., (2016). "Activated carbon from Diplotaxis Harra biomass: Optimization of preparation conditions and heavy metal removal". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* , 59: 348-358.
- [187] Mehrabi N., Soleimani M., Yeganeh M. M., Sharififard H., (2015). "Parameter optimization for nitrate removal from water using activated carbon and composite of activated carbon and Fe₂O₃ nanoparticles". *RSC Advances*, 5(64): 51470-5182.
- [188] Deng H., Zhang G., Xu X., Tao G., Dai J., (2010). "Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation". *Journal of Hazardous Materials*, 182(1):217-224.
- [189] Kyzas Z., Deliyanni A., Matis A., (2016). "Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 490, 74-83.
- [190] Demiral H., Güngör C., (2016). "Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse". *Journal of Cleaner Production* ; 124:103-113.

- [191] Crini G., (2005). "Développements récents dans les matériaux à base de polysaccharides utilisés comme adsorbants dans le traitement des eaux usées". *Progrès de la Science des Polymères*, 30(1), 38-70.
- [192] Kabbashi N., Mirghani S., Bello A., (2017). "Characterization of the Baobab fruit shells as adsorption material". *International Food Research Journal*, 24, 1-3.
- [193] Vunain E., Kenneth D., Biswick T. (2017). "Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H₃PO₄ activation for removal of Cu (II) ions: equilibrium and kinetics studies". *Applied Water Science*, 7, 4301-4319.
- [194] Mihayo D., Vegi R., Vuai H., (2021). "Defluoridation of aqueous solution using thermally activated biosorbents prepared from *Adansonia digitata* fruit pericarp". *Adsorption Science & Technology*, 2021, 5574900.
- [195] Mu B., Wang A., (2016). "Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: a review". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 1274-1294.
- [196] Elyounssi K., Collard X., Mateke N., Blin J., (2012). "Improvement of charcoal yield by two-step pyrolysis on eucalyptus wood: A thermogravimetric study". *Fuel*, 96, 161-167.
- [197] Dias Júnior F., Oliveira D., Deglise X., Souza D., Brito O., (2019). "Infrared spectroscopy analysis on charcoal generated by the pyrolysis of *Corymbia, citriodora* wood". *Matéria (Rio de Janeiro)*, 24, 12387.
- [198] Abdallah M., Hijazi A., Hamieh M., Alameh M., Toufaily J., Rammal H., (2016). "Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un biomatériau à base de l'eucalyptus selon la taille des particules Treatment of industrial wastewater using a natural and biodegradable adsorbent based on Eucalyptus". *Journal of Materials and Environmental Science*, 7, 4036-4048.
- [199] Abdulsalam N., Babangida A., (2020). "Effect of sales and firm size on sustainability reporting practice of oil and gas companies in Nigeria". *Quest Journals Journal of Research in Business and Management*, 8(1), 2347-3002.
- [200] Zhang Z., Zheng H., (2009). "Optimization for decolorization of azo dye acid green 20 by ultrasound and H₂O₂ using response surface methodology". *Journal of Hazardous Materials*, 172(2-3), 1388-1393.
- [201] Ankoro O., Ngouateu B., Ndi N., Kouotou D., Ngomo M., Ketcha M., (2022). "Highly microporous activated carbons from *Mangifera indica* residues: Optimization of preparation conditions using response surface methodology". *Asian Journal of Green Chemistry*, 6, 1-13.

- [202] Kepdieu M., Djangang N., Njimou R., Tchanang G., Ekani J., Maicaneanu A., Tizaoui C., (2023). " Mathematical Modelling using Full Factorial Design in Response Surface Methodology Applied in the Adsorptive Removal of Dye Basic Blue 9 From Synthetic Aqueous Solutions Onto Oryza Sativa Husk-derived Nano-silica Doped Smectic Clay". *Research square*, 1-34.
- [203] Joglekar M., May T., (1987). "Product excellence through design of experiments". *Cereal Foods World*, 32(12), 857.
- [204] Qiu P., Cui M., Kang K., Park B., Son Y., Khim E., Khim J., (2014). "Application of Box-Behnken design with response surface methodology for modeling and optimizing ultrasonic oxidation of arsenite with H₂O₂". *Open Chemistry*, 12(2), 164-172.
- [205] Lékéné N., Nsami N., Rauf A., Kouotou D., Belibi B., Bhangar I., Mbadcam K., (2018). "Optimization conditions of the preparation of activated carbon based Egusi (*Cucumeropsis mannii* Naudin) seed shells for nitrate ions removal from wastewater". *American Journal of Analytical Chemistry*, 9(10), 439.
- [206] Kouotou D., Manga N., Baçaoui A., Yaacoubi A., Mbadcam K., (2013). "Optimization of activated carbons prepared by H₃PO₄ and steam activation of oil palm shells". *Journal of Chemistry*, 1.
- [207] Danish M., Hashim R., Mohamad N., Sulaiman O., (2014). "Response surface methodology approach for methyl orange dye removal using optimized Acacia mangium wood activated carbon". *Wood science and technology*, 48, 1085-1105.
- [208] Kouotou Daouda (2013) "Optimisation des conditions de preparation des charbons actifs a base des dechets de coques de noix de palme par la methode des plans d'expériences: application a l'élimination des polluants des eaux". *Universite De Yaounde I*, Cameroun, 219p.
- [209] Deng H., Zhang G., Xu X., Tao G., Dai J., (2010). " Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation". *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 217-224.
- [210] Chen X., Fang Y., Zhu J., Wang F., Zhao T., Fan D., (2016, February). "Preparation and Properties of Rice Husk-based Activated Carbon Using Phosphoric Acid as Activator". *In International Conference on Electronics, Mechanics, Culture and Medicine*, Atlantis Press, 362-367.

- [211] Lekene B., Ankoro O., Nsami J., Kouotou D., Rahman N., Mbadcam J., (2020). "Preparation of Activated Carbons based Balanites Aegyptiaca Shells by Chemical Activation: Optimization Conditions Using the Methodology of Experimental Design". *European Journal of Advanced Chemistry Research*, 1(6), 1-7.
- [212] Da Silva Veiga A., Schultz J., da Silva Matos T., Fornari R., Costa G., Meurer L., Mangrich S., (2020). "Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 148.
- [213] Jin Z., Xiao S., Dong H., Xiao J., Tian R., Chen J., Li L. , (2022). "Adsorption and catalytic degradation of organic contaminants by biochar: Overlooked role of biochar's particle size". *Journal of Hazardous Materials*, 422, 126928.
- [214] Derafa G., (2021) "Synthèse et caractérisation des billes de composites pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux". *Thèse de Doctorat, Université Ferath Abbas – Setif1, Algérie*, 163p.
- [215] Ozdemir O., Ersoy F., Guven O., Turgut H., Cinar M., Çelik S., (2018). " Improved flotation of heat treated lignite with saline solutions containing mono and multivalent ions". *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54(4), 1070-1082.
- [216] Rhoden B., da Silva Bruckmann F., da Rosa Salles T., Junior K., Mortari R., (2021). "Study from the influence of magnetite onto removal of hydrochlorothiazide from aqueous solutions applying magnetic graphene oxide". *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102262.
- [217] Shukla A., Zhang H., Dubey P., Margrave L., Shukla S., (2002). "The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water". *Journal of hazardous materials*, 95(1-2), 137-152.
- [218] Barka N., Abdennouri M., El Makhfouk M., Qourzal S., (2013). "Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 144-149.
- [219] Wang T., Yin Z., Wen X., Yu B., Deng X., Zhao C., (2009). "Polyethersulfone-activated carbon hybrid particles for phenobarbital removal". *Separation Science and Technology*, 45(1), 142-147.

- [220] Okeke C., Justina N., Ofem W., Felix P., (2014). "In vitro adsorption kinetic model of phenobarbital onto powdered seeds of *Garcinia kola*". *African journal of pharmacy and pharmacology*, 8(42).
- [221] Zhao L., You X., Chen L., Zhang Y., Du Y., Tang Q., (2024). "Fabrication of a surface molecularly imprinted polymer membrane based on a single template and its application in the separation and extraction of phenytoin, phenobarbital and lamotrigine". *RSC advances*, 14(12), 8353-8365.
- [222] Giles H., Smith D., Huitson A., (1974). " A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical ". *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765.
- [223] Hernández-Abreu B., Álvarez-Torrellas S., Águeda I., Larriba M., Delgado A., Calvo A., García J., (2020). "Enhanced removal of the endocrine disruptor compound Bisphenol A by adsorption onto green-carbon materials. Effect of real effluents on the adsorption process". *Journal of Environmental Management*, 266.
- [224] Abuzalat O., Wong D., Elsayed A., (2022). "Nano-porous composites of activated carbon–metal organic frameworks (Fe-BDC@ AC) for rapid removal of Cr (VI): synthesis, adsorption, mechanism, and kinetics studies". *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 32(5), 1924-1934.
- [225] Mahmoodi M., Taghizadeh M., Taghizadeh A., (2019). "Activated carbon/metal-organic framework composite as a bio-based novel green adsorbent: Preparation and mathematical pollutant removal modeling". *Journal of Molecular Liquids*, 277, 310-322.
- [226] Nanta P., Kasemwong K., Skolpap W., (2018). " Isotherm and kinetic modeling on superparamagnetic nanoparticles adsorption of polysaccharide". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 794-802.
- [227] Keerthanan S., Bhatnagar A., Mahatantila K., Jayasinghe C., Ok S., Vithanage M., (2020). "Engineered tea-waste biochar for the removal of caffeine, a model compound in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), from aqueous media". *Environmental Technology & Innovation*, 19, 100847.
- [228] Sotelo L., Ovejero G., Rodríguez A., Álvarez S., García J., (2013). "Study of natural clay adsorbent sepiolite for the removal of caffeine from aqueous solutions: batch and fixed-bed column operation". *Water, Air, & Soil Pollution*, 224, 1-15.

- [229] Mattson A., Mark Jr B., Malbin D., Weber Jr J., Crittenden C., (1969). "Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols ". *Journal of Colloid and Interface Science*, 31(1), 116-130.
- [230] Ndankou D., Ștefan S., Nsami J., Daouda K., Bosomoiu M., (2024). "Evaluation of Phenobarbital Adsorption Efficiency on Biosorbents or Activated Carbon Obtained from *Adansonia Digitata* Shells". *Materials*, 17(7), 1591.
- [231] Perez-Calderon J., Marin-Silva A., Zaritzky N., Pinotti A. (2023). "Eco-friendly PVA-chitosan adsorbent films for the removal of azo dye Acid Orange 7: Physical cross-linking, adsorption process, and reuse of the material". *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 6(3), 239-254.
- [232] Jin X., Jiang Q., Shan Q., Pei G., Chen Z., (2008). "Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite". *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(2), 243-247.
- [233] Gao H., Du J., Liao Y., (2019). " Removal of chromium (VI) and orange II from aqueous solution using magnetic polyetherimide/sugarcane bagasse". *Cellulose*, 26, 3285-3297.
- [234] Molavi H., Pourghaderi A., &Shojaei A., (2019). " Experimental study on the influence of initial pH, ionic strength, and temperature on the selective adsorption of dyes onto nanodiamonds". *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(4), 1508-1514.
- [235] Bui X., Choi H., (2010). "Influence of ionic strength, anions, cations, and natural organic matter on the adsorption of pharmaceuticals to silica". *Chemosphere*, 80(7), 681-686.
- [236] Lekene N., Ankoro O., Kouotou D., Yemeli N., Benedoue A., Nsami N., Mbadkam K., (2023). "High-quality low-cost activated carbon/chitosan biocomposite for effective removal of nitrate ions from aqueous solution: isotherm and kinetics studies". *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-18.
- [237] Zhang L., Chen L., Liu X., Zhang W., (2015). "Effective removal of azo-dye orange II from aqueous solution by zirconium-based chitosan microcomposite adsorbent". *RSC advances*, 5(114), 93840-93849.

ANNEXES

ANNEXE : Quelques résultats

ANNEXE A

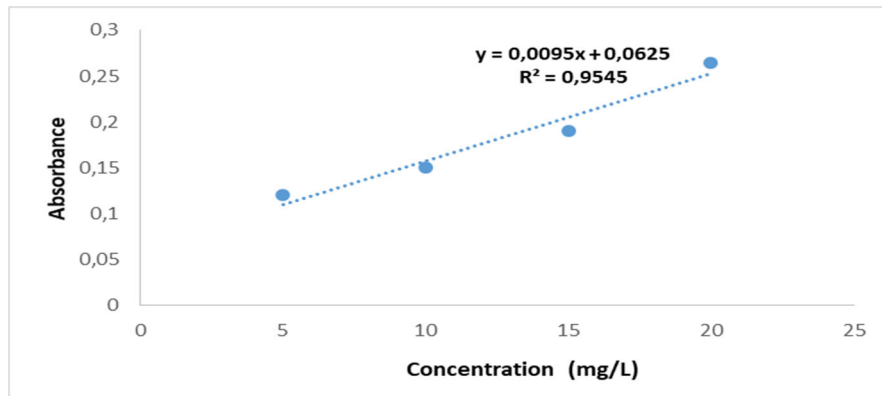


Figure A.1 : Courbe d'étalonnage du PHB

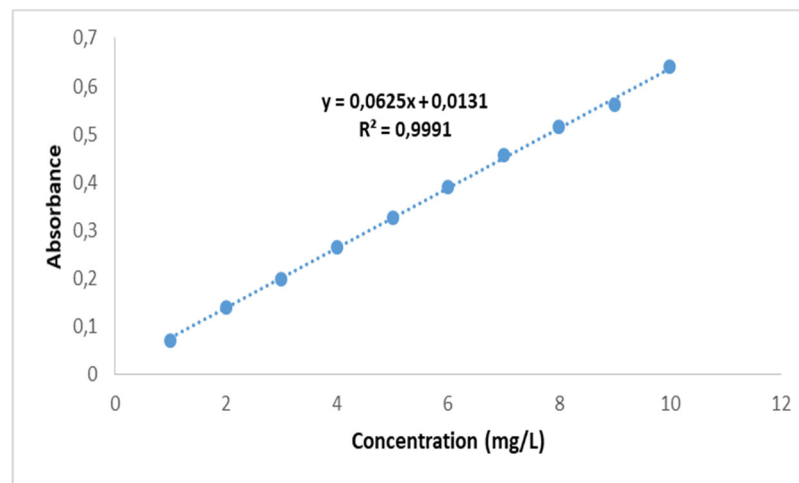


Figure A.2 : Courbe d'étalonnage de l'O II

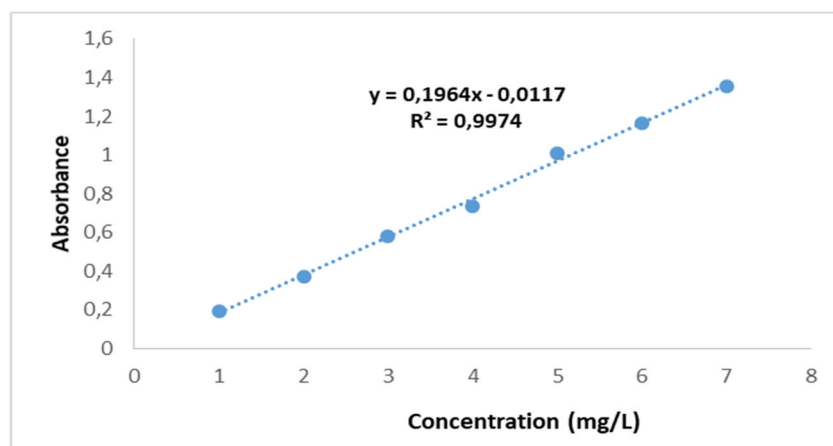


Figure A.3 : Courbe d'étalonnage du BM**Tableau A.I : Influence du PH sur l'adsorption du PHB**

pH	PHB			
	B1	B2	B3	AC
1	43,42	46,32	46,74	41,69
3	44,79	46,60	46,81	43,36
5	46,77	46,86	46,95	43,34
6	44,77	47,02	47,15	41,31
7	42,90	46,88	46,62	40,81
8	41,22	46,81	46,03	

Tableau A.II : Influence du PH sur l'adsorption du BM et O II

pH	BM		O II	
	CAB	B3	CAB	B3
1			36,83	36,08
2	45,84	45,84	36,73	35,32
3	46,46	46,46	32,99	27,04
4	46,67	46,67	23,68	23,64
5	46,81	46,81	23,18	23,37
6	48,00	48,00	23,05	23,32
7	47,19	47,19	23,08	23,32
8	47,21	47,21	23,12	23,37
9	47,71	47,71	23,88	24,78
10	48,03	48,03		

Tableau A.III : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du PHB

t (min)	B1		B2		B3		AC	
	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e
1	19,31	29,603	11,29	38,70	33,33	15,33	26,20	23,58
5	38,41	9,434	19,82	29,70	38,82	10,40	36,95	12,01
10	45,49	1,959	25,42	24,17	41,88	6,95	41,46	8,53
30	46,55	2,885	36,42	12,40	44,55	5,27	42,94	5,16
60	46,81	0,747	47,04	1,07	47,07	1,98	43,57	5,90
120	46,85	0,151	47,75	0,52	47,59	2,40	43,44	6,55
240	46,68	0,144	47,83	0,44	47,45	2,16	43,41	4,500

Tableau A. IV : Pourcentage d'adsorption de B3 et CA pour PHB

Pourcentage d'adsorption (%)							
B3	69,34	79,2	86,1	89,46	96,04	95,2	95,68
CA	52,84	75,98	82,94	85,68	88,2	86,9	91

Tableau A. V : Influence du temps d'agitation sur l'adsorption du BM et O II

t (min)	CAB-BM		B3-BM		CAB-O II		B3-O II	
	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e
5	47,98	2,01	47,75	2,243	22,80	27,19	22,68	27,31
10	47,78	2,21	48,41	1,58	22,78	27,21	22,67	27,32
15	48,92	1,07	48,32	1,67	22,68	27,31	22,73	27,26
20	48,06	1,93	48,95	1,04	22,73	27,26	22,80	27,19
25	48,71	1,28	48,73	1,26	22,67	27,32	22,78	27,21
30	48,61	1,38	48,67	1,32	22,68	27,31	22,73	27,26

ANNEXES

35	48,54	1,45	48,87	1,12	22,67	27,32	22,67	27,32
40	49,05	0,94	48,79	1,20	22,67	27,32	22,67	27,32
45	48,98	1,01	48,76	1,23	22,62	27,37	22,60	27,39
50	49,05	0,94	48,80	1,19	22,80	27,19	22,62	27,37
55	48,98	1,01	48,76	1,23	22,60	27,39	22,62	27,37
60	49,26	0,73	49,15	0,84	22,73	27,26	22,68	27,31

Tableau A.VI : Pourcentage d'adsorption de B3 et CAB pour O II et BM

	Pourcentage d'adsorption (%)											
B3-BM	95,51	96,84	96,66	97,92	97,48	97,36	97,76	97,6	97,54	97,62	97,54	98,38
CAB-BM	95,98	95,58	96,14	97,86	97,44	97,24	97,10	98,12	97,98	98,12	97,98	98,54
CAB -OII	45,62	45,58	45,38	45,48	45,36	45,38	45,36	45,36	45,26	45,62	45,22	45,48
B3-OII	45,38	45,36	45,48	45,62	45,58	45,48	45,36	45,36	45,22	45,26	45,26	45,38

Tableau A.VII : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du PHB

	B1		B2		B3		AC	
Co (mg/L)	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e
1	0,92	0,04	0,51	0,46	0,45	0,51	0,73	0,24
5	4,91	0,03	3,51	1,29	3,67	1,20	3,94	0,88
10	9,27	0,17	8,44	1,22	8,07	1,67	8,59	0,93
20	18,58	0,30	16,86	2,59	16,82	2,09	18,90	0,65
50	46,61	0,40	47,04	1,64	47,12	0,79	43,57	4,69
100	79,32	17,82	80,42	16,04	89,79	9,48	83,97	12,67
200	97,49	96,27	98,72	100,09	99,22	99,98	96,07	102,77
250	99,32	147,50	101,42	146,95	102,21	147,78	98,71	146,15

Tableau A.VIII : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du BM et O II

Co (mg/L)	CAB-BM		B3-BM		CAB-O II		B3- O II	
	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e
1	0,11	0,88	0,13	0,86	0,07	0,92	0,33	0,66
5	0,25	4,74	0,40	4,59	1,85	3,14	1,93	3,06
10	0,27	9,72	0,76	9,23	4,01	5,98	4,23	5,76
20	0,40	19,5	1,19	18,80	9,71	10,28	9,58	10,41
50	3,16	46,83	1,47	48,52	22,36	27,63	23,72	26,27
100	7,73	92,26	5,02	94,97	26,78	73,21	26,76	73,23
200	8,94	191,05	9,81	190,18	25,50	174,49	26,60	173,39

Tableau A. IX : Influence de la masse sur l'adsorption du PHB

m (g)	B1		B2		B3		AC	
	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e
0,250	0,88	41,10	1,43	35,65	4,39	6,05	0,62	43,72
0,100	4,03	33,84	7,23	20,75	11,21	5,15	7,40	33,69
0,05	14,23	21,24	18,91	12,17	24,12	1,07	21,44	28,55
0,025	43,82	6,17	47,17	2,82	47,17	2,63	46,44	3,55

Tableau A.X : Influence de la masse sur l'adsorption du BM et O II

m (g)	CAB-BM		B3-BM		CAB- O II		B3-O II	
	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e
1	1,24	0,10	1,17	3,07	1,22	0,95	1,19	2,30
0,50	2,48	0,14	2,40	1,62	2,41	1,47	2,36	2,41

ANNEXES

0,25	4,94	0,31	4,67	3,04	4,67	3,03	4,62	3,77
0,1	12,29	0,32	11,62	3,02	9,64	11,05	9,59	10,46
0,05	23,94	1,14	23,83	1,37	14,91	19,56	14,91	18,97
0,025	49,35	0,64	49,17	0,82	28,83	21,16	28,27	21,72

Tableau A.XI : Influence des ions NaCl sur l'adsorption du BM et O II

Conc (mg/L) des sels	CAB-BM		B3-BM		CAB-O II		B3-O II	
	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e
1	11,27	4,89	11,98	2,04	7,02	21,88	6,28	24,84
0,50	11,39	4,43	11,57	3,69	7,58	19,66	6,58	23,66
0,25	11,53	3,84	11,30	4,79	8,20	17,18	7,80	18,76
0,1	11,56	3,73	10,67	7,30	9,50	11,98	8,65	15,39
0,05	11,01	5,95	10,93	6,24	9,60	11,56	8,43	16,25
0,025	10,80	6,76	10,59	7,60	9,78	10,86	9,50	11,96

Tableau A. XII : Influence des ions KCl sur l'adsorption du BM et O II

Conc (mg/L) des sels	CAB-BM		B3-BM		CAB-O II		B3-O II	
	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e	Q _e	C _e
0,05	11,29	4,82	11,95	2,18	7,50	19,96	6,41	24,33
0,1	11,57	3,71	11,22	5,08	7,92	18,30	6,87	22,51
0,2	11,11	5,52	10,70	7,17	7,90	18,38	7,79	18,81
0,5	10,86	6,55	10,41	8,35	10,27	8,91	9,55	11,77
0,7	11,11	5,52	10,53	7,86	10,36	8,52	9,44	12,22
1	10,55	7,787	10,52	7,88	10,77	6,89	9,91	10,33

Tableau A.XIII : Dosage Boehm

Adsorbants	groupement carboxyliques	groupements basiques	groupements lactones	groupements phénoliques	groupements acides	groupements total
B3	0,2425	0,94	0,8275	0,3075	1,3775	3,695
CA	0,255	0,9525	0,895	0,3925	1,7975	4,2925
CAB	0,2525	0,9925	0,901	0,3625	1,516	1,3865
AL	0,255	1,0325	0,812	0,3195	1,3865	3,8055

Tableau A.XIV : Cycle d'adsorption-désorption de BM et O II

cycles	CAB-BM		CAB-O II	
	Q _e	C _e	Q _e	C _e
Co	46,83	3,16	27,60	22,39
C1	45,39	4,60	25,34	24,65
C2	40,37	9,62	25,31	24,68
C3	40,28	9,71	25,18	24,81
C4	40,20	9,79	25,00	24,99

ANNEXE B

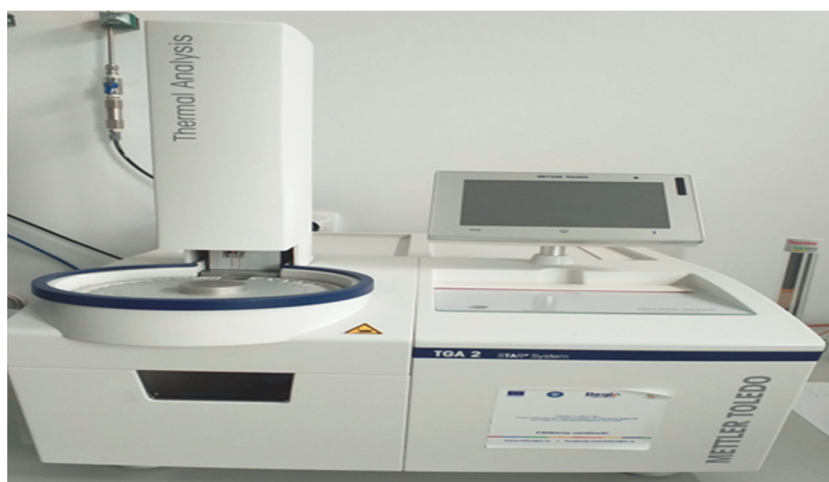


Figure B.1 : Analyseur thermogravimétrique couplé à la calorimétrie différentielle à balayage.



Figure B.2 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier



Figure B.3 : Diffractomètre des rayons X



Figure B.4 : Microscope électronique à balayage.



Figure B.5: Microscope Optique



Figure B.6: Appareil de mesure de la BET

(a)



(b)



Figure B.7: Spectrophotomètres UV-Visible

PUBLICATION

Article

Evaluation of Phenobarbital Adsorption Efficiency on Biosorbents or Activated Carbon Obtained from *Adansonia Digitata* Shells

Charnella Stevine Dibandjo Ndankou ^{1,2}, Daniela Simina Ștefan ¹ , Ndi Julius Nsami ², Kouotou Daouda ² and Magdalena Bosomoiu ^{1,*}

¹ Faculty of Chemical Engineering and Biotechnology, National University of Science and Technology Politehnica of Bucharest, 1-7 Gheorghe Polizu Street, 011061 Bucharest, Romania; stevine.dibandjo@facsciences-uy1.cm (C.S.D.N.); daniela.stefan@upb.ro (D.S.Ș.)

² Applied Physical and Analytical Chemistry Laboratory, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, University of Yaoundé I, Yaoundé P.O. Box 812, Cameroon; julius.ndi@facsciences-uy1.cm (N.J.N.); daouda.kouotou@facsciences-uy1.cm (K.D.)

* Correspondence: magdalena.bosomoiu@upb.ro

Abstract: The removal of pharmaceutically active compounds present in relatively low concentration in wastewater is critical. This is because they have a severe, negative impact on life and the environment. To address this issue, adsorption was used, which is an effective wastewater treatment method for removing substances found in low concentrations in water. This study compared the adsorption performance of active carbon to three biosorbents derived from *Adansonia digitata* shells. The adsorbents were prepared and characterized using TGA, SEM, EDX, and FTIR analyses and pH_{PZC}. To better understand the adsorption process, equilibrium and reaction kinetics studies were conducted. The effect of contact time, initial phenobarbital concentration, adsorbent mass, and pH was investigated in static conditions. The adsorption results revealed that the biosorbent B3 has a higher affinity for the eliminated compound, with an equilibrium time of 60 min and an adsorption capacity of 47.08 mg/g at an initial concentration of 50 mg/L. The experimental data are consistent with Langmuir and Sips adsorption isotherm models, and with the pseudo-second order and Elovich models for kinetics description. This indicates strong interactions between the adsorbent materials and the pharmaceutical micropollutant. Based on these findings, it appears that, among the tested materials, B3 biosorbent is the most efficient for removing phenobarbital present in low concentrations in water.

Keywords: adsorption; phenobarbital; biosorbents; activated carbon; adsorption isotherms; particle size; adsorption kinetics



check for updates

Citation: Ndankou, C.S.D.; Ștefan, D.S.; Nsami, N.J.; Daouda, K.; Bosomoiu, M. Evaluation of Phenobarbital Adsorption Efficiency on Biosorbents or Activated Carbon Obtained from *Adansonia Digitata* Shells. *Materials* **2024**, *17*, 1591. <https://doi.org/10.3390/ma17071591>

Academic Editors: Krzysztof Barbusiński, Maciej Thomas and Agnieszka Generowicz

Received: 5 March 2024

Revised: 22 March 2024

Accepted: 27 March 2024

Published: 30 March 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Environmental pollution is a major global issue. Water is a vital resource; in the context of accelerated climate change, water resources and their quality are decreasing rapidly. Lack of water resources affects human populations and natural ecosystems and contributes to poverty in countries already experiencing slow development. The deterioration of the quality of water resources is primarily caused by human activities, agricultural practices, and industrial discharges into waterways. These discharges frequently include endocrine disruptors, surfactants, cosmetics, and active pharmaceutical ingredients that considerably alter the quality of water resources. The latter, mostly emerging contaminants, are not completely eliminated by wastewater treatment plants and accumulate in the environment, endangering biodiversity [1]. Among these contaminants, phenobarbital (PHB), a barbiturate drug used to treat epilepsy, insomnia, and as a sedative, is especially concerning [2]. It has been found in water and is regarded as a hazardous environmental

pollutant [3]. It has, thus, been designated as a high-prevalence aquatic contaminant [4]. Scientific research studies have proposed several water treatment techniques, including advanced oxidation [5], photo degradation [6], electrochemical degradation [7], and the Fenton process [8]. However, these techniques have significant disadvantages, including low efficiency, high implementation costs [9], and the generation of harmful byproducts [10]. Studies performed on samples taken from wastewater treatment plants showed that phenobarbital is among the antiepileptics found in the water evacuated from the treatment plants [11–13]. This suggests that the existent technologies are not yet adapted to satisfactorily remove the pharmaceutical compounds from wastewater. Previous research studies have shown that adsorption is a promising method for removing these substances, even at low concentrations [14], due to its high efficiency, ease of use, and the regenerability of the adsorbent, which limits the quantity of byproducts [15]. It is a surface process in which the adsorbate and the adsorbent interact without affecting the latter's properties. Several adsorbents have been used over the years, but due to their poor performance in highly polluted environments, researchers have introduced carbonaceous (activated carbons) and non-carbonaceous (biosorbents) adsorbents derived from algae, wood, and agricultural by-products. Because of its availability and high adsorption capacity, activated carbon has received extensive research as an adsorbent in wastewater treatment. Another type of effective adsorption materials are biosorbents, which have a high capacity to adsorb organic compounds. Their adsorption capacity is due to the presence of functional groups like hydroxyl, carboxyl, and amine groups, as well as their large specific surface area and porosity [16]. These materials were found to have a high adsorption potential for heavy metals [17], dyes [18], and organic contaminants [19]. Consequently, it is necessary to develop low-cost, environmentally friendly adsorbent materials from renewable organic resources, such as agricultural by-products, in order to set up efficient, sustainable wastewater treatment technologies. The baobab, scientifically known as *Adansonia digitata*, is a tree found in the dry, hot savannahs of Australia, and Africa. It belonged to the Bombaceae family [20]. Obtaining baobab seeds, which are used by most people for medicine, food, and drink [21], generates massive amounts of waste shells.

According to the data published by FAO (Food and Agriculture Organization), Cameroon is harvesting a surface of about 760 ha annually (data valid for 2021 and 2022), cultivated with trees producing fruits in shells [22]. The quantity of baobab shells released depends on local production and fruit consumption. In the context of the circular economy concept, it is desired to valorise these residues by using them as adsorbent materials for the advanced elimination of some dangerous organic compounds from the wastewater.

Studies have been conducted to characterise these shells, and the findings indicate that their properties are particularly promising. For example, baobab shells contained 54.08% lignin, 24.87% cellulose, 21.05% hemicellulose, 5.17% ash, 6.48% moisture, and 1.22% carbon [23]. These unique properties make baobab hulls promising adsorbents for wastewater treatment [23].

Although much work has been done on the removal of emerging contaminants from water, the waste generated by baobab shells drew our attention due to their potential as a good candidate as adsorbent materials. In our study, we present materials (biosorbents obtained without chemical treatment and activated carbon) manufactured from *Adansonia digitata* (AD) hulls used to remove phenobarbital (PHB) in aqueous solution.

The goal of this research is to demonstrate the preparation of biosorbents of various sizes and activated carbon based on AD shells, as well as to evaluate their effectiveness against the PHB removal from water. The biosorbents used were freshly harvested and collected for free in northern Cameroon, notably from the Adamaoua region (Ngaoundéré). The characterization-employed techniques include Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX), thermogravimetric analysis (TGA), and zero-charge point pH (pH_{PZC}). Batch experiments were conducted to assess the adsorption capacities, isotherms, and kinetics of PHB adsorption on the prepared materials. An adsorption mechanism was suggested. By

using agricultural waste materials, available at a relatively reduced cost and environmentally friendly, we are minimizing waste production and contributing to sustainable agriculture.

To our knowledge, this study represents a novelty. We are presenting here, for the first time, materials derived from *Adansonia digitata* (AD) shells as adsorption materials used to eliminate phenobarbital from aqueous solutions.

2. Materials and Methods

2.1. Chemicals and Reagents

All chemicals were used without further purification. Phenobarbital ($C_{12}H_{12}N_2O_3$, 99%), sodium chloride (NaCl) and sodium hydroxide (NaOH) were purchased from Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA); borax ($Na_2B_4O_7$), and ammonium buffer solution were purchased from Merck (Rahway, NJ, USA); ethanol (C_2H_6O , 99%), hydrochloric acid (HCl) and phosphoric acid (H_3PO_4 , 85%) were purchased from Riedel–de Haën (Seelze, Germany). All the solutions were prepared using deionized water. *Adansonia digitata* shells were collected in northern Cameroon, more specifically, in the Adamaoua region (Ngaoundéré), and were washed with tap water to remove dirt.

2.2. Preparation of Adsorbents

BIOSORBENTS

The AD shells were crushed and sieved into various fractions (greater than 1.6 mm, greater than 0.16 mm and less than 0.16 mm). The particles were washed with distilled water and oven-dried for 3 h at 110 °C. The obtained materials were labelled as B1, B2 and B3, corresponding to each fraction, respectively.

AC ADSORBENT

Chemical activation was used to produce activated carbon, with phosphoric acid serving as the activating agent. In total, 10.0 g of dried and ground AD shells were impregnated with 6.3 mL of H_3PO_4 solution at the ratio 1:1. The mixture was left at room temperature for one hour to allow the reagents to be completely absorbed into the AD shells network. The impregnated AD shells were dried in an oven at 110 °C for 2 h, then cooled in a desiccator before being carbonized in a muffle furnace (Carbolite Furnace, Sheffield, UK) at 332 °C for 1 h and 37 min at a heating rate of 10 °C/min. We obtained the best conditions for the preparation of activated carbon using the Minitab software, version 18 applying the design of experiments methodology and, more specifically, using the central composite design. After furnace cooled down to ambient temperature, the obtained activated carbon was collected and washed with deionized water until neutral pH was obtained. The resulting material was labelled as being (AC).

2.3. Preparation of the Phenobarbital Solution

A total of 1000 mg/L of the stock solution of phenobarbital (Table 1) was prepared by dissolving 1000 mg of pure phenobarbital powder in a mixture of deionized water and ethanol in a ratio of 49:1 (980 mL of deionized water and 10 mL of ethanol). The working solutions with concentrations ranging from 1 mg/L to 250 mg/L were prepared by suitable dilution.

Table 1. Physico-chemical properties of phenobarbital [24].

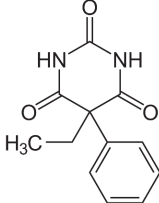
Molecular structure	
Molecular formula	$C_{12}H_{12}N_2O_3$ (5-ethyl-5-phenylbarbituric acid)

Table 1. *Cont.*

Molecular weight (g/mol)	232.2 g/mol
pKa	7.4
Appearance	white powder
Melting temperature	140 °C
solubility	Insoluble in water at 23 °C

2.4. Samples Characterisation

Various approaches were used to characterize the obtained samples. Thermogravimetric analysis data (TGA) coupled with Differential Scanning Calorimetric (DSC) was recorded on a TGA/-IST instrument (Thermal Analysis System TGA 2, METTLER TOLEDO, Greifensee, Switzerland), by heating the samples in an aluminium oxide crucible from 25 to 900 °C at a rate of 10 °C/min under a 50 mL/min nitrogen flow. The chemical properties of the adsorbents were examined under Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) using a Nicolet iS50FT-IR (Nicolet, Dracut, MA, USA) spectrophotometer, equipped with a DTGS detector which has a high sensitivity in the range of 4000 cm⁻¹ and 100 cm⁻¹. The FTIR spectra of ATR pellets of the prepared materials were recorded using a FTIR spectrophotometer in absorbance mode with a resolution of 4 cm⁻¹ to determine their surface functional groups. Each of the adsorbents were analysed using a scanning electron microscope (Quanta INSPECT F50, FEI Company, Eindhoven, The Netherlands) with an accuracy of 1.2 nm and an energy dispersive X-ray spectrometer (EDX) with a resolution of MnK of 133 Ev.

2.5. Adsorption Experiments

All adsorption experiments were carried out at 20 ± 0.6 °C, and the pH of the phenobarbital solution was adjusted from 1 to 9 using ammonia buffer. In total, 25 mL of a 50 mg/L phenobarbital solution at the desired pH was mixed with 25 mg of the adsorbent. The effect of the adsorbent dose was studied by varying the adsorbent mass in the range of 0.025 to 0.25 g. The mixtures were stirred on a multi-stage stirrer (ORBITAL SHAKER) for 60 min until equilibrium was reached. The suspension was then filtered through filter paper and diluted with borax buffer solution to obtain a pH of 9; for a dilution factor of 5, the phenobarbital concentration was then determined by UV-vis spectrophotometry with a UV-1900 spectrophotometer (Shimadzu, Kyoto, Japan) at λ = 275 nm. Phenobarbital adsorption isotherms on different adsorbents were determined by varying the concentration in the range of 1 to 250 mg/L. Similarly, the adsorption kinetics of phenobarbital on the different adsorbents were determined at different times in the range of 1 to 240 min. The quantity adsorbed at equilibrium and at time t was calculated according to Equations (1) and (2), respectively:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (2)$$

where, C₀, C_e and C_t represent the concentration of phenobarbital (mg/L) at the initial stage, equilibrium and at any time, respectively, V is the volume of the solution, and m is the mass of adsorbent sampled.

3. Results and Discussions

3.1. Thermogravimetric Analysis of Adsorbent Materials

Figure 1 depicts the TGA and DSC profiles of biosorbents and activated carbon. The TGA curves show two stages of weight loss over a temperature range of 25 to 900 °C in an inert atmosphere. The biosorbents experience an initial mass loss of 5.70%, 6.78%, and 7.80% for B1, B2, and B3 at temperatures ranging from 25 to 110 °C. For the AC, the initial mass loss is 9.55% in the temperature range of 25 to 100 °C. This mass loss can be attributed

to the loss of free water at the biomass surface and the onset of biomass decomposition, as indicated by the endothermic peak in the DSC profile.

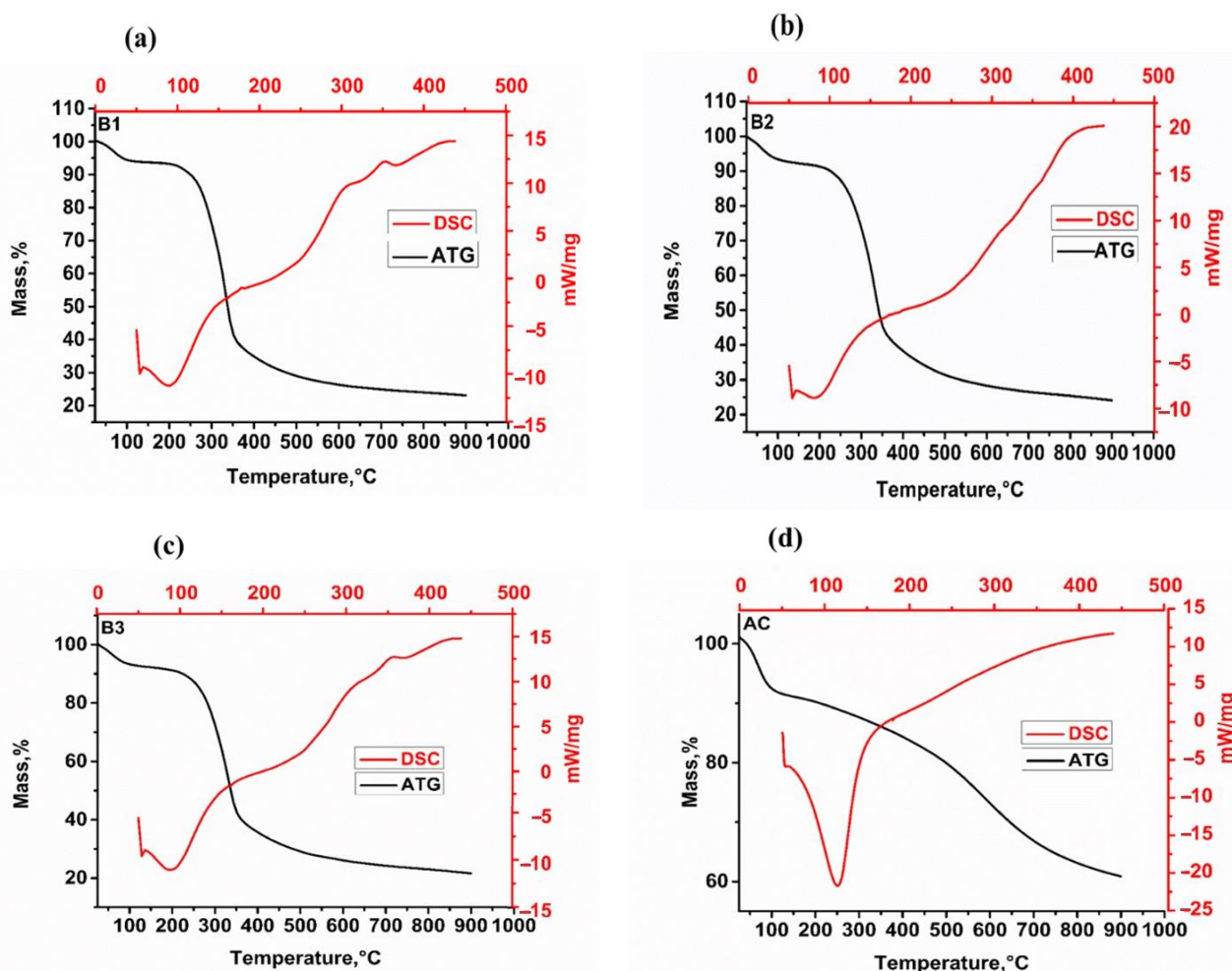


Figure 1. TGA and DSC of biosorbents (a)–B1, (b)–B2, (c)–B3 and the activated carbon (d)–(AC).

The main mass loss observed between 200 and 475 °C (B1), 200 and 484 °C (B2) and 200 and 378 °C (B3) can be attributed to the degradation of cellulose and one part of the lignin. Because this process generates heat, it is accompanied by an exothermic reaction observed on the DSC curves [25,26]. As a result, we can see that biosorbent mass loss is proportional to particle size; as the particle size decreases, mass loss increases, which can be explained by the fact that the finer the particle, the better the heat transfer, which also improves its reactivity [27]. For activated carbon, significant mass loss occurred in the temperature range of 95 to 846 °C; however, the percentage of mass loss decreases as the pyrolysis temperature increases, as evidenced by an endothermic peak on the DSC. Mass loss above 95 °C (9%) is due to the degradation and decomposition of lignin, which is still present in the material because the pyrolysis temperature used to obtain activated carbon was only 332 °C. Furthermore, mass loss can be linked to the degradation of inorganic species such as CaCO_3 , K_2CO_3 , and MgCO_3 [28]. Activated carbon has the highest rate of mass loss of all the materials, so we can conclude that it has the greatest reactivity.

3.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Figures 2 and 3 show the FTIR spectra of biosorbents B1, B2 and B3 (Figure 2) and of B3 and AC (Figure 3). Given the similarities presented in the literature, the following functional groups can be identified from the characteristic peaks, representing the adsorption bands typical for AD shells.

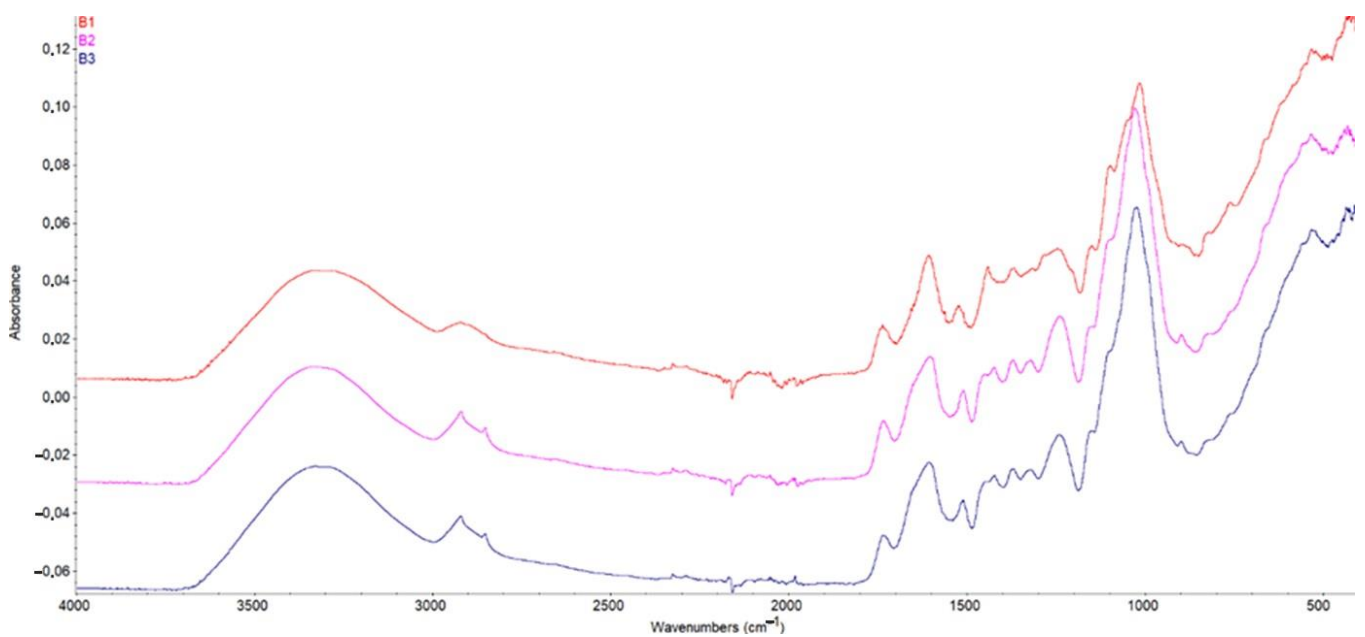


Figure 2. FTIR spectra of biosorbents B1, B2 and B3.

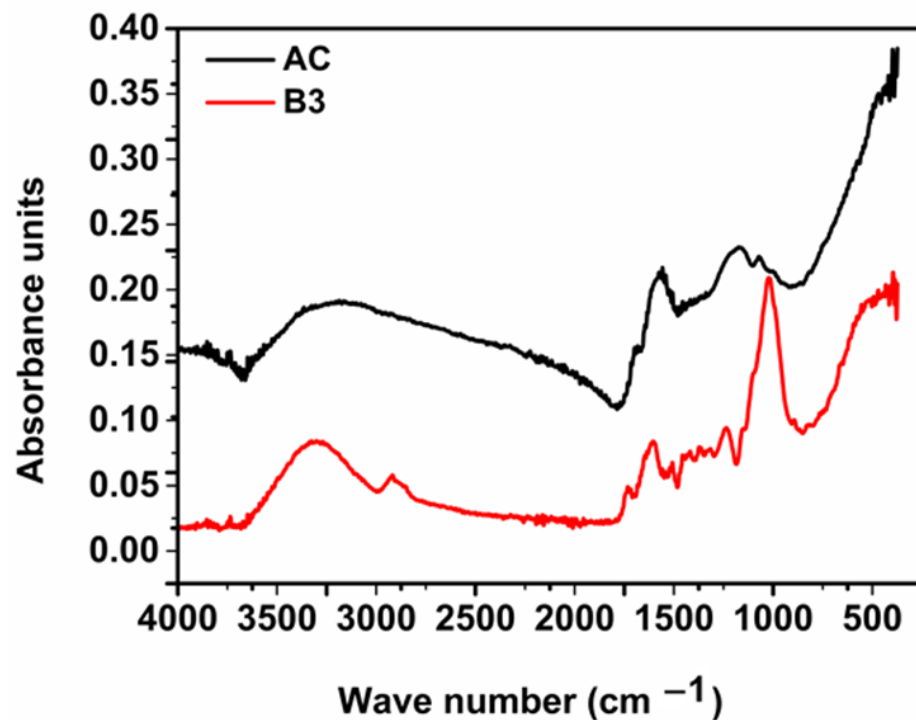


Figure 3. FTIR spectra of activated carbon AC and biosorbent B3.

The peaks at 3300 cm^{-1} (biosorbents) and 3205 cm^{-1} (AC) correspond to hydroxyl group -OH (associated with alcohol or phenol). The presence of hydroxyl groups indicate that the adsorbents can adsorb polar organic compounds or compounds with N-H bonds associated with amines. The adsorption band at 2916 cm^{-1} (biosorbents) corresponds to an absorption band caused by the vibrations of methyl groups (C-H) in organic molecules. This could imply the presence of alkylated compounds in baobab shells. Peaks at 1730 cm^{-1} (biosorbents) correspond to an absorption band characteristic of carbonyl bonds (C=O) found in ketones, aldehydes, and esters. This suggests that there are carbonyl-containing compounds in baobab hulls. Peaks at 1604 cm^{-1} (biosorbents) are typically attributed

to the vibrations of aromatic groups (C=C) found in phenolic compounds or aromatic heterocycles. This could imply the presence of aromatic compounds in baobab husks. Peaks at 1507 cm^{-1} (biosorbents) and 1577 cm^{-1} (AC) correspond to the vibrations of aromatic groups, confirming the presence of aromatic compounds in baobab shells. These groups may contribute to the activated carbon's adsorption capacity for aromatic compounds. The bands at 1243 cm^{-1} (biosorbents) and 1181 cm^{-1} (AC) are commonly associated with C–O group vibrations (ether or alcohol bonds). These groups may be linked to compounds like alcohols, ketones, esters, or ethers. The peaks at 1013 cm^{-1} could indicate vibrations of a C–O–C group (ether bond) or C–OH (alcohol group). The 428 cm^{-1} peaks are generally associated with vibrations of C–C bonds in carbon chains or C–Cl vibrations in halides [29]. The prepared activated carbon has less chemical function than biosorbents due to carbonization.

3.3. SEM and EDX Analysis

The surface structure morphology of AD shells has been visualized using high-resolution SEM (Figure 4). SEM and EDX analyses of biosorbents derived from AD shells are shown in Figure 4a–c. The images show a complex structure with irregular girth, smooth and criss-cross filaments that form a compact mesh, similar to an asymmetrical box set. The illustration depicts spongy surfaces with irregular textures, routing duct, surface cavities, and well-developed porosity because of the presence of a few randomly distributed pores of various sizes. The adsorption capacity increases with the development of the pore structure. The EDX graphs show that all the samples contain elements such as K, O, Ca, P, Mg, Cl, and P, along with traces of other chemical elements.

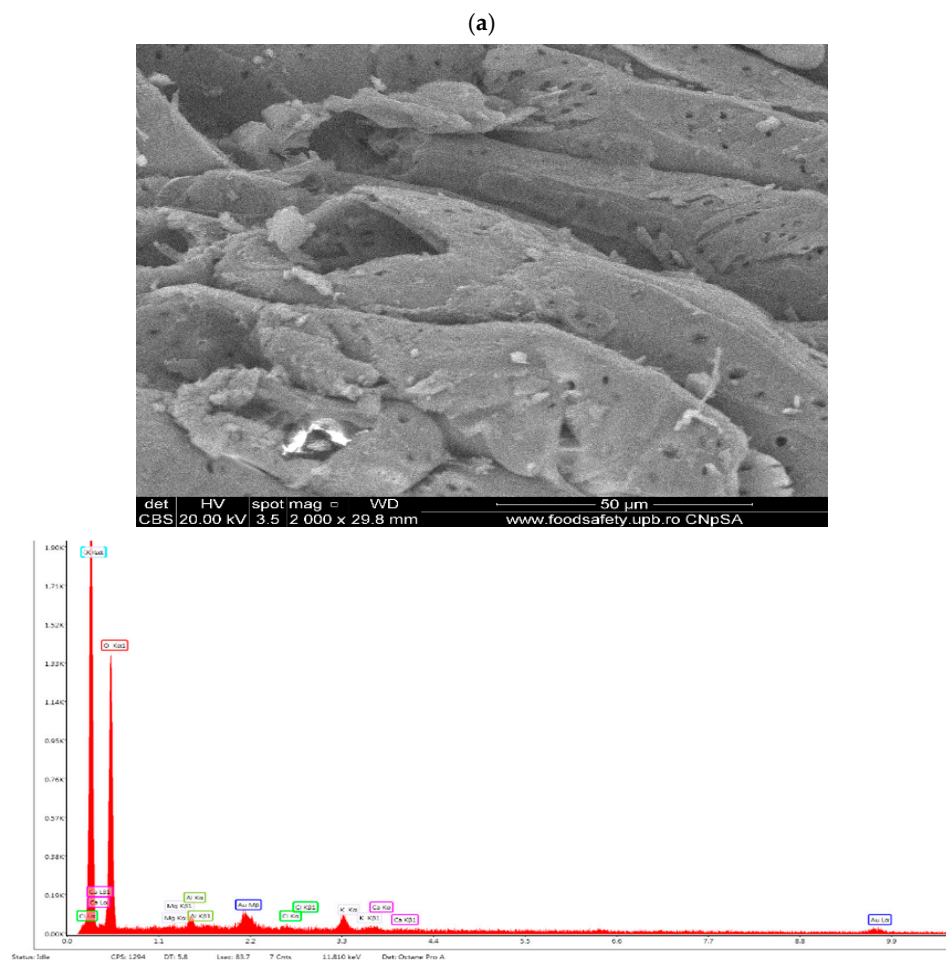


Figure 4. Cont.

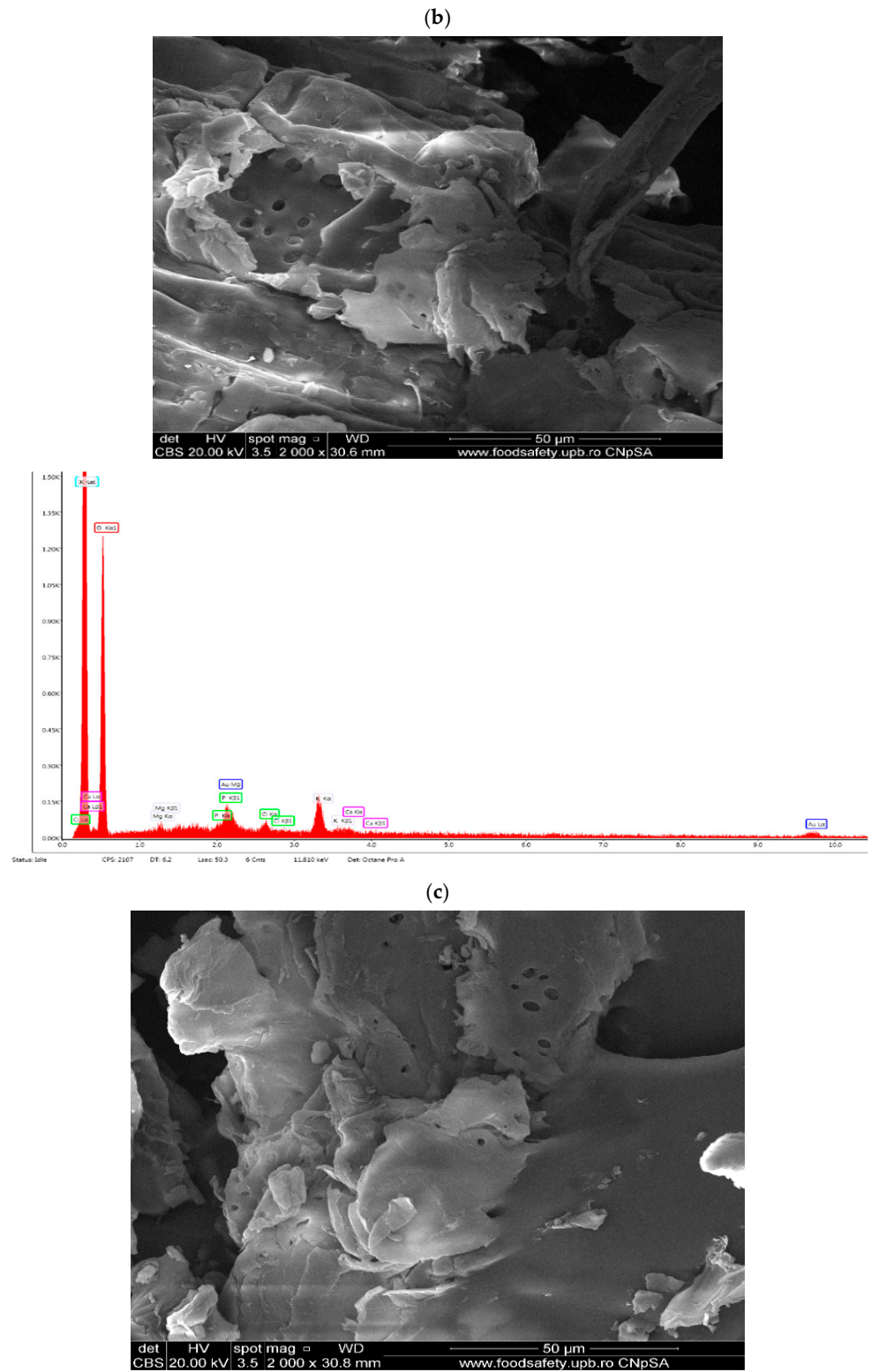
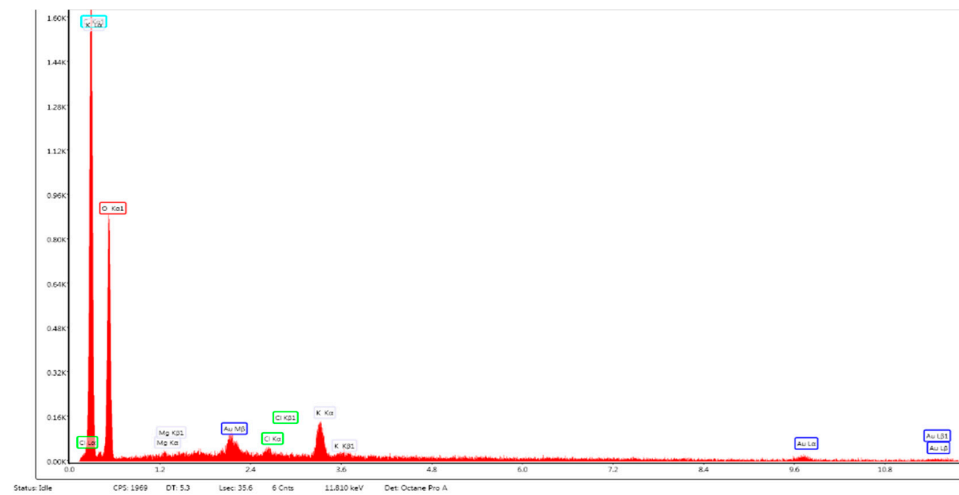


Figure 4. Cont.



(d)

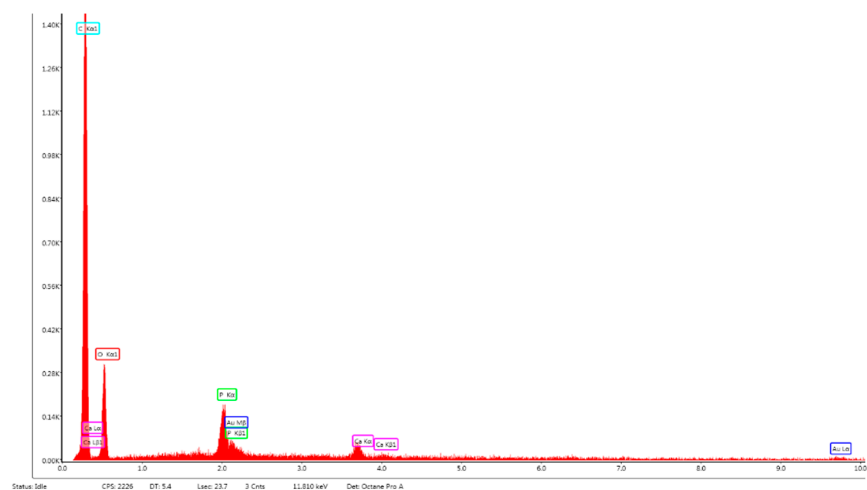
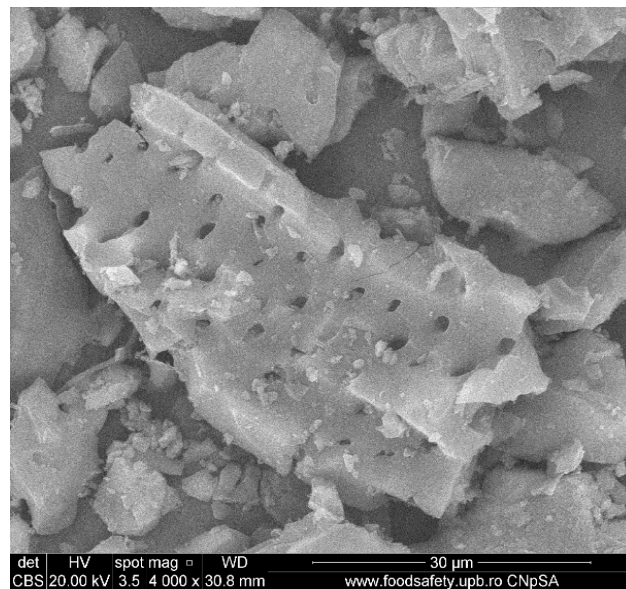


Figure 4. SEM of biosorbents B1 diameters >1.6 mm (a); B2 diameters > to 0.16 mm (b); B3 diameters < to 0.16 mm (c); activated carbon (d).

Figure 4d depicts the SEM/EDX image of activated carbon formed by the chemical activation of baobab shells with phosphoric acid. The use of phosphoric acid as an activator

resulted in the development of porosity. As shown in Figure 4d, the surface appears to be more porous than the raw material. According to the EDX results (Figure 4d), the high percentage of phosphorus present in AC was expected because it was activated with H_3PO_4 , resulting in the incorporation of phosphorus into the structure of AC. Furthermore, the potassium content decreased until it vanished, in comparison to the biosorbents, allowing the carbon to take its place, and the oxygen content decreased. The decrease is due to the increase in temperature.

3.4. pH of Point Zero Charge (pH_{PZC})

The surface charge of the adsorbent is mainly determined by its point of zero charge and the pH of the solution in which it is found. To determine the point of zero charge shown in Figure 5, we followed the protocol proposed by Mehrabi et al. (2015) and Bakatula et al. (2018) [30,31].

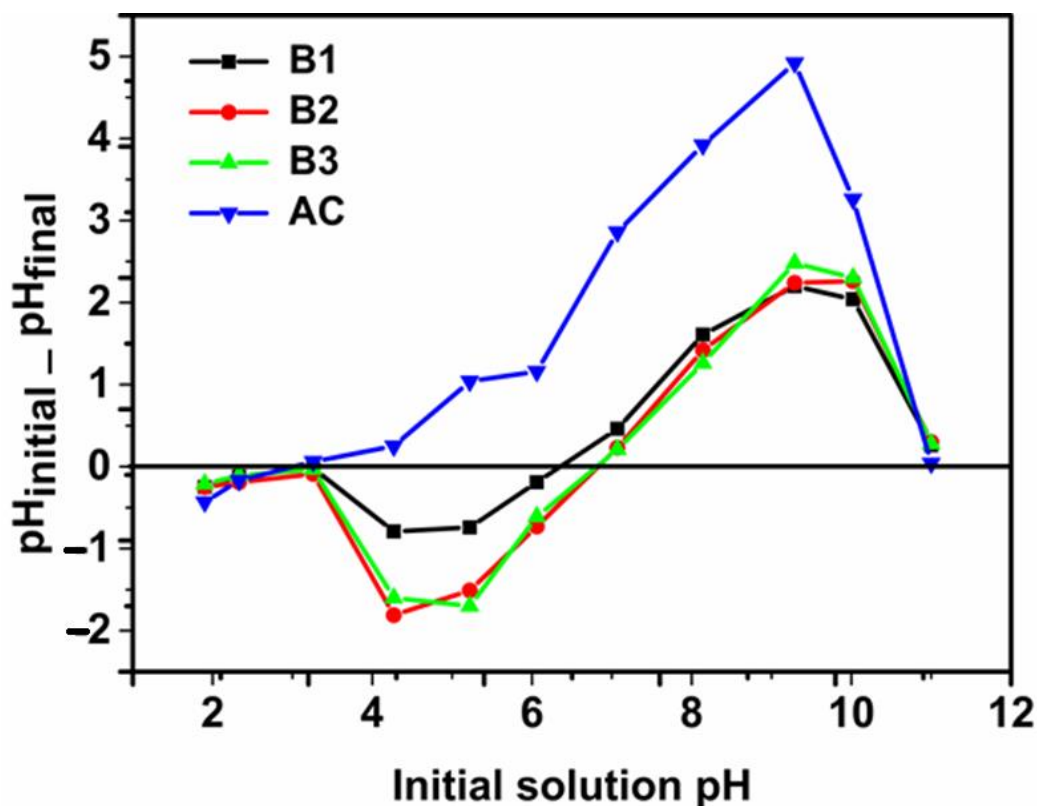


Figure 5. pH of zero charge, pH_{PZC} .

The determination of the point of zero charge was carried out using a decimolar solution of NaCl. The pH was adjusted with a 0.1 M solution of NaOH and HCl in the range of 1 to 11. Then, 0.1 g of adsorbents were mixed with 20 mL of solution and stirred for 24 h. The pH of the filtrate was measured and the curve in Figure 5 was obtained (for AC $pH_{PZC} = 3.2$; for B1 $pH_{PZC} = 6.3$; for B2 and B3 $pH_{PZC} = 6.8$). At $pH > pH_{PZC}$, the surface of our adsorbents is negative and, at $pH < pH_{PZC}$, it is positive. The pK_a value of phenobarbital is 7.4 and, below this value, it remains in neutral form [32].

3.5. Phenobarbital Adsorption Tests

To perform the PHB adsorption study, experiments with different pH solution, PHB initial concentration, contact time, and adsorbent dose were carried out. The results are represented in Figure 6a–d.

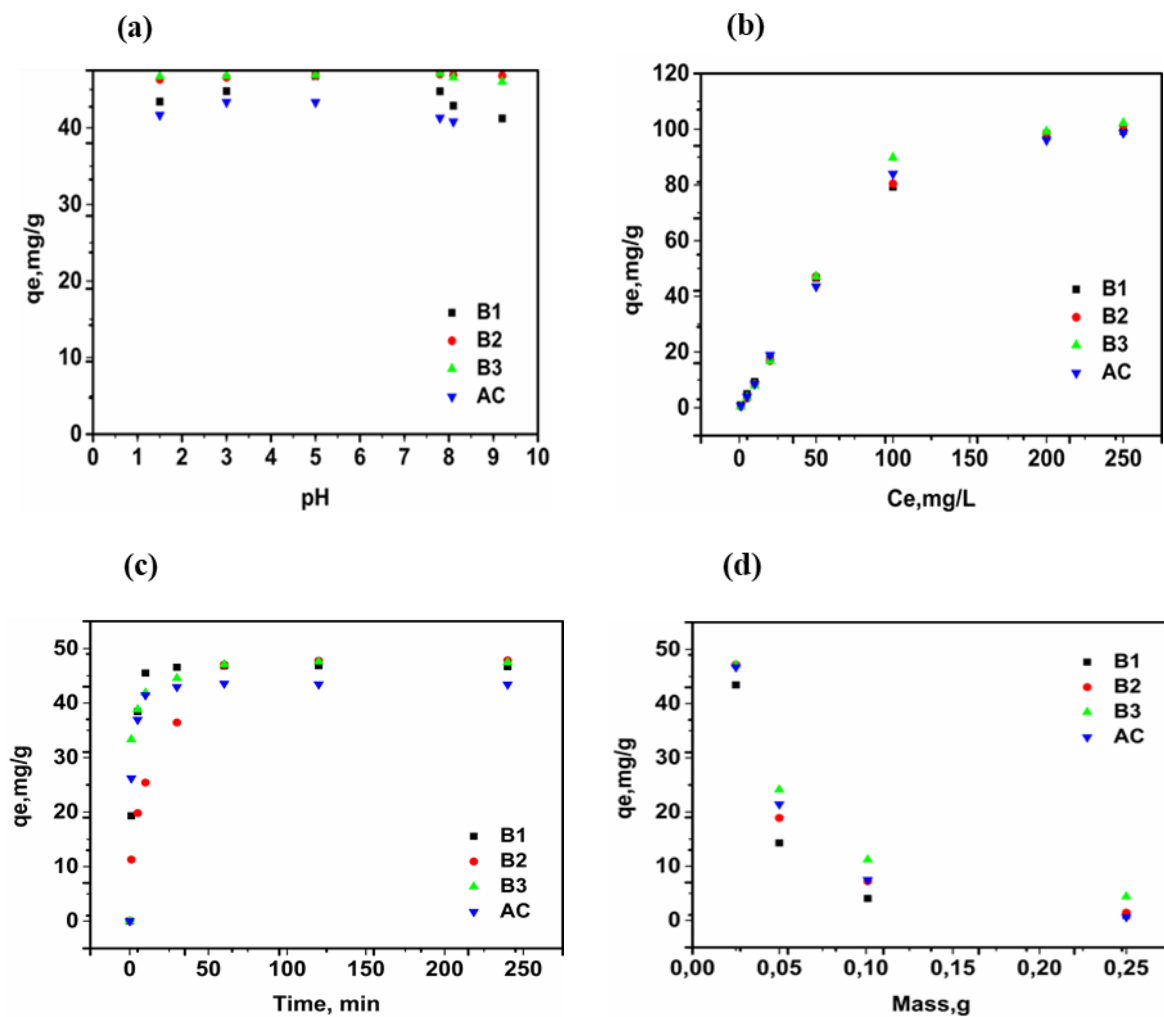


Figure 6. Influence of working conditions: pH, (a); Initial concentration, (b); Contact time, (c); Adsorbent dose, (d).

3.5.1. Effect of pH Variation

The study of the pH effect is an important step in the adsorption experiments since it involves both the surface functional groups of the adsorbent and the ionization state of the adsorbate. This phenomenon can cause electrostatic attraction or repulsion between the adsorbent and adsorbate [33]. The surface charge of the adsorbent is mainly determined by its point of zero charge and the pH of the solution in which it is found. The adsorbent surface charge is negative at $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ and positive at $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, indicating a positively charged surface in an acidic environment. This eliminates the possibility of electrostatic interaction between adsorbents and phenobarbital in acidic media, explaining why the amount adsorbed as a function of pH varies little from point to point. The high values for adsorption capacity indicate the presence of π - π interactions and hydrogen bonds. Adsorption is hampered in basic media due to the electrostatic repulsion between the adsorbent and adsorbate. In the range of the pH values studied, presented in Figure 6a, the quantity of the phenobarbital adsorbed varies little from one point to another. Similar findings were obtained by [33]. This small variation in pH tells us that the adsorption mechanism is not mainly due to electrostatic interactions but rather to the interactions between phenobarbital and the different adsorbents involving π - π interactions and hydrogen bonds. The biosorbents and activated carbon used in this study showed good adsorption capacity for phenobarbital at the various pH values studied. For the remainder of the work, the experiments were carried out at pH 7.4, which is close to the natural pH of phenobarbital.

3.5.2. Effect of Initial PHB Concentration

The effect of the initial concentration was investigated by varying the PHB concentration in the range of 1 to 250 mg/L, using an adsorbent dose of 0.025 g and a contact time of 60 min. The results are depicted in Figure 6b. Increasing the initial concentration of the solution increases the amount adsorbed for all materials until the active sites are nearly saturated. This increase is because, as the concentration of the adsorbate increases, the distance between the phenobarbital molecules decreases, allowing the pollutant to diffuse more rapidly, thereby favouring adsorption.

3.5.3. Effect of Contact Time

The effect of contact time on PHB adsorption was investigated over a range of 1 to 240 min. Solutions were collected at various stirring times, filtered, and the results are shown in Figure 6c. The adsorbed quantity increases in time until equilibrium is reached (rate of adsorption equals rate of desorption). At 10 min, the adsorbed quantities are 45.5, 25.4, 41.9, 41.5 mg/g for B1, B2, B3, and AC, respectively. At 60 min, when the adsorbent surface is fully saturated, the equilibrium adsorbed quantities are 46.8, 47.0, 47.1, 43.6 mg/g, for B1, B2, B3, and AC, respectively. Adsorption capacity was already high within the first 10 min, as demonstrated by [14]. Biosorbent B3 demonstrated a higher adsorption capacity than B1, B2, and AC because it has the smallest particle size and, thus, has the highest specific surface area. Biosorbents' high affinity for phenobarbital could be attributed to the presence of chemical functions on their surface that are absent on the carbon surface, such as the carbonyl function of aldehydes or ketones, as confirmed by FTIR analysis. Furthermore, the higher PHB adsorption of B3 compared to AC could be explained by the fact that the adsorption process in this case is not only determined by the specific surface area, but also by the interactions between adsorbent and adsorbate.

3.5.4. Effect of Adsorbent Dose

The effect of varying the adsorbent mass on PHB removal was investigated by adjusting the adsorbent mass in the range of 0.025 to 0.25 g. These were mixed with 25 mL of PHB solution; after 60 min, the solutions were filtered, and the filtrate was analysed. Figure 6d shows the amount of PHB adsorbed as a function of adsorbent mass. The adsorption process is influenced by the adsorbent dose; as the adsorbent quantity decreases, the amount of PHB adsorbed per gram of adsorbent increases ($m = 0.25$ g, $q_e = 4.394$ mg/g; $m = 0.025$ g, $q_e = 47.172$ mg/g). The maximum adsorption capacity is achieved at a mass of 0.025 g. At higher adsorbent mass, a decrease in the adsorbed quantity per gram of adsorbent was observed; although the higher mass results in a greater number of active sites available for interaction with the adsorbates, the adsorbed quantity tends to decrease. This is due to adsorbent particle agglomeration, which limits the access to the available adsorption sites by increasing the adsorption path [34].

3.5.5. Effect of Particle Size

Particle size is an important factor in determining the adsorption capacity. The effect of particle size on PHB adsorption on various adsorbents was investigated. As explained in the section "Preparation of biosorbents", the materials B1 to B3 have different particle sizes. The experimental results showed that the amount of PHB adsorbed increases as the particle size decreases. This is explained by the fact that, for the same material, the smaller the particle size, the larger the contact surface, and the adsorption process is intensified [35]. This is the case of biosorbents. However, it should be noted that the activated carbon, having the smallest particle size (0.075 mm), was not the most effective adsorbent. This could be explained by the fact that, in our case, adsorption is determined not only by the adsorbent's specific surface area, but also by the chemical functions that exist on its surface. The adsorption isotherms confirmed that chemisorption is taking place.

For biosorbents, we conclude that, as the particle size decreases, the amount adsorbed increases because the larger the particle size, the greater the diffusional resistance to mass

transfer. Because the path length is longer in bigger particles than in smaller particles, the adsorption capacity of larger particles is lower.

For comparison purposes, the obtained q_e values and data reported in the literature for several AC and biosorbents are given in Table 2. It can be seen that the materials we have tested have values higher than other reported biomass-based adsorbents.

Table 2. Values of equilibrium-adsorbed quantities.

Sample	q_e mg·g ⁻¹	Reference
B1	46.8	This work
B2	47.0	This work
B3	47.1	This work
AC	43.6	This work
Powered AC	0.41	[36]
Granular AC	0.29	[36]
PES (polyethersulfone)—AC	0.31	[36]
Garcinia kola powdered seeds	30.3	[37]
Polymeric adsorbent	2.485	[38]

3.6. Adsorption Kinetics Studies

To determine the PHB adsorption mechanism on the four different adsorbents, four non-linear kinetics models were used: pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich, and intra-particle diffusion. The fitting curves and relevant calculated parameters for all kinetic models are shown in Figure 7 and Table 3.

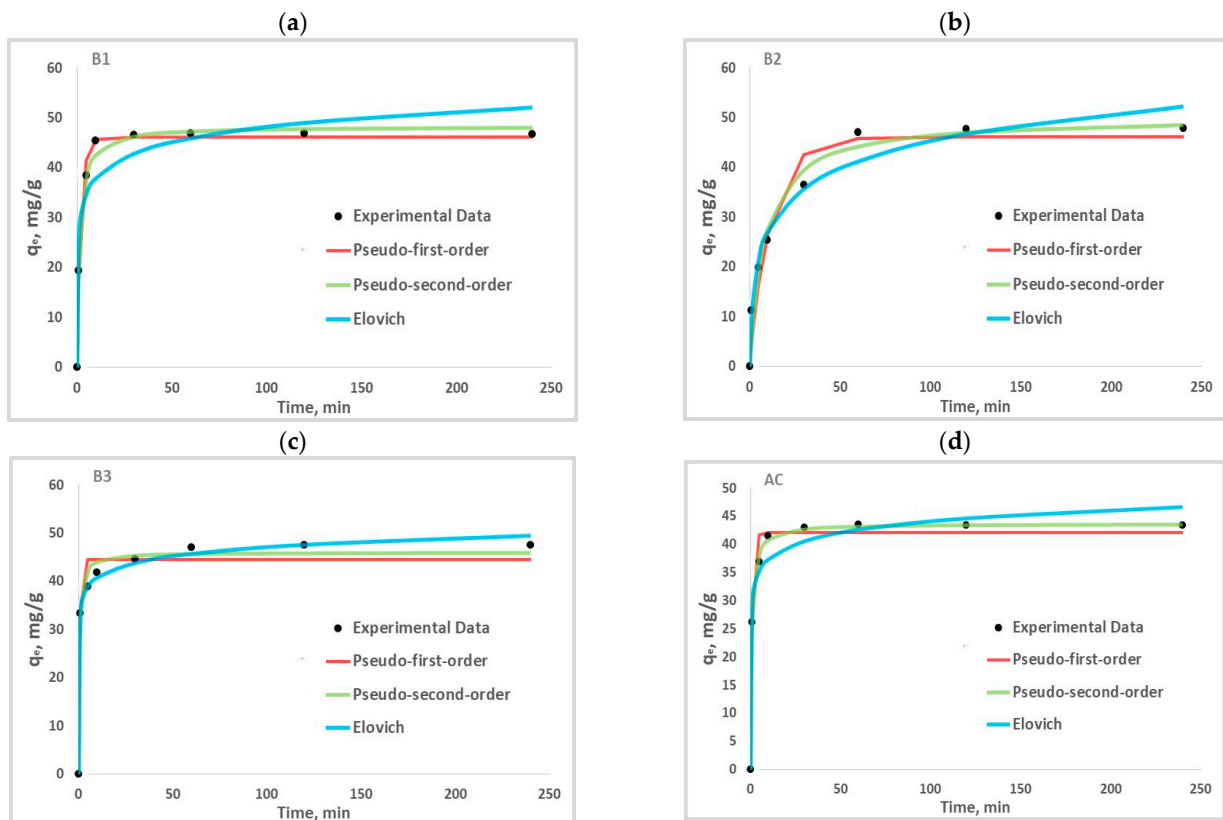


Figure 7. Cont.

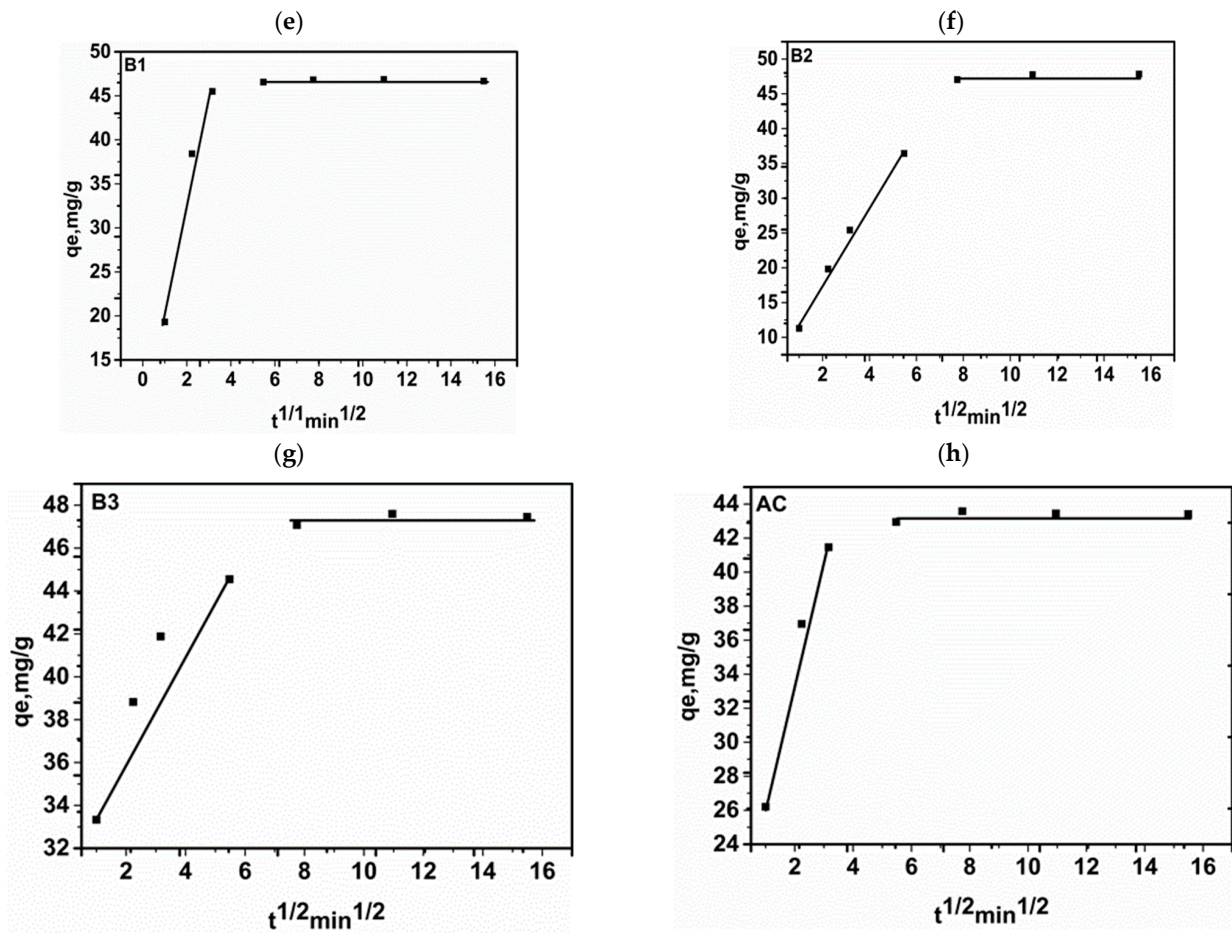


Figure 7. Pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich kinetic model (a–d) and intra-particle diffusion model (e–h).

Table 3. Parameters and fitting coefficients for kinetic models.

	Unit	B1	B2	B3	AC
q_e (exp)	($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	46.82	47.05	47.08	43.58
Pseudo-first order model					
q_e (cal)	($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	46.225	46.114	44.589	42.094
k_1	(min^{-1})	0.452	0.086	1.366	0.939
R^2	/	0.992	0.957	0.963	0.981
RMSE	/	1.649	4.410	3.252	2.230
χ^2	/	0.610	16.643	1.424	0.719
Pseudo-second order model					
q_e (cal)	($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	48.254	50.099	45.971	43.706
K_2	($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.016	0.002	0.049	0.033
R^2	/	0.994	0.977	0.985	0.998
RMSE	/	1.484	3.102	2.109	0.679
χ^2	/	0.352	6.735	0.631	0.073
Elovich model					
A	($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	2.22×10^3	22.915	893,573.914	104,317.757
B	($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.225	0.125	0.367	0.342
R^2	/	0.903	0.973	0.995	0.963
RMSE	/	5.606	3.223	1.234	3.094
χ^2	/	5.403	1.550	0.207	1.579
Intra-particle diffusion model					
Stage 1					
K_{id1}	($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	12.28	5.54	2.39	7.14
C_1	($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	8.19	6.78	32.52	19.63
R^2	/	0.96	0.99	0.88	0.97
Stage 2					
K_{id2}	($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$)	0.05	0.09	0.04	0.03
C_2	($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	46.33	46.88	43.03	
R^2	/	0.75	0.73	0.39	0.24

Higher R^2 values correlate with lower RMSE and χ^2 values. In comparison to other models, the pseudo-second order model best describes the kinetic data for PHB adsorption on B1, B2, and AC, while the Elovich model best describes the adsorption kinetics of B3 (Figure 7a–d). The pseudo-first order and pseudo-second order models indicate that physical and chemical adsorption play important roles in PHB retention on the studied materials [19]. In addition, the value of q_e calculated from the pseudo-first-order model was closer to the experimental value of q_e . The error functions (RMSE and χ^2) of the pseudo-second order model were very small compared to the other models, as shown in Table 3. Table 4 shows the mathematical expression of the kinetic models. The Elovich model's initial rate constant (α) for B3 is higher than for B1 and B2, indicating that the size of our adsorbents affects the adsorption mechanism due to their specific surface area. The initial rate constant α for AC is higher than that of the biosorbents because it has a larger specific surface area; but this value is close to that of B3 which suggests that B3 has characteristics close to AC. We note that, the initial rate constant (α) is higher than the desorption rate constant, (β) which suggests that there is chemical reaction on the heterogeneous surface of the adsorbents [39].

Table 4. Mathematical expression of kinetic models.

Kinetic Model	Mathematical Expression
Pseudo-first order	$q_t = q_1 (1 - e^{-k_1 \cdot t})$ q_1 : is the maximum amount of solute adsorbed on the solid surface by mass of adsorbent at equilibrium (mg g^{-1}) q_t : is the amount of solute adsorbed on the solid surface at time t (mg g^{-1}) k_1 : is pseudo-first-order kinetic constant (min^{-1})
Pseudo-second order	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$ q_e : the maximum amount of solute adsorbed on the solid surface by mass of adsorbent at equilibrium (mg g^{-1}) q_t : is the amount of solute adsorbed on the solid surface at time t (mg g^{-1}) k_2 : is pseudo-second order kinetic constant ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) t : contact time (min^{-1})
Intra-particle diffusion model	$q_t = K_{id} t^{1/2} + C$ q_t : adsorbed mg g^{-1} at the t and equilibrium times K_{id} : ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) is constant intraparticle diffusion C : is the intercept of the plot
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t)$ α : initial rate constant β : desorption rate constant t : contact time (min^{-1})

The Weber and Morris intra-particle diffusion model was used to assess the limiting steps in PHB adsorption on the studied materials. The plot of q_e versus $t^{1/2}$ (Figure 7) shows that PHB retention on all our adsorbents involve several steps. Mutavdžić Pavlović et al. (2021), [40] found that the emerging contaminant PHB was retained on adsorbents following three limiting steps: external diffusion of PHB from the bulk solution to the external surface of the adsorbent; internal diffusion of PHB through the pores of the adsorbent; last step achievement of the equilibrium.

Figure 7e–h shows us two linear sections with different values of slope and y-intercept. This suggests that during PHB internal diffusion, various steps could be involved. Stage 1 corresponds to adsorption by macro and mesopores, on the outer surface of the adsorbents and leads to the saturation of the latter. Once the outer layer is saturated, stage 2 begins, and the phenobarbital gradually seeps into the micropores. This is characterised by the values of the velocity constant (K_{id}) and the constant (C) describing the thickness of the

boundary layer in the order $K_{id1} > K_{id2}$ and $C_1 > C_2$, respectively (Table 3); similar results were obtained by Sotelo et al. (2013) [41]. These values confirm the fact that the adsorption rate decreases progressively while the effect on the boundary layer increases during the phenomenon. The intra-particle diffusion model does not describe the adsorption mechanism of PHB on our adsorbents in view of its poor agreement between experimental and calculated data (low R^2 values).

3.7. Adsorption Isotherm Studies

Adsorption isotherms help us understand how the PHB molecules interact with the active sites of the adsorbent [42]. To describe the behaviour of the contaminant phenobarbital on the studied adsorbents, four nonlinear isotherm models were investigated: Langmuir, Freundlich, Dubin-Kaganer-Radushkevich (D-K-R), and Sips. PHB adsorption isotherms on the four adsorbents investigated are obtained by plotting the adsorbed quantity (q_e) against the equilibrium concentration (C_e) for each material (Figure 8). These plots are all part of the L-type isotherm, according to the Giles table [43]. L-type isotherms, also known as Langmuir isotherms, show that the total number of adsorption sites remains constant, whereas increasing the number of adsorbed molecules reduces the number of available sites.

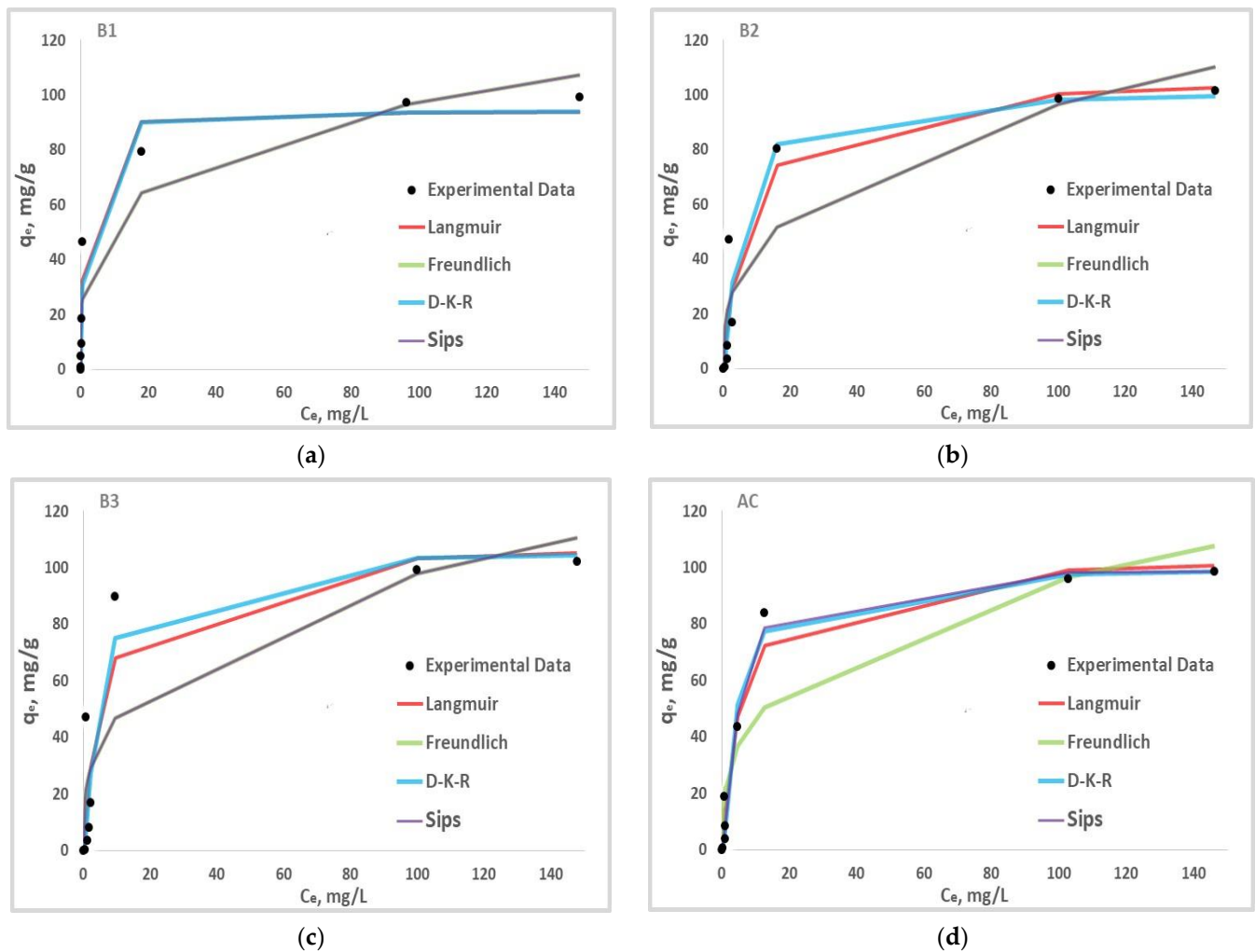


Figure 8. Langmuir, Freundlich, D-K-R and Sips isotherm adsorption model for B1 (a), B2 (b), B3 (c) and AC (d).

The values of the models' parameters are given in Table 5 and the expressions of the models' mathematical representations are given in Table 6. The Langmuir model describes

the PHB adsorption on B1 and B2 best due to its high R^2 values. The isotherm assumes that adsorption occurs on a monolayer with strong interactions between the adsorbate and the adsorbent. On the other hand, the fact that the separation factor R_L is less than one for all materials indicates that the adsorption process is favourable [44]. The Freundlich model fitting values of $0 < 1/n < 1$ confirm this observation, indicating favourable adsorption [45].

Table 5. Langmuir, Freundlich, D-K-R and Sips isotherm adsorption parameters for PHB adsorption on B1, B2, B3 and AC.

	Unit	B1	B2	B3	AC
Langmuir model					
q_m	($mg \cdot g^{-1}$)	94.295	107.553	109.296	104.575
K_L	($L \cdot mg^{-1}$)	1.297	0.140	0.176	0.177
R_L	/	0.025	0.192	0.159	0.159
R^2	/	0.964	0.922	0.851	0.973
RMSE	/	8.529	12.895	18.420	7.412
χ^2	/	17.826	60.812	128.493	21.342
Freundlich model					
K_F	($L \cdot g^{-1}$)	32.131	20.134	23.354	22.818
$1/n$	/	0.241	0.341	0.311	0.311
R^2	/	0.918	0.846	0.758	0.864
RMSE	/	12.899	18.109	23.497	16.753
χ^2	/	47.589	81.417	124.158	60.902
D-K-R					
q_s	($mg \cdot g^{-1}$)	94.783	101.965	107.069	100.987
K_{ad}	($mol^2 \cdot J^{-2}$)	0.0003	0.001	0.001	0.001
E	($KJ \cdot mol^{-1}$)	36.863	18.393	18.637	18.686
R^2	/	0.958	0.912	0.839	0.973
RMSE	/	9.372	13.828	19.420	7.568
χ^2	/	18.860	60.623	292.607	62.350
Sips model					
q_{Ms}	($mg \cdot g^{-1}$)	309,067.602	238,102.362	248,308.508	99.589
K_S	($L \cdot g^{-1}$)	0.0001	8.453×10^{-5}	9.40×10^{-5}	0.109
n_S	/	0.242	0.341	0.311	1.394
R^2	/	0.959	0.920	0.874	0.991
RMSE	/	13.932	19.559	25.379	6.482
χ^2	/	47.586	81.425	124.191	35.321

Table 6. Mathematical expression of adsorption isotherm models.

Isotherms Models	Mathematical Expression
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$ q_e : the amount of adsorbate ($mg \cdot g^{-1}$) C_e : adsorbate equilibrium concentration ($mg \cdot L^{-1}$) q_m : Langmuir constant related to adsorption capacity K_L : Langmuir constant related to energy of adsorption $R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$ q_e : the amount of adsorbate ($mg \cdot g^{-1}$) C_e : adsorbate equilibrium concentration ($mg \cdot L^{-1}$) K_F : Freundlich constant related to adsorption capacity n : Freundlich constant related to adsorption intensity
D-K-R	$q_e = q_m \cdot e^{-KD\epsilon^2}$ q_e : the amount of adsorbate ($mg \cdot g^{-1}$) ϵ : polanyi potential K_D : free energy
Sips	$q_e = \frac{q_s (K_s \cdot C_e^{n_s})}{1 + (K_s \cdot C_e^{n_s})}$ q_s : is the monolayer adsorption capacity ($mg \cdot g^{-1}$) n_s : describes the adsorbent surface heterogeneity K_s : Sips isotherm constant related to energy of adsorption ($L \cdot mg^{-1}$)

The data collected from the Langmuir and Freundlich models are typically not sufficient to describe the physical or chemical nature of the adsorption process. The Dubinin–Kaganer–Radushkevich (D-K-R) isotherm is widely used to describe an adsorption mechanism with a Gaussian energy distribution over a heterogeneous surface [30].

This model is frequently used to distinguish between the physical and chemical adsorption of adsorbate molecules based on their average free energy E .

According to Table 5, given the small values of the D-K-R adsorption isotherm's K_{ad} and the energy constant (E) for all adsorbents above 8 kJ/mol, the chemisorption with the creation of chemical bonds dominates the adsorption processes. This reinforces the Langmuir model's premise of strong interactions between adsorbents and adsorbates. With R^2 values close to one, the Sips isotherm model accurately represents the adsorption mechanism on adsorbents B3 and AC. This isotherm, with a value of nS (representing surface heterogeneity) other than unity, suggests that adsorption takes place on a heterogeneous surface [46].

3.8. Adsorption Mechanism

Figure 9 depicts the proposed mechanism for PHB adsorption onto a biosorbent. Various interactions have been proposed, including $n-\pi$, $\pi-\pi$, hydrogen bonding [39,47], and the Yoshida bond [48]. It is important to note that the adsorption mechanism is determined by the adsorbent's properties (surface functional groups, surface area, contact area, and pore size distribution) as well as the adsorbate's properties.

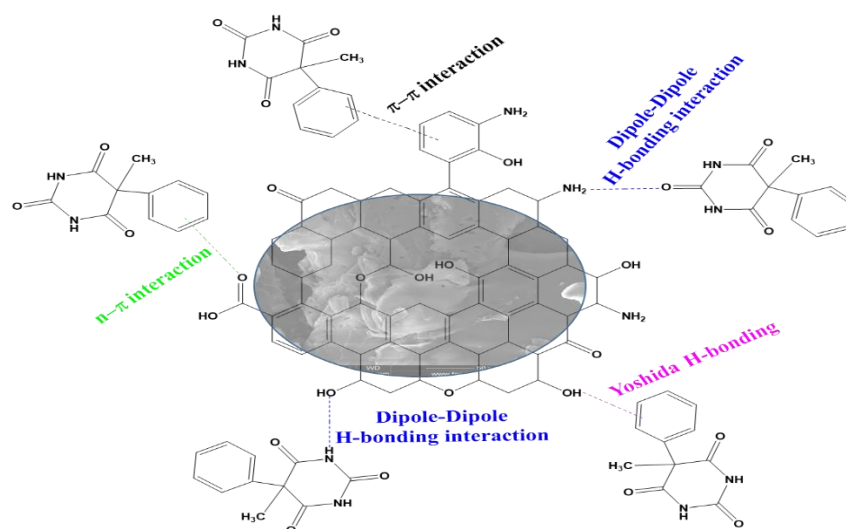


Figure 9. Mechanism of phenobarbital adsorption.

- The $n-\pi$ interaction studied involves the carbonyl oxygen (as electron donor) on the adsorbent surface and the aromatic rings of the organic pollutant (electron acceptor) [49].
- According to Żółtowska-Aksamitowska et al. (2018) [50], the $\pi-\pi$ interaction between the π electrons of the material (donor) and the π electrons of the aromatic ring of the adsorbate (acceptor) plays a minor role in the adsorption of organic materials on weak aromatic structures (biosorbents). This is in contrast to the activated carbon behaviour [51].
- Hydrogen interactions are important factors contributing to adsorption; they involve a hydrogen atom and an electronegative atom (oxygen) [51].

The Van der Waals force is identified as a key contributor to adsorption because adsorption of organic compounds onto biosorbents via a pore-filling mechanism is less important compared to surface interactions [52].

4. Cost Evaluation, Economic and Environmental Analysis

The cost of developing an adsorbent for wastewater treatment is an essential concern [19,53]. This study calculated the cost of producing activated carbon and biosorbent based on the cost of power in the AD production location (Cameroon). The raw material (baobab shells) was collected for free in northern Cameroon, notably Adamaoua (Ngaoundéré). The demineralized water used for washing was obtained from the laboratory's own facilities; the impregnation, carbonisation, washing, and drying steps, as well as the grinding stages for biosorbent production, were all considered in the cost evaluation of activated carbon production (Table 7). Given that the cost of energy in Cameroon is around 0.16 USD/kWh, the projected cost of producing 1 kg of activated carbon is 8.19 USD, and 1 kg of biosorbent is 5.82 USD.

Table 7. Activated carbon and biosorbent production's cost estimation.

Step	Sub-Sections	Cost Break-Up	Total Cost (USD/kg of Material)
Raw material processing	Collection of raw materials	Cost of raw material	0.0
Transportation cost			0.48
Preparation of biosorbent	Washing process	Washing cost 1 L of demineralized water corresponds to 0.16 USD, for this step we used 10 L of demineralized water. $5 \times 0.16 = 0.8$	0.8
Preparation of biosorbent	Drying process	Drying cost $\text{Hours} \times \text{power} \times \text{unit cost} = 24 \times 0.75 \times 0.16$	2.88
Preparation of biosorbent	Crushing process	Crushing cost 1 kg crushed in the machine corresponds to 1.66 USD	1.66
TOTAL			5.82
Preparation of AC	Impregnation with H ₃ PO ₄	Impregnation with H ₃ PO ₄ cost $\text{Hours} \times \text{power} \times \text{unit cost} + \text{amount of H}_3\text{PO}_4 \times \text{unit cost} = 2 \times 0.75 \times 1.6 + 6.3 \text{ mL} \times 176.26/2500 \text{ mL}$	2.84
Preparation of AC	Carbonization process (AC)	Carbonization cost $\text{Hours} \times \text{power} \times \text{unit cost} = 1.37 \times 1.8 \times 0.16$	0.39
Preparation of AC	Drying process (AC)	Drying cost $\text{Hours} \times \text{power} \times \text{unit cost} = 24 \times 0.75 \times 0.16$	2.88
Preparation of AC	Washing process (AC)	Washing cost 1 L of demineralized water corresponds to 0.16 USD, for this step we used 10 L of demineralized water. $10 \times 0.16 = 1.6$	1.6
TOTAL			8.19

5. Conclusions

This study compared the adsorption efficiency of biosorbents and activated carbon derived from baobab shells for phenobarbital removal in wastewater. SEM images revealed the presence of macroporous box set-like structures with an irregular shape. The adsorption test results revealed that, in terms of biosorbent particle size, biosorbent B3 is the best because it has the smallest particle size, promotes pollutant diffusion, and, thus, has a higher adsorption capacity. Because activated carbon has a large specific surface area and

adsorption capacity comparable to B3, we conclude that B3 is an effective material, making it an affordable alternative for many other applications. EDX indicates that the biosorbent is oxygen-rich, and, thus, has several functional groups containing oxygen on its surface, as demonstrated by FTIR; Goertzen et al. (2010) [54] demonstrated that such functionalities are active groups for efficiently adsorbing pollutants. FTIR revealed the presence of several chemical functions on biosorbents that were not present on activated carbon; most notably, $-C=O$, which improves biosorbent performance in phenobarbital removal. The pseudo-second order and Elovich model best described the kinetic data, whereas the isothermal Sips and Langmuir models described the equilibrium data. Our materials could be used as adsorbents for wastewater treatment due to their high adsorption capacities, low cost and because they are environmentally friendly.

The adsorbents can be regenerated for reuse. This involves removing the adsorbed compounds from the surface. In future studies, we plan to investigate the regeneration of our materials and to perform experiments with real wastewater. The desorption tests will tell us if regeneration is feasible, or the materials will be disposed of by other methods (e.g., incineration).

Author Contributions: Conceptualization, C.S.D.N. and D.S.S.; methodology, C.S.D.N., D.S.S. and M.B.; software, N.J.N. and K.D.; validation, D.S.S. and K.D.; formal analysis, N.J.N. and K.D.; investigation, C.S.D.N., K.D. and M.B.; resources, D.S.S.; data curation, C.S.D.N. and K.D.; writing—original draft preparation, C.S.D.N., N.J.N. and K.D.; writing—review and editing, D.S.S. and M.B.; visualization, C.S.D.N. and K.D.; supervision, D.S.S. and N.J.N.; project administration, D.S.S.; funding acquisition, D.S.S. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The APC was funded by National University of Science and Technology Politehnica of Bucharest.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data can be provided upon request.

Acknowledgments: Association of Francophone Universities, AUF, for the BOURSES DE POSTDOCTORAT «EUGEN IONESCU» 2022–2023. National University of Science and Technology Politehnica of Bucharest, Faculty of Chemical Engineering and Biotechnologies, for technical and scientific support.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Natarajan, R.; Saikia, K.; Ponnusamy, S.K.; Rathankumar, A.K.; Rajendran, D.S.; Venkataraman, S.; Tannani, D.B.; Arvind, V.; Somanna, T.; Banerjee, K.; et al. Understanding the factors affecting adsorption of pharmaceuticals on different adsorbents—A critical literature update. *Chemosphere* **2022**, *287*, 131958. [[CrossRef](#)]
2. Velayati, S.; Saadati, F.; Shayani-Jam, H.; Shekari, A.; Valipour, R.; Yaftian, M.R. Fabrication and evaluation of a molecularly imprinted polymer electrochemical nanosensor for the sensitive monitoring of phenobarbital in biological samples. *Microchem. J.* **2022**, *174*, 107063. [[CrossRef](#)]
3. Souza-Chaves, B.M.; Bosio, M.; Dezotti, M.; Quinta-Ferreira, M.E.; Quinta-Ferreira, R.M.; Saggiorno, E.M. Advanced electrochemical oxidation applied to benzodiazepine and carbamazepine removal: Aqueous matrix effects and neurotoxicity assessments employing rat hippocampus neuronal activity. *J. Water Proc. Eng.* **2022**, *49*, 102990. [[CrossRef](#)]
4. Cao, H.; Lin, X.; Zhan, H.; Zhang, H.; Lin, J. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of phenobarbital in TiO_2 aqueous solution. *Chemosphere* **2013**, *90*, 1514–1519. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
5. Siara, S.; Elvis, C.; Harishkumar, R.; Velayudhaperumal Chellam, P. $ZnAl_2O_4$ supported on lychee-biochar applied to ibuprofen photodegradation. *Mater. Res. Bull.* **2022**, *145*, 111530. [[CrossRef](#)]
6. Awfa, D.; Ateia, M.; Fujii, M.; Johnson, M.S.; Yoshimura, C. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous TiO_2 composite: A critical review of recent littérature. *Water Res.* **2018**, *142*, 26–45. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Barrios, J.A.; Cano, A.; Becerril, J.E.; Jiménez, B. Influence of solids on the removal of emerging pollutants in electrooxidation of municipal sludge with boron-doped diamond electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *776*, 148–151. [[CrossRef](#)]
8. Akhil, D.; Lakshmi, D.; Kumar, P.S.; Vo, D.-V.N.; Kartik, A. Occurrence and removal of antibiotics from industrial wastewater. *Environ. Chem. Lett.* **2021**, *19*, 1477–1507. [[CrossRef](#)]

9. Magesh, N.; Annam Renita, A.; Senthil Kumar, P. Practice on treating pharmaceutical compounds (antibiotics) present in wastewater using biosorption techniques with different biowaste compounds. A review. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2020**, *39*, e13429. [[CrossRef](#)]
10. Mohapatra, S.; Huang, C.H.; Mukherji, S.; Padhye, L.P. Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States. *Chemosphere* **2016**, *159*, 526–535. [[CrossRef](#)]
11. Jelic, A.; Gros, M.; Ginebreda, A.; Cespedes-Sanchez, R.; Ventura, F.; Petrovic, M.; Barcelo, D. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Res.* **2011**, *45*, 1165–1176. [[CrossRef](#)]
12. Jelic, A.; Fatone, F.; Di Fabio, S.; Petrovic, M.; Cecchi, F.; Barcelo, D. Tracing pharmaceuticals in a municipal plant for integrated wastewater and organic solid waste treatment. *Sci. Total Environ.* **2012**, *433*, 352–361. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Thomaidi, V.S.; Stasinakis, A.S.; Borova, V.L.; Thomaidis, N.S. Is there a risk for the aquatic environment due to the existence of emerging organic contaminants in treated domestic wastewater? Greece as a case-study. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *283*, 740–747. [[CrossRef](#)]
14. Da Silva Bruckmann, F.; Ledur, C.M.; da Silva, I.Z.; Dotto, G.L.; Bohn Rhoden, C.R. A DFT theoretical and experimental study about tetracycline adsorption onto magnetic graphene oxide. *J. Mol. Liq.* **2022**, *353*, 118837. [[CrossRef](#)]
15. Rath, B.S.; Kumar, P.S.; Show, P.L. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: Current trends and scope for further research. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *409*, 124413. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
16. Subedi, N.; Lähde, A.; Abu-Danso, E.; Iqbal, J.; Bhatnagar, A. A comparative study of magnetic chitosan and graphene oxide modified magnetic chitosan nanocomposites for efficient removal of Cr (VI) from water. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *137*, 948–959. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Mimanne, G.; Benhabib, K.; Benghalem, A.; Taleb, S. Etude de l'adsorption des métaux lourds (Pb et Cd) en solution aqueuse sur charbon actif et montmorillonite sodée de l'ouest algérien. *J. Mater. Environ. Sci.* **2014**, *5*, 1298–1307.
18. Alabi, A.H.; Oladele, E.O.; Adeleke, A.J.O.; Oni, F.C.; Olanrewaju, C.A. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Biosorption of Methylene Blue on Goethite Modified Baobab Fruit Pod (*Adansonia digitata* L.). *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* **2020**, *24*, 1229–1243. [[CrossRef](#)]
19. Lekene, R.B.N.; Ntep, T.M.M.; Fetzer, M.N.A.; Strothmann, T.; Nsami, J.N.; Janiak, C. The efficient removal of ibuprofen, caffeine, and bisphenol A using engineered egusi seed shells biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics, and mechanism. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2023**, *30*, 100095–100113. [[CrossRef](#)]
20. Tarachand, N.; Dipak, S. Baobab fruit shell (*Adansonia digitata*) as a natural adsorbent for copper and lead removal from industrial effluent. *Res. J. Chem. Environ. Sci.* **2016**, *4*, 32–38.
21. Bamalli, Z.; Mohammed, A.S.; Ghazali, H.M.; Karim, R. Baobab tree (*Adansonia digitata* L.) parts: Nutrition, applications in food and uses in ethno-medicine—a review. *Ann. Nutr. Disord. Ther.* **2014**, *1*, 1011.
22. Crops and Livestock Products. Available online: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL> (accessed on 19 March 2024).
23. Babiker, S.; Mirghani, M.E.S.; Matar Saleh, M.; Kabbashi, N.A.; Alam, M.Z.; Marikkar, J.M.N. Evaluation of antioxidant capacity and physicochemical properties of Sudanese Baobab (*Adansonia digitata*) seed-oil. *Int. Food Res. J.* **2017**, *24*, S441–S445.
24. Safety Data Sheet. Available online: <https://cdn.caymanchem.com/cdn/msds/9001494m.pdf> (accessed on 19 March 2024).
25. Elyounssi, K.; Collard, F.-X.; Mateke, J.-A.N.; Blin, J. Improvement of charcoal yield by two-step pyrolysis on eucalyptus wood: A thermogravimetric study. *Fuel* **2012**, *96*, 161–167. [[CrossRef](#)]
26. Dias Júnior, A.F.; Oliveira, R.N.; Deglise, X.; Souza, N.D.; Brito, J.O. Infrared spectroscopy analysis on charcoal generated by the pyrolysis of *Corymbia citriodora* wood. *Rev. Mater.* **2019**, *24*, e12387. [[CrossRef](#)]
27. Yang, Y.; Zhang, M.; Zhao, J.; Wang, D. Effects of particle size on biomass pretreatment and hydrolysis performances in bioethanol conversion. *Biomass Convers. Biorefin.* **2023**, *13*, 13023–13036. [[CrossRef](#)]
28. Da Silva Veiga, P.A.; Schultz, J.; da Silva Matos, T.T.; Fornari, M.R.; Costa, T.G.; Meurer, L.; Mangrich, A.S. Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: Optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2020**, *148*, 104823. [[CrossRef](#)]
29. Mihayo, D.; Vegi, M.R.; Vuai, S.A.H. Defluoridation of aqueous solution using thermally activated biosorbents prepared from *Adansonia digitata* fruit pericarp. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2021**, *2021*, 5574900. [[CrossRef](#)]
30. Mehrabi, N.; Soleimani, M.; Yeganeh, M.M.; Shariffard, H. Parameter optimization for nitrate removal from water using activated carbon and composite of activated carbon and Fe₂O₃ nanoparticles. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 51470–51482. [[CrossRef](#)]
31. Bakatula, E.N.; Richard, D.; Neculita, C.M.; Zagury, G.J. Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25*, 7823–7833. [[CrossRef](#)]
32. Avdeef, A. Anomalous solubility behavior of several acidic drugs. *ADMET DMPK* **2014**, *2*, 33–42. [[CrossRef](#)]
33. Bohn Rhoden, C.R.B.; da Silva Bruckmann, F.; da Rosa Salles, T.; Kaufmann Junior, C.G.; Mortari, S.R. Study from the influence of magnetite onto removal of hydrochlorothiazide from aqueous solutions applying magnetic graphene oxide. *J. Water Process. Eng.* **2021**, *43*, 102262. [[CrossRef](#)]
34. Shukla, A.; Zhang, Y.H.; Dubey, P.; Margrave, J.L.; Shukla, S.S. The role of sawdust in the removal of unwanted material from water. *J. Hazard. Mater.* **2002**, *95*, 137–152. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Barka, N.; Abdennouri, M.; El Makhfouk, M.; Qourzal, S. Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes. *J. Environ. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 144–149. [[CrossRef](#)]

36. Wang, T.; Yin, Z.; Wen, X.; Yu, B.; Deng, X.; Zhao, C. Polyethersulfone-Activated Carbon Hybrid Particles for Phenobarbital Removal. *Sep. Sci. Technol.* **2010**, *45*, 142–147. [[CrossRef](#)]
37. Nnadi, C.O.; Nwodo, N.J.; Obonga, W.O.; Uzor, P.F. In vitro adsorption kinetic model of phenobarbital onto powdered seeds of *Garcinia kola*. *Afr. J. Pharm. Pharmacol.* **2014**, *8*, 1079–1085.
38. Zhao, Y.-L.; You, Y.-X.; Chen, Y.-L.; Zhang, Y.; Du, Y.; Tang, D.-Q. Fabrication of a surface molecularly imprinted polymer membrane based on a single template and its application in the separation and extraction of phenytoin, phenobarbital and lamotrigine. *RSC Adv.* **2024**, *14*, 8353–8365. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
39. Keerthanan, S.; Bhatnagar, A.; Mahatantila, K.; Jayasinghe, C.; Ok, Y.S.; Vithanage, M. Engineered tea-waste biochar for the removal of caffeine, a model compound in pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), from aqueous media. *Environ. Technol. Innov.* **2020**, *19*, 100847. [[CrossRef](#)]
40. Mutavdžić Pavlović, D.; Ćurković, L.; Mandić, V.; Macan, J.; Šimić, I.; Blažek, D. Removal of pharmaceuticals from water by tomato waste as novel promising biosorbent: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *Sustainability* **2021**, *13*, 11560. [[CrossRef](#)]
41. Sotelo, J.L.; Ovejero, G.; Araceli Rodríguez, A.; Álvarez, S.; García, J. Study of Natural Clay Adsorbent Sepiolite for the Removal of Caffeine from Aqueous Solutions: Batch and Fixed-Bed Column Operation. *Water Air Soil Pollut.* **2013**, *224*, 1466. [[CrossRef](#)]
42. Chatterjee, S.; Chatterjee, S.; Chatterjee, B.P.; Guha, A.K. Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: Binding mechanism, equilibrium and kinetics. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *299*, 146–152. [[CrossRef](#)]
43. Giles, C.H.; D’Silva, A.P.; Easton, I.A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. Part II. Experimental Interpretation. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47*, 766–778. [[CrossRef](#)]
44. Hernandez-Abreu, A.B.; Alvarez-Torrellas, S.; Agueda, V.I.; Larriba, M.; Delgado, J.A.; Calvo, P.A.; García, J. Enhanced removal of the endocrine disruptor compound Bisphenol A by adsorption onto green-carbon materials. Effect of real effluents on the adsorption process. *J. Environ. Manag.* **2020**, *266*, 110604. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Abuzalat, O.; Wong, D.; Elsayed, M.A. Nano-Porous Composites of Activated Carbon–Metal Organic Frameworks (Fe-BDC@AC) for Rapid Removal of Cr (VI): Synthesis, Adsorption, Mechanism, and Kinetics Studies. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2022**, *32*, 1924–1934. [[CrossRef](#)]
46. Nanta, P.; Kasemwong, K.; Skolpap, W. Isotherm and kinetic modeling on superparamagnetic nanoparticles adsorption of polysaccharide. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 794–802. [[CrossRef](#)]
47. Naima, A.; Ammar, F.; Abdelkader, O.; Rachid, C.; Lynda, H.; Syafiuddin, A.; Boopathy, R. Development of a novel and efficient biochar produced from pepper stem for effective ibuprofen removal. *Bioresour. Technol.* **2022**, *347*, 126685. [[CrossRef](#)]
48. Da Silva Bruckmann, F.; Viana, A.R.; Lopes, L.Q.S.; Santos, R.C.V.; Muller, E.I.; Mortari, S.R.; Bohn Rhoden, C.R. Synthesis, characterization, and biological activity evaluation of magnetite-functionalized eugenol. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2022**, *32*, 1459–1472. [[CrossRef](#)]
49. Mattson, J.A.; Mark Jr, H.B.; Malbin, M.D.; Weber Jr, W.J.; Crittenden, J.C. Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *31*, 116–130. [[CrossRef](#)]
50. Żółtowska-Aksamitowska, S.; Bartczak, P.; Zembrzuska, J.; Jesionowski, T. Removal of hazardous non-steroidal anti-inflammatory drugs from aqueous solutions by biosorbent based on chitin and lignin. *Sci. Total Environ.* **2018**, *612*, 1223–1233. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
51. Tran, H.N.; Wang, Y.-F.; You, S.-J.; Chao, H.-P. Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π - π interactions. *Process Saf. Environ. Prot.* **2017**, *107*, 168–180. [[CrossRef](#)]
52. Mallek, M.; Chtourou, M.; Portillo, M.; Monclus, H.; Walha, K.; ben Salah, A.; Salvado, V. Granulated cork as biosorbent for the removal of phenol derivatives and emerging contaminants. *J. Environ. Manag.* **2018**, *223*, 576–585. [[CrossRef](#)]
53. Chakraborty, P.; Show, S.; Banerjee, S.; Halder, G. Mechanistic insight into sorptive elimination of ibuprofen employing bi-directional activated biochar from sugarcane bagasse: Performance evaluation and cost estimation. *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 5287–5300. [[CrossRef](#)]
54. Goertzen, S.L.; Thériault, K.D.; Oickle, A.M.; Tarasuk, A.C.; Andreas, H.A. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon* **2010**, *48*, 1252–1261. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.