

Contribution à l'étude de quatre charbons activés à partir des coques de noix de coco

**Kouassi Serge GBAMELE¹, Grah Patrick ATHEBA^{2,3,4*}, Bini Kouamé DONGUI¹,
Patrick DROGUI³, Didier Robert⁴, Drissa Ouattara KRA², Séraphin KONAN¹,
Ghislaine Gnoan Miezán DE BOUANZI² et Albert TROKOUREY²**

¹ *Laboratoire de Chimie et Environnement, Université Jean Lorougnon Guédé,
BP 150 Daloa, Côte d'Ivoire*

² *Laboratoire de Chimie Physique, Université Félix Houphouët Boigny,
22 BP 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire*

³ *Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-EET), Université du Québec,
490 rue de la Couronne, G1K 9A9, Canada*

⁴ *Université de Lorraine, IUT Moselle-EST, Rue Victor Demange, 57500 St Avold, France*

* Correspondance, courriel : grahpatrick.atheba@gmail.com

Résumé

La contribution à l'étude comparative de quatre charbons activés à partir des coques de noix de coco a fait l'objet de notre étude. Les charbons actifs utilisés ont été préparés à base de coques de noix de coco considérées comme "déchets agricoles" en Côte d'Ivoire et appliqués sur le diuron. Les caractérisations des charbons actifs utilisés ont montré que les quatre charbons actifs ont une bonne efficacité vis-à-vis du diuron et a révélé que ceux issus de la méthode d'activation physique sont les meilleurs. Les cinétiques d'adsorption ont été modélisées par les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich afin d'évaluer le taux d'adsorbant et d'en déduire le mécanisme d'adsorption associé. Il ressort de cette étude que l'adsorption du polluant sur chaque charbon actif est chimique et suit une cinétique de pseudo-ordre 2. L'ajustement des isothermes a montré que nos résultats expérimentaux s'accordent avec les modèles de Temkin et Dubinin-Radushkevich. La simulation de nos résultats avec les deux modèles précités indique que l'adsorption est linéaire et est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. Elle a aussi montré que le processus est fortement dominé par la diffusion intra particulaire.

Mots-clés : *charbon actif, activation, diuron, isotherme, coque de noix de coco.*

Abstract

The contribution to study of four activated carbons coconut shells based

The contribution to the comparative study of four activated carbons from coconut shells is the subject of our study. The used activated carbons were prepared from coconut shells regarded as "agricultural waste" in Ivory Coast and applied diuron. The characterizations of the used activated carbons showed that the four activated carbons have good efficiency vis-à-vis the diuron and found that those from the physical activation method are the best. The adsorption kinetics were modeled by the Langmuir isotherms Freundlich, Temkin

and Dubinin-Radushkevich to assess the rate of adsorbate and to deduce the associated adsorption mechanism. It appears from this study that the adsorption of the pollutant on each activated carbon is chemically and follows a pseudo-order kinetics 2. The adjustment isotherms showed that experimental results are consistent with models of Temkin and Dubinin-Radushkevich. Simulation of our results with the above two models shows that the adsorption is linear and is characterized by a uniform distribution of surface binding energies. It also showed that the process is strongly dominated by intra-particle diffusion.

Keywords : *activated carbon, activation, diuron, isothermal, coconut shell.*

1. Introduction

La communauté scientifique accorde de l'intérêt à la qualité de la vie sur la terre, c'est-à-dire à la préservation de l'environnement, qui est mise à mal par les rejets gazeux, liquides et solides régénérés par les industries, les activités humaines et les catastrophes naturelles. L'impact de ces rejets peu ou non biodégradables, sur l'environnement et la santé des êtres vivants, en particulier sur les hommes, est devenu préoccupant. Des chercheurs [1 - 3] s'emploient à trouver des moyens et des techniques pour valoriser aussi, les déchets issus de ces activités humaines. Ainsi, élaborer des charbons actifs à partir des déchets végétaux est intéressant du point de vue économique car c'est à partir de transformations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base [4]; et du point de vue écologique et environnemental, ces déchets sont revalorisés. Les charbons actifs issus des déchets agricoles sont des matériaux moins coûteux. C'est dans cette perspective que s'inscrit ce travail dont le but est de valoriser les coques de noix de coco en de bons charbons actifs. En effet, de nombreux déchets des coques de noix de coco inondent les abords des marchés des villes côtières de certains pays ayant une ouverture maritime, comme la Côte d'Ivoire.

Ces charbons aux caractères spéciaux sont dits activés à cause du traitement préalable qui leur confère des propriétés d'adsorbant. La transformation de ces déchets ligno-cellulosiques est utile pour deux raisons à savoir : la réduction de la quantité de déchets végétaux qui constituent par leur abondance une pollution spécifique comme on peut l'observer par exemple sur les plages, et la transformation des déchets en matériaux utiles pour la purification des eaux. Le présent travail est consacré à la comparaison de charbons actifs à base de coques de noix de coco provenant de la Côte d'Ivoire et la vérification du mécanisme d'adsorption associé. Le mode d'activation, les caractérisations physique et chimique, les surfaces spécifiques et les applications sur le diuron comme polluant ont été étudiés. Le diuron est un herbicide très utilisé en Côte d'Ivoire dans les plantations et au niveau des voiries. Cette étude présente donc un double aspect environnemental. D'une part, traiter et améliorer la qualité de l'eau issue des rejets industriels afin de préserver l'environnement, et d'autre part, valoriser la biomasse en transformant les résidus agricoles (coques de noix de coco) en charbon actif [5].

2. Matériel et méthodes

2-1. Le charbon actif et les produits chimiques

Les charbons actifs que nous avons utilisés proviennent des coques de noix de coco considérées comme des déchets agricoles en Côte d'Ivoire. Ces charbons actifs ont été préparés au laboratoire de l'IUT Moselle-Est à l'Université Lorraine, France. Les étapes de la préparation du charbon actif utilisé dans les tests ainsi que ses caractéristiques sont résumées dans le *Tableau 1*.

2-2. Réacteur d'activation (four)

La carbonisation des coques de noix de coco est effectuée dans un récipient en acier inoxydable (Longueur : 25 cm ; Largeur : 18 cm et Profondeur : 11 cm). Ce récipient comporte une entrée et une sortie de gaz et est relié à un thermocouple (thermomètre) permettant de connaître à tout instant la température dans le récipient comme le montre la **Figure 1**. Il est chauffé par un four muni d'un programmeur-régulateur de température. Ce système permet de choisir la vitesse de montée en température, le niveau et la durée du palier de la température finale.

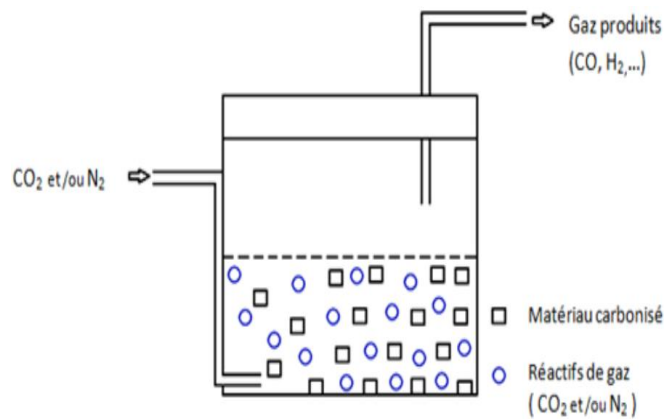


Figure 1 : Schéma du réacteur inoxydable

Le mode d'obtention des charbons actifs est résumé dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Caractéristiques des étapes de préparation des charbons actifs

		Echantillons préparés au laboratoire			
		CA - G ₁	CA - G ₂	CA - G ₃	CA - G ₄
Pyrolyse	-Température (°C)	450	350	400	Paramètres inconnus (Non fournis)
	-Débit de gaz	10 mL / min	10 mL / min	10 mL / min	
	-Gaz	Azote	Azote	Azote	
	-Paliers	60 minutes	30 minutes	60 minutes	
	-Diamètre (mm)	1 et 2	1 et 2	1,5 et 2	
Activation	Voie d'activation	Physique	Physique	Chimique à KOH	Inconnue (Non fournis)
	Durée du plateau	3 heures	1 heure	2 heures	Paramètres inconnus (Non fournis)
	Gaz utilisés	$\text{N}_2 + \text{CO}_2$	CO_2	$\text{N}_2 + \text{CO}_2$	
	Débit du gaz (mL / min)	100	100	50	
	Température du plateau (°C)	800	800	700	

2-3. Le polluant

Le diuron, N-(3,4-dichlorophényl)-N', N'-diméthyl-urée est un herbicide appartenant à la famille des urées et précisément au sous-groupe des phénylurées [6]. Cette urée substituée se présente sous la forme d'un solide incolore, inodore et peu soluble dans l'eau. Selon [7], c'est un produit non ionique, sa solubilité est très modérée de l'ordre de 42 mg.L^{-1} à 25°C . Son taux d'hydrolyse est négligeable à pH neutre mais augmente dès

que les conditions deviennent fortement acides ou basiques [8]. Le diuron présente une certaine toxicité. Les principaux effets chroniques semblent consister en une tendance à l'anoxie et l'anémie [9]. L'adsorption du diuron a été suivie par les mesures d'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre THERMO SCIENTIFIQUE type Hélios OMEGA UV-VIS. L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 0 à 2 mg / L, à la longueur d'onde maximale 523 nm d'absorption déterminée. La quantité de diuron adsorbée a été déterminée en mesurant les concentrations de diuron qui s'adsorbe à l'équilibre dans la phase liquide. Et la mesure de la densité optique est basée sur la loi de Beer-Lambert :

$$DO = \alpha . l . C \quad (1)$$

avec, DO (ou A) : La densité optique (ou absorbance) ; α : Coefficient d'extinction de la substance en $L.g^{-1}.cm^{-1}$; l : Longueur de la cellule (la cuve) en cm ; C : Concentration de la solution $g.L^{-1}$.

2-4. Méthodes

Les mesures ont été effectuées au Laboratoire National de la santé publique de Côte d'Ivoire.

2-4-1. Test d'adsorption

Dans cette expérience, nous utilisons la molécule du diuron pour caractériser les propriétés d'adsorption des différents charbons actifs utilisés puisque cette molécule est une des cibles de notre travail. C'est une bonne base pour développer les procédés d'évaluation d'un charbon actif. Cette expérience est réalisée afin de déterminer les isothermes d'adsorption.

2-4-2. Mode opératoire de l'adsorption du diuron sur les différents échantillons de charbons actifs

Dans un volume de 250 mL d'une solution aqueuse de diuron de concentration 10 mg.L^{-1} contenu dans un erlenmeyer, est ajoutée une masse de 125 mg d'un charbon actif préparé à partir des coques de noix de coco. Le mélange est maintenu sous agitation pendant toute la durée de l'expérience à 350 tr / min , à $26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, et à $\text{pH} = 7,0 \pm 0,5$. L'instant de contact du charbon avec la solution est pris comme instant initial t_0 . Des échantillons sont prélevés au cours de l'expérience, à intervalle de temps régulier 5, 10, 30, 60, 120, 180, 240 et 360 minutes puis filtrés et analysés par le spectrophotomètre. La quantité adsorbée en diuron par gramme de CA (Q_e) est calculée par l'utilisation de l'Équation (2) à savoir :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t) . V}{m} \quad (2)$$

où, Q_e : la quantité d'espèces adsorbée par gramme d'adsorbant en mg / g ; C_t : la concentration de l'espèce en solution à l'instant t en mg / L ; C_0 : la concentration initiale de l'espèce en mg / L ; V : le volume de solution introduit au départ en L ; m : la masse de l'adsorbant en g.

3. Résultats et discussion

3-1. Caractérisation physique et chimique des charbons actifs utilisés

Les propriétés physico-chimiques ont été déterminées au Laboratoire des Matériaux Surface et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (France). Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un appareil *Micromeritics Tristar 3000*.

3-1-1. Caractérisation physique

La surface spécifique calculée, selon la méthode BET [10] (**Tableau 2**) montre que l'échantillon CA-G₁ a une surface spécifique (718 m².g⁻¹) plus élevée que celle des échantillons CA-G₂ (654 m².g⁻¹), CA-G₃ (612 m².g⁻¹) et CA-G₄ (407 m².g⁻¹) ; de même que la quantité de diuron adsorbée pour l'échantillon CA-G₁ (19,20 mg.g⁻¹) est légèrement supérieure à celle des autres échantillons CA-G₂ (19,10 mg.g⁻¹), CA-G₃ (19,04 mg.g⁻¹) et CA-G₄ (15,04 mg.g⁻¹). Cela serait dû à la nature des gaz utilisés lors de l'activation physique. En effet, l'activation des échantillons CA-G₁ et CA-G₃ a été effectuée en atmosphère inerte (sous N₂) en plus de l'agent oxydant (CO₂), tandis que celle de CA-G₂ a été faite en présence de CO₂ uniquement. Des auteurs [11, 12] ont montré que la présence de l'azote lors de l'activation module la consommation de carbone et entraîne une augmentation de la taille des pores. Ce qui pourrait augmenter la surface spécifique des charbons actifs.

Tableau 2 : *Quelques caractéristiques physiques de nos échantillons (CA-G₁, CA-G₂, CA-G₃ et CA-G₄)*

Echantillons	CA-G ₁	CA-G ₂	CA-G ₃	CA-G ₄
Rendement (%)	38,9	59,6	66,9	-
Q _m (mg.g ⁻¹)	19,20	19,10	19,04	15,04
R ²	0,9978	0,9978	0,9966	-
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	718	654	612	407

D'après les analyses BET, le charbon actif CA-G₁ semble meilleur que les trois autres. Ce charbon actif contiendrait donc des pores plus ou moins larges (micro et mésopores) de forme tubulaire. Ces mêmes résultats ont été obtenus par [13] lors des études comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron.

3-1-2. Caractérisation chimique

Le **Tableau 3** représente les résultats obtenus lors de la détermination de la concentration des fonctions acides et basiques.

Tableau 3 : *Concentrations (méqg / g de charbon) des groupements acides et basiques de surface*

Echantillons	CA-G ₁	CA-G ₂	CA-G ₃	CA-G ₄
Carboxylique (-COOH)	1,654	1,140	0,935	0,120
Lactone (-COO-)	1,810	1,970	3,485	0,560
Phénolique (-OH)	0,017	0,394	0,885	0,020
Acidité totale	3,481	3,504	5,303	0,700
Basicité totale	2,898	1,487	0,797	-
Nature de la surface	ACIDE	ACIDE	ACIDE	-

Les charbons activés au CO₂ (CA-G₁, CA-G₂ et CA-G₃) sont plus acides, mais possèdent des sites basiques (C_π aromatique et oxydes minéraux basiques). L'échantillon activé sous atmosphère inerte en présence de CO₂ comme agent oxydant (CA-G₁), présente aussi des valeurs moyennes supérieures en acidité totale, avec des sites basiques plus représentatifs que ceux des autres échantillons (CA-G₂ et CA-G₃). Ce qui lui confère une double efficacité vis-à-vis de la nature chimique du polluant à traiter. Ces mêmes observations ont été faites par [13]. Les travaux effectués par [14] ont également confirmé cela.

3-2. Cinétique d'adsorption du diuron sur les charbons actifs

Le but de cette étude est d'évaluer la capacité maximale d'adsorption du charbon actif et de déterminer le temps nécessaire au charbon actif pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption, les isothermes d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire.

3-2-1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption du diuron sur les différents charbons actifs

L'étude de l'adsorption du diuron a été menée sur les échantillons de charbons actifs CA-G₁, CA-G₂, CA-G₃ et CA-G₄. Les résultats des expériences relatives à l'effet de temps de contact sont rassemblés sur la **Figure 2**. Ces résultats sont obtenus, pour une même concentration initiale de 10 mg / L du diuron.

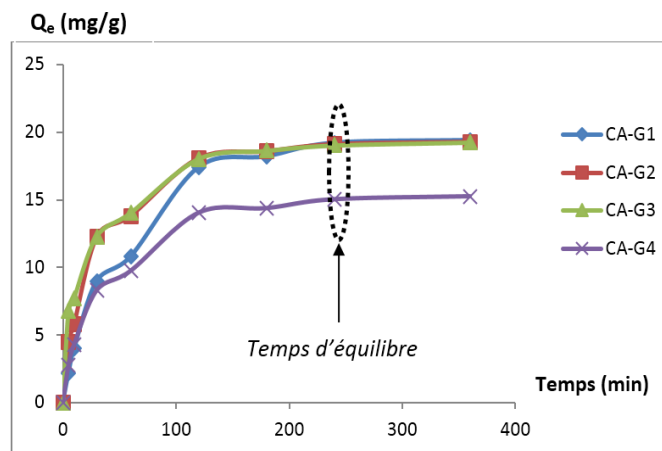


Figure 2 : Capacité d'adsorption du diuron sur CA-G₁, CA-G₂, CA-G₃ et CA-G₄

La **Figure 2** montre que la capacité d'adsorption augmente avec le temps jusqu'à atteindre l'équilibre au bout de 240 minutes (quatre heures). En effet, à partir de cet instant, presque tous les pores disponibles à la surface du charbon actif sont occupés par les molécules du diuron. Un temps de 360 minutes (six heures) sera donc utilisé comme temps d'équilibre pour l'étude des isothermes. L'évolution de la courbe de rétention du charbon actif peut être décomposée en trois parties : une première partie très rapide au cours des 60 premières minutes, suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, pour enfin atteindre une troisième partie plus lente. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première étape d'adsorption du diuron sur des sites facilement accessibles, suivie d'une diffusion moléculaire de celui-ci vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites sont occupés. La fixation rapide s'explique par la grande affinité du charbon actif à la rétention du diuron. Des résultats similaires ont également été observés par [15].

3-2-2. Détermination de l'ordre de la réaction d'adsorption du diuron sur différents charbons actifs

La modélisation de la cinétique d'adsorption du diuron a été faite à l'aide des **Équations** cinétiques du premier ordre (modèle Lagergren) et du second ordre.

3-2-2-1. Equation du premier ordre

Lagergren a proposé en 1898 [16] un modèle cinétique du premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_m - Q_t) \tag{3}$$

avec, Q_m et Q_t désignent respectivement la capacité d'adsorption (en mg / g) à l'équilibre et au temps t ; k_1 est la constante de vitesse d'adsorption du premier ordre (min^{-1}). L'Équation (3) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{dQ_t}{(Q_m - Q_t)} = k_1 \cdot dt \tag{4}$$

L'intégration de l'Équation (4) donne [17] :

$$\ln(Q_m - Q_t) = \ln Q_m - k_1 \cdot t \tag{5}$$

Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, la représentation graphique de l'Équation (5) sera une droite avec k_1 la pente de cette droite et $(\ln Q_m)$ l'ordonnée à l'origine. Les paramètres cinétiques de ce modèle pourront être déduits.

3-2-2.2. Equation du deuxième ordre

Le modèle du deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est représenté par la Formule suivante [18] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_m - Q_t)^2 \tag{6}$$

$$\text{C'est-à-dire : } \frac{dQ}{(Q_m - Q_t)^2} = k_2 \cdot dt \tag{7}$$

L'intégration mathématique de l'Équation (7) entre 0 et t donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_m^2} + \frac{1}{Q_m} t \tag{8}$$

où, Q_m et Q_t désignent respectivement la capacité d'adsorption (en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) à l'équilibre et au temps t ; k_2 est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

En portant $\frac{t}{Q_t}$ en fonction de t , on obtient une droite dont la pente est $\frac{1}{Q_m}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 \cdot Q_m^2}$, ce qui permet de calculer la constante de vitesse de la réaction d'adsorption de surface k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_m . Les cinétiques d'adsorption du diuron sur les charbons actifs CA-G₁, CA-G₂, CA-G₃ et CA-G₄ ont été analysées à l'aide des lois de pseudo premier et second ordres. La validation d'un modèle cinétique résulte :

- (i) d'être établi avec un coefficient de corrélation élevé (R^2) ;
- (ii) de donner une capacité d'adsorption aussi proche que possible de celle déduite expérimentalement.

Les représentations graphiques des équations de pseudo-ordre 1 et de pseudo-ordre 2 sont respectivement données par la Figure 3 et la Figure 4.

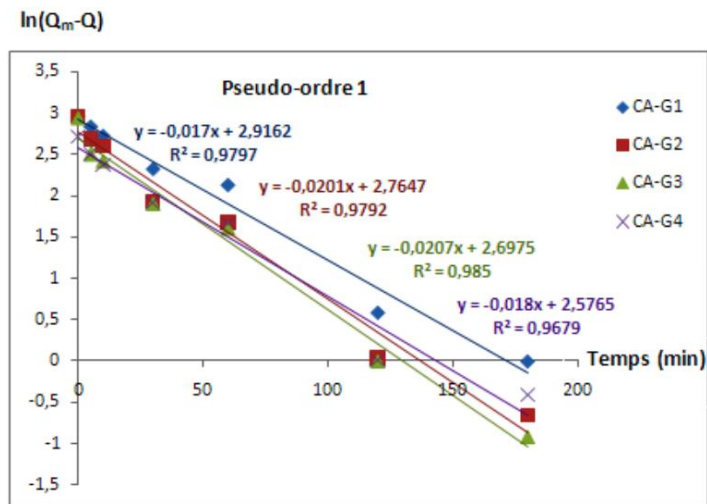


Figure 3 : Equation du premier ordre sur les charbons actifs sur CA-G1, CA-G2, CA-G3 et CA-G4

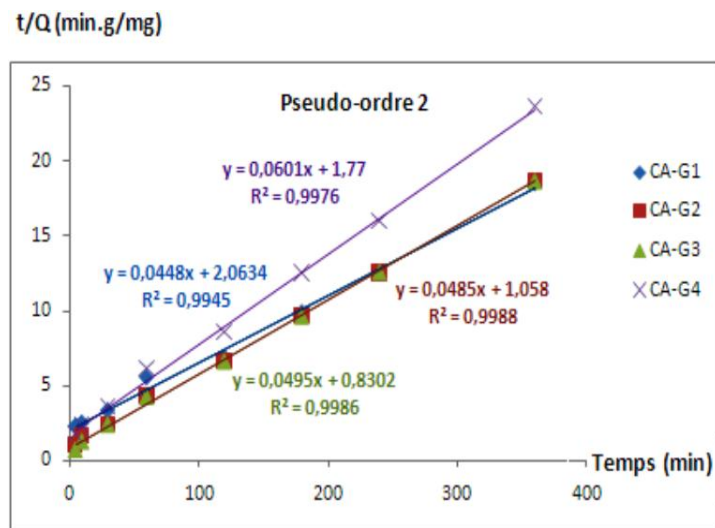


Figure 4 : Equation du deuxième ordre sur les charbons actifs sur CA-G1, CA-G2, CA-G3 et CA-G4

Le **Tableau 4** et le **Tableau 5** regroupent respectivement les paramètres de la représentation graphique des **Équations** de pseudo-ordre 1 et de pseudo-ordre 2.

Tableau 4 : Paramètres de la représentation graphique de l'équation de pseudo-ordre 1 pour la cinétique d'adsorption de diuron

Charbons étudiés	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	Q _m expérimentale (mg.g ⁻¹)	Q _m calculée (mg.g ⁻¹)	Ecart Relatif (%)
CA-G ₁	0,9797	0,0170	19,20	18,47	3,80
CA-G ₂	0,9792	0,0201	19,10	15,87	16,91
CA-G ₃	0,9850	0,0224	19,04	14,84	22,06
CA-G ₄	0,9679	0,0180	15,04	13,15	12,57

Tableau 5 : Paramètres de la représentation graphique de l'équation de pseudo-ordre 2 pour la cinétique d'adsorption de diuron

Charbons étudiés	R ²	k ₂ × 10 ⁻⁴ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	Q _m expérimentale (mg.g ⁻¹)	Q _m calculée (mg.g ⁻¹)	Ecart Relatif (%)
CA-G ₁	0,9945	9,73	19,20	22,32	16,25
CA-G ₂	0,9988	22,23	19,10	20,62	7,96
CA-G ₃	0,9986	29,51	19,04	20,20	6,09
CA-G ₄	0,9976	20,41	15,04	16,64	10,64

Les observations suivantes peuvent être faites. D'une part, les coefficients de corrélation (R²) des représentations linéaires de l'équation de pseudo-ordre 2 sont plus élevés que ceux de l'Équation de pseudo-ordre 1. En effet, le coefficient de corrélation le plus faible est de 0,9945 pour les Équations de pseudo-ordre 2 alors qu'un coefficient de corrélation de 0,9850 plus élevé est noté pour les Équations de pseudo-ordre 1. D'autre part, les écarts relatifs entre les valeurs d'adsorption maximale (Q_m) déterminées expérimentalement et celles déterminées théoriquement à l'aide de l'Équation de pseudo-ordre 1 sont plus élevés que ceux de l'Équation de pseudo-ordre 2. A part l'écart relatif concernant le charbon actif CA-G₁ qui est assez élevé (16,25 %), tous les autres écarts relatifs de l'Équation de pseudo-ordre 2 sont inférieurs à 11 %. Ce qui n'est pas le cas pour l'Équation de pseudo-ordre 1 où des écarts relatifs de 16,91 % et de 22,06 % sont notés. Le modèle cinétique qui s'applique le mieux aux réactions d'adsorption du diuron sur les charbons étudiés serait de pseudo-ordre 2. Ce qui suggère l'existence d'une chimisorption [19], qui traduirait un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'absorbant solide. Des valeurs similaires ont été obtenues par d'autres auteurs tels que [20], lors de l'étude de l'adsorption des métaux sur des fibres de noix de coco.

3-3. Modélisations du phénomène d'adsorption

3-3-1. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption des charbons actifs ainsi que dans la conception de nouveaux adsorbants; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer afin d'évaluer quelques paramètres du phénomène d'adsorption. Les données expérimentales rapportées nous permettront de déterminer quelques paramètres du phénomène d'adsorption de ce polluant sur les différents charbons dont nous disposons.

3-3-2. Détermination des paramètres d'adsorption de Langmuir et de Freundlich

La modélisation des isothermes d'adsorption est faite en recourant aux isothermes de Langmuir et de Freundlich dans la majorité des cas.

- Le modèle de Langmuir permet de calculer la capacité d'adsorption maximale des matériaux adsorbants [22]. Il est représenté mathématiquement par l'Équation suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \tag{9}$$

La linéarisation de cette Équation (9) permet d'écrire :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \left(\frac{1}{K_L \cdot Q_m} \right) \frac{1}{C_e} \tag{10}$$

avec, C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}); Q_e : la quantité d'espèce adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg.g^{-1}); Q_m : la quantité maximale d'espèce à adsorber par gramme de solide pour recouvrir la surface d'une couche mono moléculaire (mg.g^{-1}); K_L : la constante thermodynamique de Langmuir liée au système adsorbat-adsorbant (ou coefficient d'adsorption de Langmuir).

En portant $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$, on obtient une droite dont la pente est $\frac{1}{K_L \cdot Q_m}$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$. Ces deux grandeurs permettent de déterminer la constante d'équilibre d'adsorption K_L et la capacité ultime d'adsorption Q_m . Dans la littérature, il existe deux situations différentes selon les valeurs de la pente $\frac{1}{K_L \cdot Q_m}$:

- ✓ Si $\frac{1}{K_L \cdot Q_m} < 1$: existence de plusieurs couches ;
- ✓ Si $\frac{1}{K_L \cdot Q_m} > 1$: occupation de plus d'un site par une molécule [23].

• Le modèle de Freundlich est représenté par une **Équation** à deux paramètres (k et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (11)$$

où, Q_e : la quantité adsorbée par gramme du solide à l'équilibre (m.g^{-1}); C_e : la concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption (mg.L^{-1}); K_f et n : les constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La linéarisation de l'**Équation (11)** donne :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (12)$$

Si la représentation graphique de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ donne une droite, on peut alors conclure que l'équation de Freundlich est applicable. On peut dans ces conditions aisément calculer les constantes K_f et n [24]. Les représentations graphiques des isothermes d'adsorption des modèles de Langmuir sont présentées par les **Figure 5**, **Figure 6**, **Figure 7** et **Figure 8** et celles des isothermes d'adsorption des modèles de Freundlich présentées par les **Figure 9**, **Figure 10**, **Figure 11** et **Figure 12**.

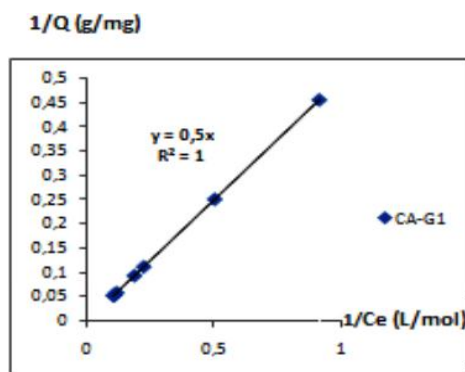


Figure 5 : Application du modèle de Langmuir au CA-G₁

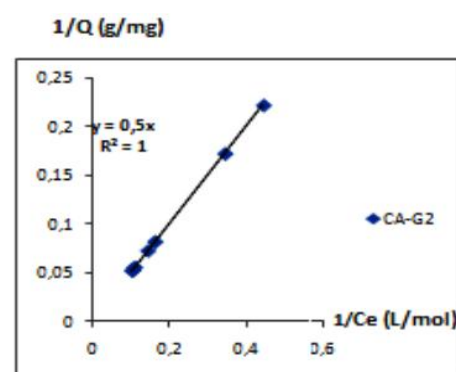


Figure 6 : Application du modèle de Langmuir au CA-G₂

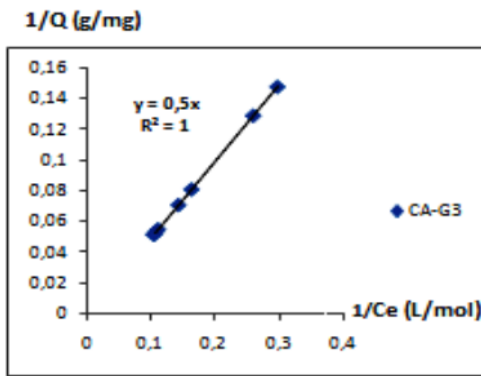


Figure 7 : Application du modèle de Langmuir au CA-G₃

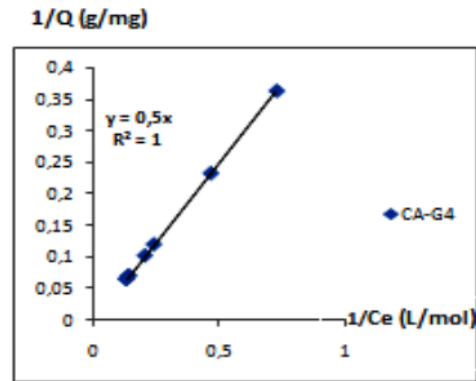


Figure 8 : Application du modèle de Langmuir au CA-G₄

Application du modèle de Langmuir sur les quatre charbons actifs à base de noix de coco

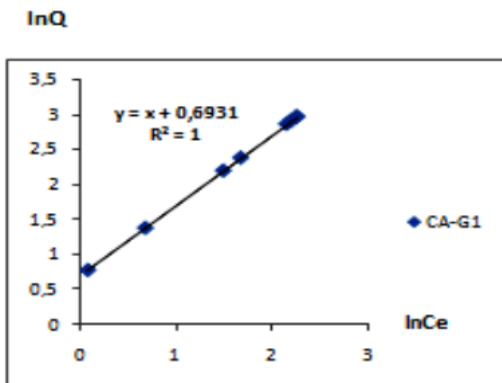


Figure 9 : Application du modèle de Freundlich au CA-G₁

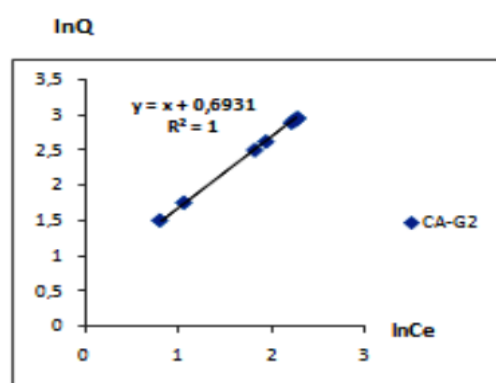


Figure 10 : Application du modèle de Freundlich au CA-G₂

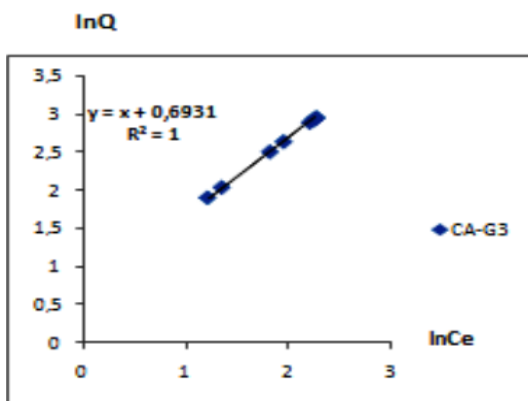


Figure 11 : Application du modèle de Freundlich au CA-G₃

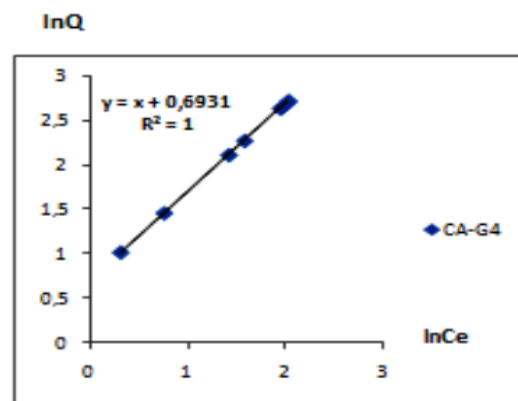


Figure 12 : Application du modèle de Freundlich au CA-G₄

Application du modèle de Freundlich sur les quatre charbons actifs à base de noix de coco

Les paramètres de Langmuir et de Freundlich, lors de l'adsorption du diuron sur les charbons actifs CA-G₁, CA-G₂, CA-G₃ et CA-G₄ calculés sont consignés dans le **Tableau 6**.

Tableau 6 : Paramètres des isothermes d'adsorption des modèles de Langmuir et de Freundlich

Charbons étudiés	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	Q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	K_F (mg.g ⁻¹)	1/n	R^2
CA-G ₁	-	-	1	2	1	1
CA-G ₂	-	-	1	2	1	1
CA-G ₃	-	-	1	2	1	1
CA-G ₄	-	-	1	2	1	1

Dans ce **Tableau**, on constate que tous les coefficients de corrélation (R^2) obtenus sont égaux à 1 ; montrant ainsi que les modèles de Langmuir et de Freundlich ne sont pas applicables car pour la validation de la méthode les coefficients de corrélation (R^2) doivent être compris entre 0,8 et 1. Ce qui est en accord avec d'autres auteurs [25] qui stipulent que les isothermes de classe C et S ne sont pas toujours modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich. Ces résultats ne nous permettent pas de connaître sur quel type de surface et par quel mécanisme se fait l'adsorption.

3-3-3. Détermination des paramètres d'adsorption de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. **L'Équation** de Temkin a été généralement présentée par **l'Équation** suivante [26] :

$$Q_e = \frac{R.T}{b_T} \ln (A_T . C_e) \quad (13)$$

$$Q_e = \frac{R.T}{b_T} \ln A_T + \frac{R.T}{b_T} \ln C_e \quad (14)$$

avec, Q_e : la quantité adsorbée (mg.g⁻¹) ; b_T : la variation de l'énergie d'adsorption de Temkin (J.mol⁻¹.g.mg⁻¹) ; A_T : la constante d'équilibre de Temkin (L.mg⁻¹) ; R : la constante de gaz (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) ; C_e : la concentration résiduelle (mg.L⁻¹) ; T : la température absolue (K).

Les représentations graphiques des isothermes d'adsorption des modèles de Temkin sont données par les **Figure 13**, **Figure 14**, **Figure 15** et **Figure 16**.

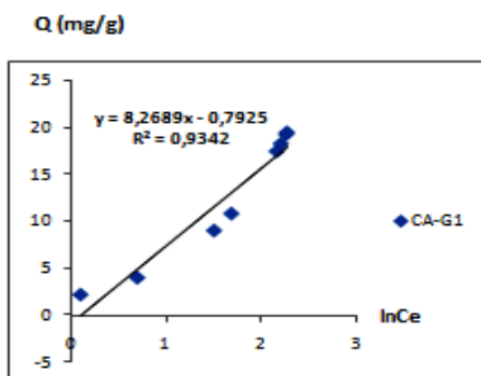


Figure 13 : Application du modèle de Temkin au CA-G₁

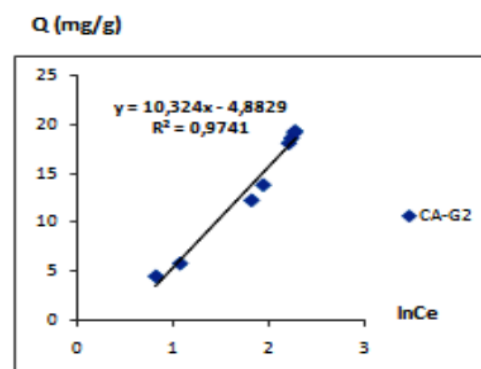


Figure 14 : Application du modèle de Temkin au CA-G₂

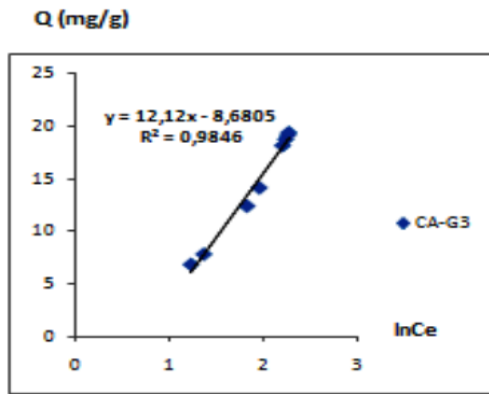


Figure 15 : Application du modèle de Temkin au CA-G₃

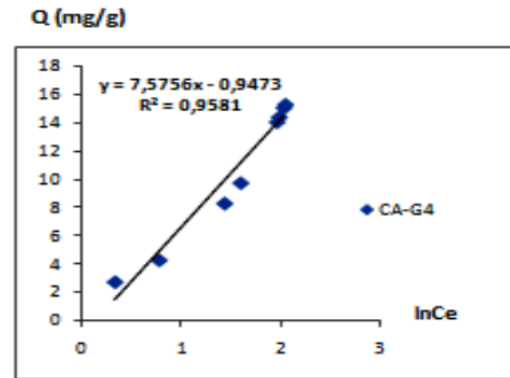


Figure 16 : Application du modèle de Temkin au CA-G₄

Application du modèle de Temkin sur les quatre charbons actifs à base de noix de coco

Les paramètres de l'isotherme de Temkin, lors de l'adsorption du diuron sur les charbons actifs CA-G₁, CA-G₂, CA-G₃ et CA-G₄ obtenus sont consignés dans le **Tableau 7**.

Tableau 7 : Paramètres des isothermes d'adsorption du modèle de Temkin

Charbons étudiés	R ²	b _T (J.mol ⁻¹ .g.mg ⁻¹)	A _T (L.mg ⁻¹)
CA-G ₁	0,9342	300,63	0,91
CA-G ₂	0,9741	240,79	0,62
CA-G ₃	0,9846	205,11	0,49
CA-G ₄	0,9581	328,14	0,88

Dans ce **Tableau**, on remarque que les différents coefficients de corrélation (R²) obtenus compris entre 0,9342 et 0,9846 sont proches de 1; montrant que le modèle de Temkin est applicable. L'isotherme de Temkin révèle que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbé. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. Ces observations sont semblables à celles présentées par [27].

3-3-4. Détermination des paramètres d'adsorption de Dubinin-Radushkevich

Une autre **Équation** utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Radushkevich en 1947 [28]. Elle suppose une surface hétérogène. Cette **Équation** est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption [29]. **L'Équation** est exprimée comme suit :

$$Q_e = Q_m \exp(-\beta \cdot \varepsilon^2) \tag{15}$$

Cette **Équation** peut être linéarisée sous la forme :

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \tag{16}$$

Avec Q_m , la capacité maximum théorique d'adsorbat adsorbé à la surface du solide et ε , le potentiel de Polanyi, correspondant à :

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln(1 + 1/C_e) \quad (17)$$

La constante β représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution. β et E ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont liés par la relation : $E = 1 / (2\beta)^{1/2}$, énergie d'adsorption. Ainsi, en traçant $\ln Q_e$ en fonction de ε^2 il est possible d'obtenir la valeur de Q_m et de β . E permet de savoir si l'adsorption suit un mécanisme d'échange d'ions ou si c'est une adsorption physique. Si E est comprise entre 8 et 16 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, le processus suit une adsorption par échange d'ions, tandis que pour les valeurs de $E < 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, le processus d'adsorption est de nature physique et si $E > 16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ le processus est dominé par la diffusion intra particule. Les représentations graphiques des isothermes d'adsorption des modèles de Temkin sont présentées par les **Figure 17**, **Figure 18**, **Figure 19** et **Figure 20**.

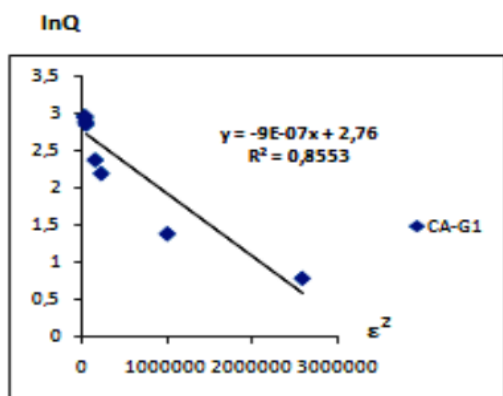


Figure 17 : Application du modèle de Dubinin-Radushkevich au CA-G₁

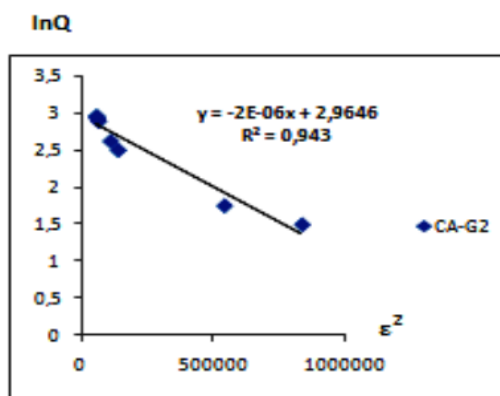


Figure 18 : Application du modèle de Dubinin-Radushkevich au CA-G₂

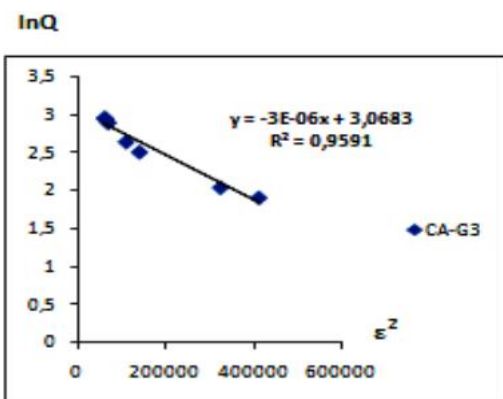


Figure 19 : Application du modèle de Dubinin-Radushkevich au CA-G₃

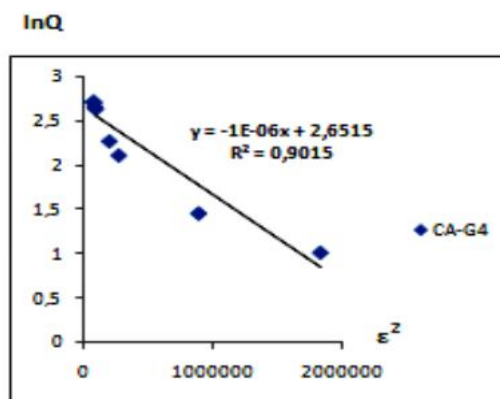


Figure 20 : Application du modèle de Dubinin-Radushkevich au CA-G₄

Application du modèle de Dubinin-Radushkevich sur les quatre charbons actifs à base de noix de coco

Les paramètres de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich lors de l'adsorption du diuron sur les charbons actifs CA-G₁, CA-G₂, CA-G₃ et CA-G₄ obtenus sont présentés dans le **Tableau 8**.

Tableau 8 : Paramètres des isothermes d'adsorption du modèle de Dubinin-Radushkevich

Charbons étudiés	R ²	E (kJ.mol ⁻¹)	Q _m expérimentale (mg.g ⁻¹)	Q _m calculée (mg.g ⁻¹)	Ecart Relatif (%)
CA-G ₁	0,8553	745,35	19,20	15,80	17,71
CA-G ₂	0,9430	500,00	19,10	19,39	1,52
CA-G ₃	0,9591	408,25	19,04	21,50	12,92
CA-G ₄	0,9015	707,11	15,04	14,17	5,78

Dans ce **Tableau**, on constate que les différents coefficients de corrélation (R²) obtenus compris entre 0,8553 à 0,9591 sont proches de 1; montrant ainsi que le modèle de Dubinin-Radushkevich est applicable. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich indique d'une part une adsorption sur monocouche et d'une part que la surface de l'adsorbant est hétérogène. Nous pouvons estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption. Les valeurs de l'énergie d'adsorption montrent que $E \gg 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$, donc le processus est fortement dominé par la diffusion intra particule. Cette observation est justifiée et correspond à celle trouvée dans la littérature pour ce type de système [30].

4. Conclusion

Au terme de ce travail, il convient de noter que les quatre charbons activés à partir des coques de noix coco présentent de grandes surfaces spécifiques comprises entre 407 et 718 m²/g. Ils possèdent un fort caractère acide en général dû principalement aux fonctions lactone et acide carboxylique et présentent dans l'ensemble une bonne affinité avec le diuron, lequel peut être facilement éliminé. Cependant, la méthode d'activation physique nous paraît la meilleure d'autant plus que tous les charbons obtenus par cette technique ont les plus grandes surfaces spécifiques et permettent une élimination quasi-totale du diuron en solution aqueuse. De plus, contrairement à la méthode chimique, le charbon obtenu n'est pas lavé; ce qui reste un grand avantage pour l'environnement car dans ce cas il n'y pas de production d'eau usée. En outre, les cinétiques d'adsorption modélisées par les isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich ont permis d'évaluer le taux d'adsorbat en solution et d'en déduire le mécanisme d'adsorption associé. Il ressort de cette étude que l'adsorption du polluant sur chaque charbon actif est chimique et suit une cinétique de pseudo-ordre 2. L'ajustement des isothermes a montré que nos résultats expérimentaux s'accordent avec les modèles de Temkin et Dubinin-Radushkevich. La simulation de nos résultats avec les deux modèles précités indique que l'adsorption est linéaire et est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. Elle a aussi montré que le processus est fortement dominé par la diffusion intra particulaire.

Remerciements

Les auteurs remercient sincèrement le Pr. GBASSI Gildas pour son aide au Laboratoire National de la Santé Publique de Côte d'Ivoire. Le Dr KELLER Nicolas pour les analyses de BET et de porosité (Laboratoire des Matériaux Surface et Procédés pour la Catalyse, de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (France)).

Références

- [1] - D. WINTGENS, A. LAVANCHY, H. F. STOECKLI, Static Adsorption by activated Carbons of vapour Mixtures corresponding to immiscible Liquids. *Adsorption Science and Technology*, Vol. 17, 9 (1999) 761 - 769.
- [2] - K. GERGOVA, N. PETROV, ESERS, Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. *Carbon*, Vol. 32, 4 (1994) 693 - 702.
- [3] - F. RODRIGUEZ-REINOSO, J. M. MARTIN-MARTINEZ, M. MOLINA-SABIO, I. PEREZ-LLEDO, PRADO-BURGUETEC, A comparison of the porous texture of two CO₂ Activated botanic materials. *Carbon*, Vol. 23, 1 (1985) 19 - 24.
- [4] - I. ELENA FERNANDEZ, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de doctorat, Université de Granada (Espagne), (2002) 3.
- [5] - P. ATHEBA, D. BAMBA, A. TROKOUREY, D. ROBERT, B. DONGUI, J. V. WEBER, Use of Ivory Coast natural resource for the wastewater treatment : Preparation and optimization of activated carbon from coconut chars International. *Journal of Porous Materials*, Vol. 2, 4 (2012) 25 - 29.
- [6] - R. M. RAMIREZ ZAMORA, SEUXR, Oxydation du diuron et identification de quelques sous-produits de la réaction. *Revue des sciences de l'eau*, Vol. 12, 3 (1999) 545 - 560.
- [7] - S. GIOCOMAZZI, N. COCHET, Environmental impact of diuron transformation. *Chemosphere*, Vol. 56, 11 (2004) 1021 - 1032.
- [8] - S. SALVESTRINI, P. DI CERBO, S. CAPASSO, Kinetics of chemical degradation of diuron. *Chemosphere*, Vol. 48, 1 (2002) 69 - 73.
- [9] - C. TIXIER, P. BOGAERTS, M. SANCELME, F. BONNEMOY, L. TWAGILIMANA, A. CUER, J. BOHATIER, H. VESCAMBRE, Fungal degradation of phenylurea herbicide, diuron : structure and toxicity of metabolites. *Pest Management Science*, Vol. 56, 5 (2000) 455 - 462.
- [10] - S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER, Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, 2 (1938) 309 - 319.
- [11] - J. A. MOULIJN, F. KAPTEIJN, Towards a unified theory reactions of carbon withoxygen-containing molecules. *Carbon*, Vol. 33, 8 (1995) 1155 - 1165.
- [12] - K. DAUGHTER-IN-LAW, J. BLIN, A. JULBE, G. VOLLE, Pyrolysis of metal impregnated biomass : An innovative catalytic way to produce gas fuel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 78, 2 (2007) 291 - 300.
- [13] - D. BAMBA, B. DONGUI, A. TROKOUREY, G. E. ZORO, G. P. ATHEBA, D. ROBERT, J. V. WEBER, Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim*, Vol. 28, (2009) 41 - 52.
- [14] - A. YAACOUBI, J. AYELE, Sorption de l'atrazine et du diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs, ions calcium et bichromate. Essai de modélisation. *Revue des sciences de l'eau*, Vol 12, 2 (1999) 389 - 400.
- [15] - I. M. MONARREZ, Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques. Thèse de doctorat, institue agronomique Paris-Grignon (France), (2004).
- [16] - S. Y. QUEK, D. A. J. WASE, C. F. FORSTER, The use of sago waste for the sorption of lead and copper. *Water S. A.*, Vol. 24, 3 (1998) 251 - 256.
- [17] - C. H. WENG, C. PHUANG, Adsorption characteristics of Zn(II) from dilute aqueous solution by fly ash. *Colloid. Surf. A.*, Vol. 247, 1-3 (2004) 137 - 143.
- [18] - G. Mc KAY, Y. S. HO, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*, Vol. 34, 5 (1999) 451 - 465.

- [19] - TATIANNE FERREIRA DE OLIVEIRA, Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat, Université d'Orléans (France), (2011) 36.
- [20] - J. C. IGWE, A. A. ABIA, C. A. IBEH, Adsorption kinetics and intraparticulate diffusivities of Hg, As and Pb ions on unmodified and thiolated coconut fiber. *International Journal of Environmental Science & Technology*, Vol. 5, 1 (2008) 83 - 92.
- [21] - C. H. GILES, D. SMITH, Removal of Phosphate from Aqueous Solution with Modified Sawdust. *J. Colloid Interf. Sci.* Vol. 47, (1974) 755 - 765.
- [22] - J. AVOM, J. K. MBADCAM, M. R. L. MATIP, P. GERMAIN, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology*, Vol. 2, 2 (2001) 1 - 7.
- [23] - R. F. V. VILLAMIL, P. CORIO, S. M. L. AGHOSTINHO, J. C. RUBIN, Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole. *Journal of Electroanalytical chemistry*, Vol. 472, 2 (1999) 112 - 119.
- [24] - M. F. CARVALHO, A. F. DUQUE, I. C. GONCALVES, P. M. L. CASTRO, Adsorption of fluorobenzene onto granular activated carbon: isotherm and bioavailability studies. *Bioresource Technology*, Vol. 98, 18 (2007) 3424 - 3430.
- [25] - C. H. GILES, A. P. D. SILVA, I. A. EASTON, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm : part II experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 47, 3 (1974) 766 - 778.
- [26] - A. DKAVITH, M. C. NAMASIVAYA, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresource Technology*, Vol. 98, 1 (2007) 14 - 21.
- [27] - C. AHARONI, M. UNGARISH, Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical Models. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, Vol. 73, (1977) 456 - 464.
- [28] - A. ÖZCAN, E. MINE ÖNCÜ, A. SAFA ÖZCAN, Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 277, 1 (2006) 90 - 97.
- [29] - JNR. M. HORSFALL, I. SPIFF AYEBAEMI, Equilibrium Sorption Study of Al³⁺, Co²⁺ and Ag⁺ in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (Telfairia Occidentalis HOOK f) waste biomass. *Acta Chim. Slov*, Vol. 52, 2 (2005) 174 - 181.
- [30] - M. MAHRAMANLIOGLU, I. KIZILCIKLI, I. O. BICER, Adsorption of fluoride from aqueous solution by acid treated spent bleaching earth. *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 115, 1 (2002) 41 - 47.