

Étude comparative des performances d'un charbon actif commercial et de charbons actifs élaborés à base de coques et de tourteaux de graines de neem (*Azadirachta indica* A. Juss) : application à l'élimination du fer en solution aqueuse

Adama DIOP^{1*}, Mamadou FAYE^{1,2}, Djibril DIEDHIOU^{1,2,3}, Papa Lat Dior DIOP¹
et Codou Gueye Mar DIOP^{1,4}

¹ Université Cheikh Anta Diop (UCAD), Ecole Supérieure Polytechnique (ESP), Laboratoire Eau, Energie, Environnement et Procédés Industriels (LE3PI), BP 5085 Dakar-Fann, Sénégal

² Institut National Polytechnique (INP), Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIA CET), UMR 1010 Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, BP 44362 - 31030 Toulouse Cedex 4, France

³ Université du Sine Saloum El Hadji Ibrahima Niass (USSEIN), UFR/SFI, Sciences Fondamentales et de l'Ingénieur, BP 55 Kaolack, Sénégal

⁴ Université Amadou Mahtar Mbow, BP 45 927 Dakar-Nafa-VDN, Villa N°4334, Amitié 3, Dakar, Sénégal

(Reçu le 27 Août 2022 ; Accepté le 15 Octobre 2022)

* Correspondance, courriel : diopbabol92@gmail.com

Résumé

Le rejet direct des eaux industrielles dans l'environnement constitue un problème majeur de pollution. Ainsi, le traitement de ces eaux de rejet pouvant être chargées en divers polluants tels que des métaux lourds, des colorants, des pesticides et des composés pharmaceutiques, devient une nécessité pour diminuer la pollution environnementale. L'objectif de la présente étude est de préparer des charbons actifs à partir de coques et de tourteaux de graines de neem et de comparer leurs performances à celles d'un charbon actif commercial de marque Petrosorb G-SWC80 pour l'élimination des ions Fe^{2+} en solution aqueuse. Les charbons actifs élaborés ont d'abord été caractérisés. La caractérisation a porté sur la détermination des taux d'humidité et de cendres, de la masse volumique apparente et des indices de bleu de méthylène et d'iode. Les résultats ont montré que les charbons préparés présentent de faibles taux de cendres 2,8 % et 3,28 %, et d'humidité, 2,36 % et 3,21 % respectivement pour le Charbon Actif à base de Coques (CAC) et le Charbon Actif à base de Tourteaux (CAT). Les propriétés adsorbantes des charbons ont été déterminées en évaluant respectivement les indices de bleu de méthylène et d'iode. Les indices de méthylène sont de 17,26 $mg \cdot g^{-1}$ et 17,2 $mg \cdot g^{-1}$ respectivement pour le CAC et le CAT et les indices d'iodes de 730,45 $mg \cdot g^{-1}$ et 685,87 $mg \cdot g^{-1}$ respectivement. Les performances des différents adsorbants pour l'élimination du fer en solution aqueuse ont été testées. Les résultats ont été modélisés. La cinétique d'adsorption a été bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre pour l'ensemble des adsorbants. L'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir est le plus adapté pour décrire le mécanisme d'adsorption des ions Fe^{2+} sur les trois charbons. Les capacités maximales de fixation des ions Fe^{2+} sont de 71,43 $mg \cdot g^{-1}$, 22,57 $mg \cdot g^{-1}$ et 22,27 $mg \cdot g^{-1}$ respectivement pour le CAC, CAT et CACom. Ces résultats montrent que CAC est le meilleur adsorbant pour l'élimination du fer. Globalement, les résultats de cette étude ont montré que les coques et les tourteaux de graines de neem, habituellement considérés comme des déchets, peuvent être valorisés dans le domaine du traitement des molécules récalcitrantes par la production de charbon actif.

Mots-clés : coques de neem, tourteau, charbon actif, fer, adsorption.

Abstract

Comparative study of the performance of a commercial activated carbon and activated carbons from neem (*Azadirachta indica* A. Juss) seed husks and cakes : application to iron removal in aqueous solution

The direct discharge of industrial wastewater into the environment is a major pollution problem. Thus, the treatment of this wastewater, which may be loaded with various pollutants such as heavy metals, dyes, pesticides and pharmaceutical compounds, is becoming a necessity to reduce environmental pollution. The aim of this study is to prepare activated carbons from neem seed hulls and cake and to compare their performances with the performances of a Petrosorb G-SWC80 commercial activated carbon for the removal of Fe^{2+} ions in aqueous solution. The activated carbons produced were first characterised. The characterization involved the determination of moisture and ash content, bulk density and methylene blue and iodine numbers. The results showed that the prepared carbons had low ash contents of 2.8 % and 3.28 %, and low moisture contents of 2.36 % and 3.21 % for the CAC and the CAT respectively. The adsorptive properties of the activated carbons were determined by evaluating the methylene blue and iodine numbers respectively. The methylene numbers are 17.26 mg.g^{-1} and 17.2 mg.g^{-1} respectively for the CAC and the CAT and the iodine numbers are 730.45 mg.g^{-1} and 685.87 mg.g^{-1} respectively. The performance of the different adsorbents for iron removal in aqueous solution was tested. The results were modelled. The adsorption kinetics were well described by the pseudo-second order model for all the adsorbents. The study of the adsorption isotherms showed that the Langmuir model is the most suitable for describing the adsorption mechanism of Fe^{2+} ions on the three activated carbons. The maximum binding capacities of Fe^{2+} ions are 71.43 mg.g^{-1} , 22.57 mg.g^{-1} and 22.27 mg.g^{-1} respectively for the CAC, the CAT and the CACom. These results show that the CAC is the best adsorbent for iron removal. Overall, the results of this study showed that neem seed hulls and cakes, usually considered as wastes, can be valorised in the field of treatment of recalcitrant molecules by the production of activated carbon.

Keywords : *neem seed hulls, neem cake, activated carbon, iron, adsorption.*

1. Introduction

La forte croissance et la diversité des activités industrielles ont entraîné une augmentation et une diversité des eaux usées rejetées dans l'environnement. Ces eaux de rejets contiennent divers polluants qui peuvent être de simples polluants organiques biodégradables mais aussi des métaux lourds [1, 2], des colorants [3, 4], des pesticides [5, 6], des composés pharmaceutiques [7 - 9], etc. Le rejet direct sans traitement préalable des eaux usées augmente la pollution environnementale [10 - 12]. Ainsi, plusieurs méthodes de traitement ont été développées pour l'élimination de ces polluants dans les eaux de rejets afin de protéger l'Homme et l'environnement. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer, la décantation [13, 14], la filtration [15, 16], l'osmose inverse [17], l'oxydation [18], la dégradation photocatalytique [19], l'échange d'ions [20] etc. Ces méthodes classiques de traitement se sont avérées inefficaces pour l'élimination complète de certains polluants comme les métaux lourds. L'adsorption sur charbon actif est la technique la plus utilisée du fait de son efficacité, de la simplicité de sa mise en œuvre [21, 22]. Cependant, le coût élevé du charbon ainsi que la difficulté de sa régénération ont suscité la recherche de nouveaux matériaux précurseurs renouvelables, disponibles et moins onéreux. Ainsi, de nombreux travaux ont porté sur la production de charbon actif à partir de matériaux végétaux, de déchets agricoles, industriels, etc. En outre, la valorisation des coques de graine de neem pour la production de biopesticides à base d'azadirachtine et d'huile génère une quantité des coques considérées comme un déchet solide. Ce dernier contenant très peu d'azadirachtine et d'huile est connu pour

être riche en fibres (cellulose, hémicellulose, lignine, etc.) [23, 24] et constitue une bonne base de matière première pour la production de charbon actif. L'utilisation de la coque de neem comme matériau précurseur pour la production de charbons actifs n'est pas très bien connue. L'objectif de cette étude est de préparer un charbon actif à partir de coques de graines de neem et un charbon actif à partir de tourteau de graines de neem, de tester leurs efficacités pour l'élimination de métaux lourds en solution aqueuse et de comparer leurs performances à celles d'un charbon actif commercial (Petrosorb G-SWC80). Il s'agira, d'abord, de préparer et de caractériser les deux charbons actifs, ensuite de tester l'efficacité de ces charbons pour l'élimination des ions Fe^{2+} en solution aqueuse et enfin comparer leurs performances à celles d'un charbon commercial.

2. Matériel et méthodes

2-1. Prétraitement de la matière première

Dans le cadre de la présente étude, trois types de charbon actif ont été utilisés : un charbon actif commercial de type Petrosorb G-SWC80, dénommé CACOM et deux charbons actifs élaborés à partir de graines de neem, collectées à Babol, village situé dans la région de Kaolack (Sénégal). Ces derniers, dénommés CAC et CAT, sont préparés respectivement à partir de coques et de tourteaux de graines de neem.

2-1-1. Obtention des poudres de coque

Les coques de neem sont obtenues par décorticage manuel des graines. Les coques ainsi obtenues sont lavées abondamment à l'eau distillée puis séchées à l'étuve à $105^{\circ}C$ pendant 24h. Les coques sont ensuite broyées à l'aide d'un broyeur électrique à couteau (Saachi NB-0002) puis tamisées afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à $800 \mu m$. La poudre ainsi obtenue est utilisée pour la préparation du charbon actif à base de coque (CAC).

2-1-2. Obtention des poudres de tourteau

Le tourteau de neem utilisé pour la préparation du charbon actif (CAT) est obtenu après expression de l'huile par pressage mécanique grâce à une presse mono-vis. Après expression, le tourteau obtenu est lavé puis séché à l'étuve à $105^{\circ}C$ pendant 24 h. Le tourteau séché est ensuite broyé à l'aide d'un broyeur électrique à couteau (Saachi NB-0002) et tamisé afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à $800 \mu m$.

2-1-3. Préparation des charbons actifs

Le procédé de préparation est le même pour les charbons (CAC et CAT) et est adapté des travaux de TCHAKALA et al. [25 - 27]. Les différents charbons actifs sont préparés par voie chimique en utilisant de l'acide phosphorique (H_3PO_4 , 85 %) comme agent d'activation. Le matériau précurseur est mélangé avec la solution d'agent d'activation à un ratio d'imprégnation (masse précurseur/masse agent d'activation) égal à 1/2. Le mélange ainsi obtenu est agité pendant 1h à la température ambiante (environ $25^{\circ}C$) pour assurer une bonne diffusion de l'agent d'activation au sein du matériau. Après imprégnation, le matériau est ensuite placé à l'étuve à une température de $120^{\circ}C$ pendant 6h. Les particules imprégnées sont ensuite carbonisées directement au four à une température de $450^{\circ}C$ pendant 2h. Les charbons obtenus sont lavés à de l'eau distillée pour éliminer les traces de l'agent d'activation et les autres impuretés jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage de pH neutre. Enfin, les charbons sont séchés à l'étuve à $105^{\circ}C$ pendant 24h puis conservés dans des bocaux en plastiques.

2-2. Préparation de l'adsorbat

Les solutions synthétiques de fer utilisées comme eau usée ont été préparées à partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La solution mère a été préparée en dissolvant 1 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans 1 L d'eau distillée et les solutions de concentrations en fer désirées ont été obtenues par dilution de la solution mère.

2-3. Détermination des paramètres physico-chimiques des différents charbons actifs

2-3-1. Détermination du pH

Le pH est déterminé selon la méthode ASTM 3838-80. Une masse d'environ 1 g de charbon de neem est introduit dans un erlenmeyer et 100 mL d'eau distillée sont ensuite ajoutés. Le mélange est agité pendant 1h puis filtré. Le pH du filtrat est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (HI 2211, Hanna Instruments, France).

2-3-2. Détermination de l'humidité

L'humidité est déterminée selon la norme (NF V 03- 603) par la perte en masse d'un échantillon d'environ 1 g ayant subi un séchage à l'étuve à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

2-3-3. Détermination de la teneur en matières minérales

La teneur en Matières Minérales (MM), ou cendres, est déterminée par la perte en masse, à partir de la matière sèche par incinération de cette dernière dans un four à moufle, à chauffage électrique, à 550°C environ pendant 3h (NF V 03-922). L'échantillon est ensuite refroidi dans un dessiccateur et pesé dès l'atteinte de la température du laboratoire.

2-3-4. Détermination de la masse volumique apparente

Pour déterminer la masse volumique apparente, une fiole de 50 mL est remplie jusqu'au trait de jauge avec le matériau. La densité est calculée à partir de la masse de l'échantillon et du volume apparent de l'échantillon.

2-3-5. Détermination de l'indice d'iode

La molécule d'iode a été choisie comme molécule de référence pour évaluer la capacité d'adsorption de solutés de petite taille moléculaire $< 10 \text{ \AA}$ [28]. L'indice d'iode est défini comme étant la quantité, en milligramme d'iode, adsorbée par 1 g d'adsorbant. L'indice d'iode est déterminé selon la méthode AWWA B 600 - 78 [29]. Une masse connue de charbon préalablement séchée à 105°C pendant 24h est mise en contact avec un volume connu de solution d'iode de concentration connue. Le mélange est agité pendant 30 min avant d'être filtré. Le filtrat est dosé par une solution de thiosulfate de sodium utilisant de l'emploi d'amidon comme indicateur coloré. La quantité d'iode adsorbée est ensuite déterminée.

2-3-6. Détermination de l'indice de bleu de méthylène

Le bleu de méthylène a été pris comme une molécule référence pour évaluer la capacité d'adsorption de solutés de taille $> 15 \text{ \AA}$ [28]. Autrement dit, l'indice de bleu de méthylène est considéré comme base de mesure de la capacité d'adsorption de molécules de grande et moyenne taille. Il représente la quantité, en milligramme de bleu de méthylène, adsorbée par 1 g d'adsorbant. La méthode utilisée pour sa détermination

est inspirée des travaux de DAS [30]. Une masse d'environ 1 g de charbons préalablement séchées est mise en contact avec 50 mL d'une solution de bleu de méthylène de concentration 200 mg.L⁻¹ pendant 30 min sous une agitation continue. Après adsorption, la concentration résiduelle en bleu de méthylène est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV (Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis) à une longueur d'onde ($\lambda = 654$ nm). L'indice de bleu de méthylène est calculé grâce à la **Formule (1)** suivante :

$$I_{BM} = \frac{(C_i - C_f)V}{m_{CA}} * 100 \quad (1)$$

I_{BM} étant l'indice de bleu de méthylène en mg.g⁻¹, C_i la concentration massique initiale en bleu de méthylène en mg.L⁻¹, C_f la concentration massique finale en bleu de méthylène en mg.L⁻¹, V le volume de la solution de bleu de méthylène adsorbée en L, m_{CA} la masse d'adsorbant en g.

2-4. Adsorption des ions Fe²⁺ sur charbon actif

Les essais d'adsorption ont été réalisés en réacteur batch dans des erlenmeyers de 250 mL, à température ambiante (25 °C) et à la vitesse d'agitation constante 400 tours.min⁻¹. Les effets du temps de contact, de la masse d'adsorbant, de la concentration initiale en Fe²⁺ ont été étudiés. Après chaque essai d'adsorption, la solution est filtrée sur papier filtre et le filtrat est analysé pour déterminer la concentration résiduelle en Fe²⁺ à l'aide d'un Spectrophotomètre d'Adsorption Atomique (SAA) de type Thermo Scientific, iCE 3000 Series. La capacité d'adsorption et le rendement d'élimination sont calculés respectivement à l'aide des **Équations (2) et (3)** suivantes :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f)V}{m_{CA}} * 100 \quad (2)$$

$$T = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100 \quad (3)$$

Q_e la capacité d'adsorption (mg.g⁻¹); C_i la concentration massique initiale en Fe²⁺ (mg.L⁻¹); C_f la concentration massique finale de la solution après adsorption (mg.L⁻¹); T le rendement d'élimination des ions Fe²⁺ (%).

2-4-1. Effet du temps de contact sur l'élimination des ions Fe²⁺

Pour déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption, il est indispensable d'étudier la cinétique de l'adsorption. Pour cela, nous avons suivi la variation de la quantité des ions Fe²⁺ adsorbée avec le temps de contact. La variation du temps de contact (30 à 180 min) a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes : la concentration initiale est fixée à 50 mg.L⁻¹, le volume de la solution à 100 mL, la masse d'adsorbant à 0,1 g, la température à 25°C et sans ajustement du pH de la solution initiale de fer préparée.

2-4-2. Effet de la masse d'adsorbant sur l'élimination des ions Fe²⁺

La détermination de l'effet de la masse de l'absorbant sur l'élimination des ions Fe²⁺ a été réalisée en étudiant l'évolution du taux d'élimination en fonction de la masse d'adsorbant en faisant varier celle-ci de 0,025 à 0,175 g. Les tests d'adsorption ont été effectués dans les conditions suivantes : une concentration initiale de 50 mg.L⁻¹, un volume de solution à 100 mL, une masse d'adsorbant de 0,1 g, à la température à 25°C pendant 120min et sans ajustement du pH de la solution initiale de fer préparée.

2-4-3. Effet de la concentration initiale sur l'élimination des ions Fe^{2+}

L'effet de la concentration initiale en bleu de méthylène sur l'élimination du BM été étudié en suivant l'évolution de la quantité de fer adsorbée en fonction de la concentration initiale en bleu de méthylène de 10 à 100 $mg.L^{-1}$. La masse d'adsorbant est fixée à 0,3 g, le temps de contact à 120min, la température à 25°C et sans ajustement de pH de la solution de fer.

2-4-4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer la capacité d'adsorption à l'équilibre ainsi que le mécanisme d'adsorption, la cinétique d'adsorption a été étudiée. Quatre modèles ont été testés.

2-4-4-1. Modèle de pseudo premier ordre : Modèle de Lagergren [29]

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} + \frac{K_1}{Q_e} \frac{1}{t} \quad (4)$$

Q_t , étant la capacité d'adsorption à l'instant t en $mg.g^{-1}$, K_1 la constante de vitesse du pseudo premier ordre en min^{-1} ; t le temps de contact en min, Q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre en $mg.g^{-1}$, La courbe $\frac{1}{Q_t}$ en fonction de $\frac{1}{t}$ donne une droite de pente égale $\frac{K_1}{Q_e}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{Q_e}$.

2-4-4-2. Modèle du pseudo second ordre : Modèle de HO et Mckay [31]

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (5)$$

Q_t , la quantité de soluté adsorbée par le matériau à l'instant t en $mg.g^{-1}$, K_2 la constante de vitesse apparente du pseudo second ordre en $g.mg^{-1}.min^{-1}$, Q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre en $mg.g^{-1}$, La courbe $\frac{t}{Q_t}$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $\frac{1}{Q_e}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{K_2 Q_e^2}$.

2-4-4-3. Modèle de diffusion intraparticulaire : Modèle de Webber et Morris [31]

$$Q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (6)$$

Q_t , étant la capacité d'adsorption à l'instant t en $mg.g^{-1}$, k_{int} la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire en $mg.g^{-1}.min^{-1}$, C la constante liée à l'épaisseur de la couche limite en $mg.g^{-1}$. La courbe Q_t en fonction du temps $t^{1/2}$ donne une droite de pente égale à k_{int} et d'ordonnée à l'origine égale à C .

2-4-4-4. Modèle d'Elovich : Chien et al., 1980 [32]

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (7)$$

Q_t , étant la capacité d'adsorption à l'instant t en $g.mg^{-1}$, α la vitesse initiale d'adsorption en $mg.g^{-1}.min^{-1}$, β la constante de désorption en $g.mg^{-1}$. La courbe Q_t en fonction de $\ln t$ donne une pente de $\frac{1}{\beta}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$.

2-5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles suivants, sous leur forme linéaire, ont été utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption du fer Fe²⁺ sur les différents charbons actifs.

2-5-1. Modèle de Langmuir

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{1}{Q_m} C_e \quad (8)$$

Q_e étant la quantité de fer adsorbée à l'équilibre en mg.g⁻¹, Q_m la quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption en mg.g⁻¹, C_e la concentration massique à l'équilibre en mg.L⁻¹, b constante de Langmuir.

2-5-2. Modèle de Freundlich

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

Q_e étant la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g⁻¹, C_e la concentration du soluté à l'équilibre en mg.L⁻¹, K_F et n sont des constantes empiriques (sans dimension) à déterminer.

2-5-3. Modèle de Temkin

$$Q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (10)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (11)$$

Q_e étant la capacité d'adsorption à l'équilibre en mg.g⁻¹, C_e la concentration du soluté à l'équilibre en mg.L⁻¹, R la constante des gaz parfaits en J.K⁻¹.mol⁻¹, T la température absolue en K; B_T la constante liée à la chaleur d'adsorption, A_T la constante liée à l'équilibre en L.mg⁻¹.

3. Résultats et discussion

3-1. Rendement de pyrolyse des charbons préparés

Les résultats obtenus (**Figure 1**) montrent que les charbons présentent des rendements de pyrolyse élevés. Ce qui montre que les matériaux précurseurs utilisés présentent beaucoup d'intérêt pour la production de charbons actifs. Les résultats montrent également que le CAC présente le rendement de pyrolyse (71,35 %) le plus élevé. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la teneur en lignine, composé le plus stable thermiquement est plus élevée dans la coque que dans les tourteaux [24].

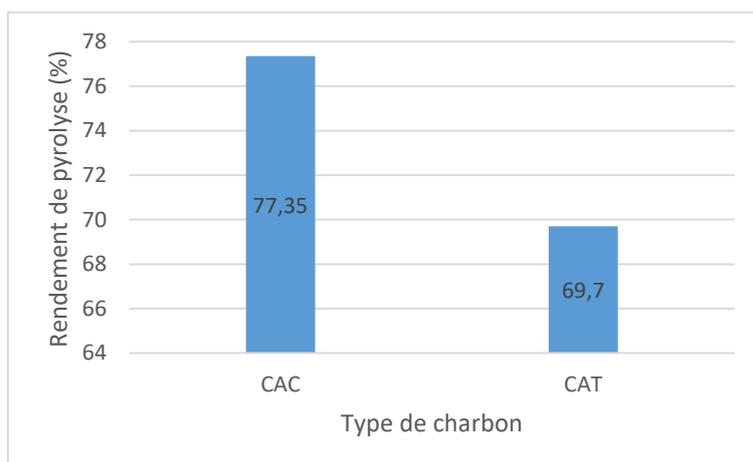


Figure 1 : Rendement en charbon des différents matériaux précurseurs

3-2. Détermination des paramètres physico-chimiques des charbons actifs

Les résultats des analyses réalisées sur les charbons actifs obtenus sont présentés dans le **Tableau 1**. Les résultats montrent que les charbons préparés présentent de faibles taux de cendres de 2,8 % et 3,28 % et d'humidité de 2,36 % et 3,21 % respectivement pour le CAC et CAT. Le taux de cendres a une influence significative sur les autres propriétés du charbon actif. Un taux de cendres élevé a pour effet de diminuer la surface spécifique du charbon actif [33]. Ceci peut être expliqué par le fait que les cendres ne se décomposent pas au cours de la pyrolyse et bloquent le processus d'activation en obstruant les pores entraînant ainsi une diminution de la porosité du charbon [29]. Le CAC présente le taux de cendres (2,8 %) le plus faible. Les masses volumiques apparentes des charbons actifs sont de 0,344 et 0,380 g.cm⁻³ respectivement pour le CAC et le CAT. Les charbons actifs, moins denses que les matériaux précurseurs, présentent néanmoins des densités supérieures à la densité limite (0,25 g.cm⁻³) définie par l'American Water Works Association (AWWA) [34]. Ces résultats montrent que la transformation des matériaux précurseurs en charbons actifs permet de diminuer leur densité. Les indices de bleu de méthylène et d'iode sont fonction de la nature du matériau précurseur. Les charbons actifs CAC et CAT ont presque la même capacité d'adsorption de bleu de méthylène, 17,26 mg.g⁻¹ et 17,20 mg.g⁻¹ respectivement pour le CAC et le CAT. Cependant, le CAC présente la meilleure capacité d'adsorption d'iode 730,45 mg.g⁻¹ contre 685,87 mg.g⁻¹.

Tableau 1 : Paramètres physico-chimiques des charbons actifs

Paramètres	Unités	CAC	CAT
Humidité	%	2,36	3,21
Taux de cendres	%	2,80	4,18
Masse volumique apparente	g.cm ⁻³	0,344	0,380
Indice de bleu de méthylène	mg.g ⁻¹	17,26	17,2
Indice d'iode	mg.g ⁻¹	730,45	685,87

3-3. Optimisation des paramètres opératoires de l'élimination des ions Fe²⁺ sur charbon actif

3-3-1. Effet du temps de contact sur l'élimination des ions Fe²⁺

Afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre de la fixation des ions Fe²⁺ sur les trois charbons actifs étudiés, il est indispensable de suivre l'évolution de la quantité des ions Fe²⁺

adsorbée au cours du temps (**Figure 2**). Les résultats montrent que la fixation des ions Fe^{2+} sur les adsorbants se fait en deux phases. Une première phase rapide entre 0 et 60 minutes, pendant laquelle, le taux d'élimination augmente rapidement et atteint 58,53 %, 44,33 % et 29,99 % respectivement pour les CAC, CAT et CACom et une deuxième phase, plus lente à partir de 60 minutes, marquée par une faible variation de la quantité d'ions Fe^{2+} adsorbée jusqu'à l'équilibre (120 min). L'adsorption rapide durant les premières minutes du processus d'adsorption est dû au fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant est élevé [35]. Ce nombre de sites libres diminue avec le temps entraînant ainsi un ralentissement de l'adsorption.

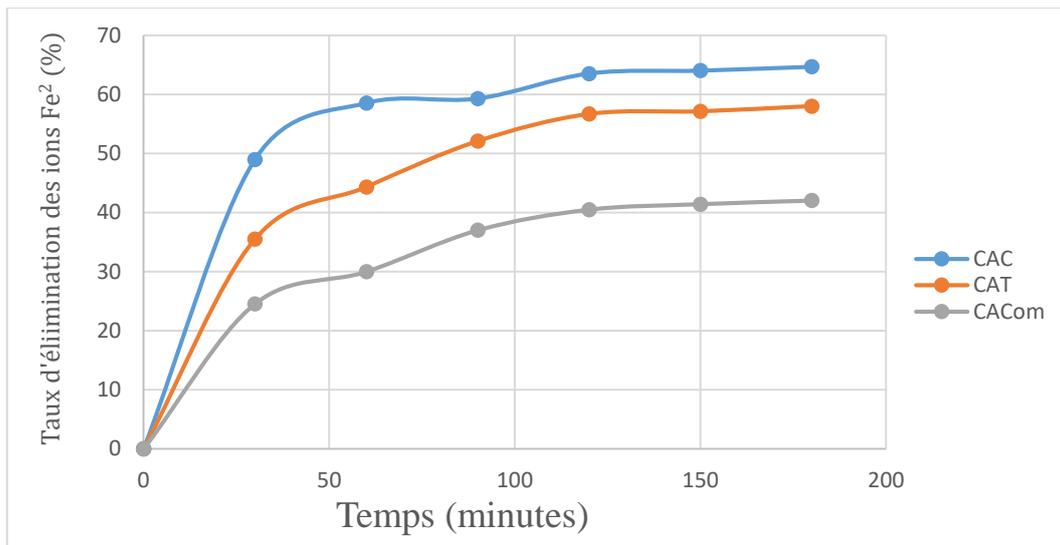


Figure 2 : Effet de la masse de charbon actif sur la quantité de Fe^{2+} adsorbée ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; $t = 120 \text{ min}$; $V = 100 \text{ mL}$; $T = 25^\circ \text{C}$)

3-3-2. Effet de la dose d'adsorbant sur l'élimination des ions Fe^{2+}

La dose d'adsorbant est l'un des paramètres les plus importants du processus d'adsorption. Il permet de déterminer la capacité d'adsorption. Les résultats obtenus (**Figure 3**) montrent que le taux d'élimination du fer augmente avec la masse d'adsorbant et que la quantité fer adsorbée varie en fonction de la nature du charbon actif utilisé. Cette différence peut être attribuée aux différences des propriétés des charbons. Ainsi, l'augmentation de la masse d'adsorbant de 0,025 à 0,1 g entraîne une augmentation du taux d'élimination des ions Fe^{2+} pour tous les charbons actifs. Cette évolution est en partie due à l'augmentation de la surface d'échange qui s'accompagne d'une augmentation du nombre de sites d'adsorption [21, 36]. Par contre, on remarque qu'au-delà de 0,1 g, une augmentation de la masse d'adsorbant n'a presque plus d'effet sur l'élimination des ions Fe^{2+} pour tous les charbons. Ceci peut s'expliquer par une agglomération des particules qui réduit la surface spécifique et entrave aux phénomènes de diffusion [37].

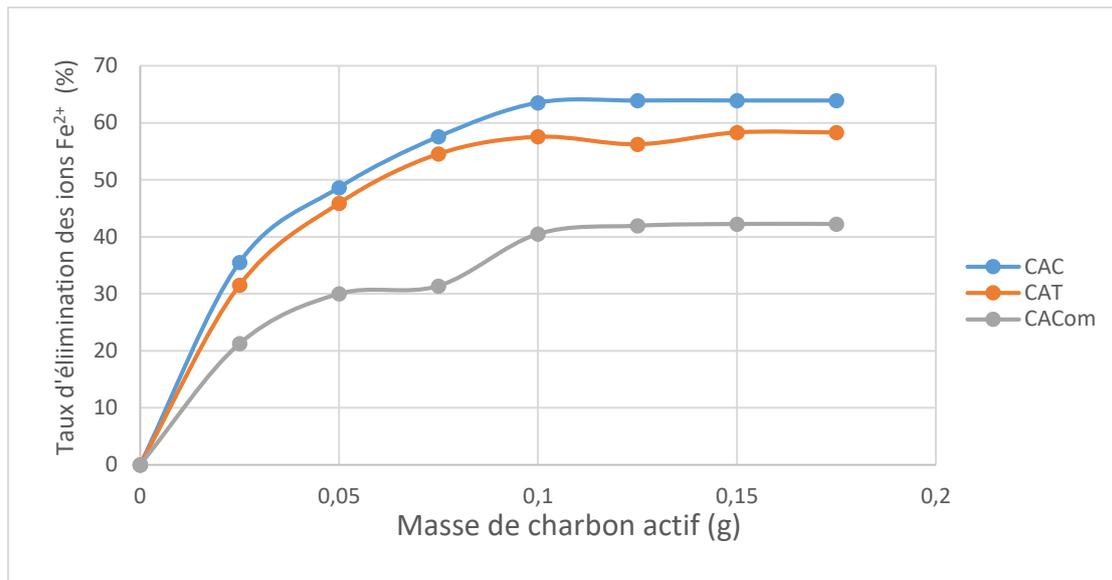


Figure 3 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'élimination des ions Fe^{2+} ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$; $t = 120 \text{ min}$; $V = 100 \text{ mL}$; $T = 25^\circ\text{C}$)

3-3-3. Effet de la concentration initiale sur l'élimination des ions Fe^{2+}

Dans le but de déterminer la capacité d'adsorption maximale de chaque charbon actif, nous avons étudié l'évolution de la quantité des ions Fe^{2+} adsorbée en fonction de la concentration initiale (**Figure 4**). Les résultats montrent que le taux d'élimination dépend l'adsorbant utilisé et diminue avec la concentration initiale en ions Fe^{2+} pour tous les adsorbants testés. Cela peut être expliqué par une saturation rapide des sites d'adsorption à des concentrations élevées et une répulsion électrostatique accrue entre les molécules à la surface de l'adsorbant [38]. Les résultats permettent de remarquer que les charbons actifs préparés (CAC et CAT) sont plus efficaces pour l'élimination des ions Fe^{2+} que le charbon actif commercial (CACom). Et les meilleurs taux d'élimination sont obtenus avec le CAC.

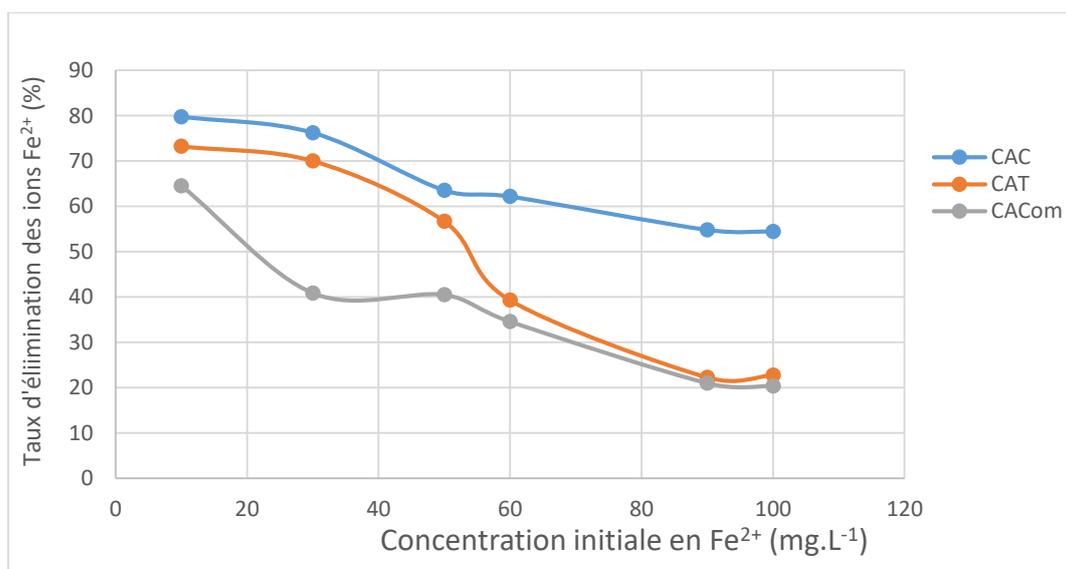


Figure 4 : Isotherme d'adsorption des ions Fe^{2+} sur les charbons actifs ($V = 100 \text{ mL}$; $m = 0,1 \text{ g}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $t = 120 \text{ min}$; $T = 25^\circ\text{C}$)

3-4. Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions Fe^{2+} sur les charbons actifs

Pour déterminer le modèle cinétique de l'adsorption des ions Fe^{2+} , les quatre modèles cinétiques les plus étudiés à savoir, le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre, le modèle de la diffusion intraparticulaire et le modèle d'Elovich ont été appliqués. Les cinétiques d'adsorption sont représentées sur les **Figures 5, 6, 7 et 8** et les paramètres cinétiques sont calculés et présentés dans le **Tableau 2**. Les résultats montrent que les coefficients de corrélation R^2 des représentations linéaires de l'équation de pseudo-second ordre sont supérieurs à ceux des équations du pseudo-premier ordre, de la diffusion intraparticulaire et du modèle d'Elovich pour tous les charbons. Ce qui montre que le modèle du pseudo-second ordre est le modèle le plus adapté pour décrire l'adsorption des ions Fe^{2+} . Ce qui indique également que le mécanisme d'adsorption est de type chimisorption. Ce résultat est en accord avec ceux de la littérature [39 - 41]. Les capacités maximales d'adsorption calculées à partir du modèle de pseudo-second ordre sont de $34,60 \text{ mg.g}^{-1}$, $33,90 \text{ mg.g}^{-1}$ et $25,38 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement pour le CAC, le CAT et le CACOM. Ces résultats confirment que le CAC est l'adsorbant le plus efficace pour l'élimination des ions Fe^{2+} . Les vitesses d'adsorption (K_2) montrent que la fixation des ions Fe^{2+} à la surface des charbons actifs est fonction de la nature de l'adsorbant. La fixation des ions Fe^{2+} est plus rapide sur le CAC ($K_2 = 0,0024 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) que sur le CAT ($K_2 = 0,0010 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) et sur le CACOM ($K_2 = 0,0011 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Les coefficients de corrélations associés aux modèles du pseudo-premier ordre, de la diffusion intraparticulaire et de l'Elovich montrent qu'aucun des processus d'adsorption n'est décrite par ces modèles. Les faibles coefficients de corrélation associés au modèle de la diffusion intraparticulaire pour tous les charbons montrent également que la diffusion intraparticulaire n'est pas une étape déterminante dans le processus d'adsorption [39, 40].

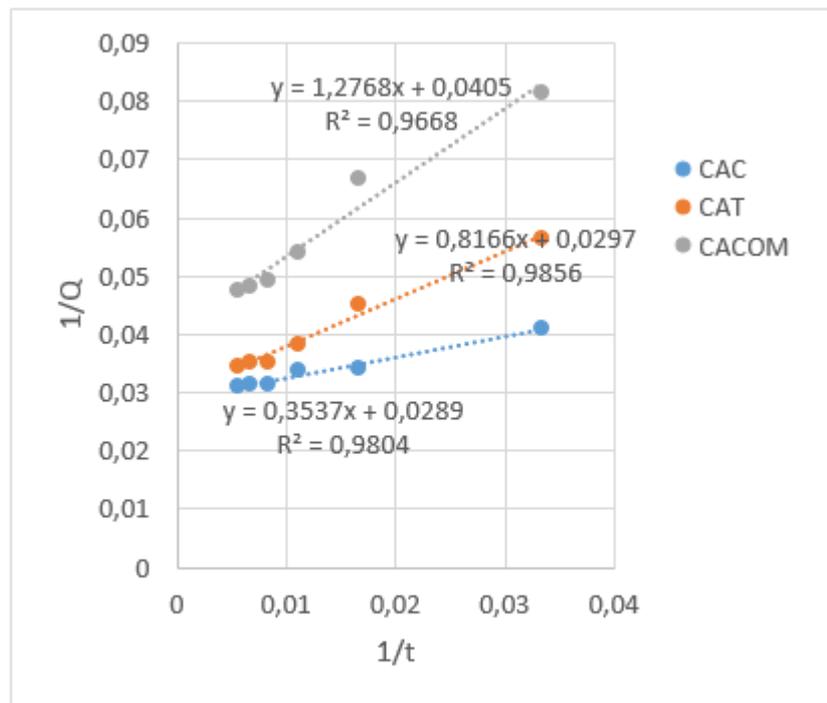


Figure 5 : Cinétique du pseudo-premier-ordre sur les charbons actifs

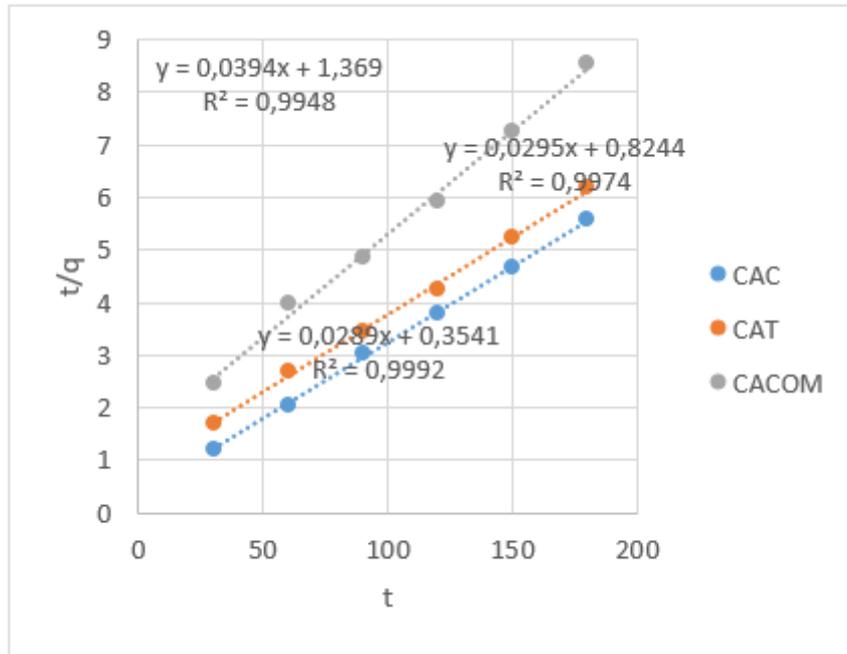


Figure 6 : *Cinétique du pseudo-second ordre sur les charbons actifs*

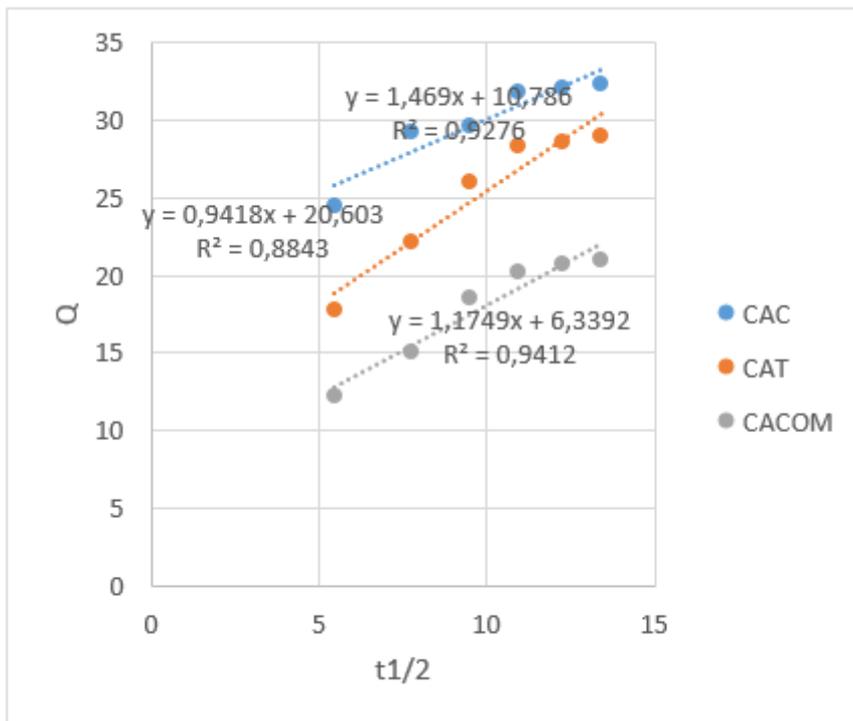


Figure 7 : *Cinétique de la diffusion intraparticulaire sur les charbons actifs*

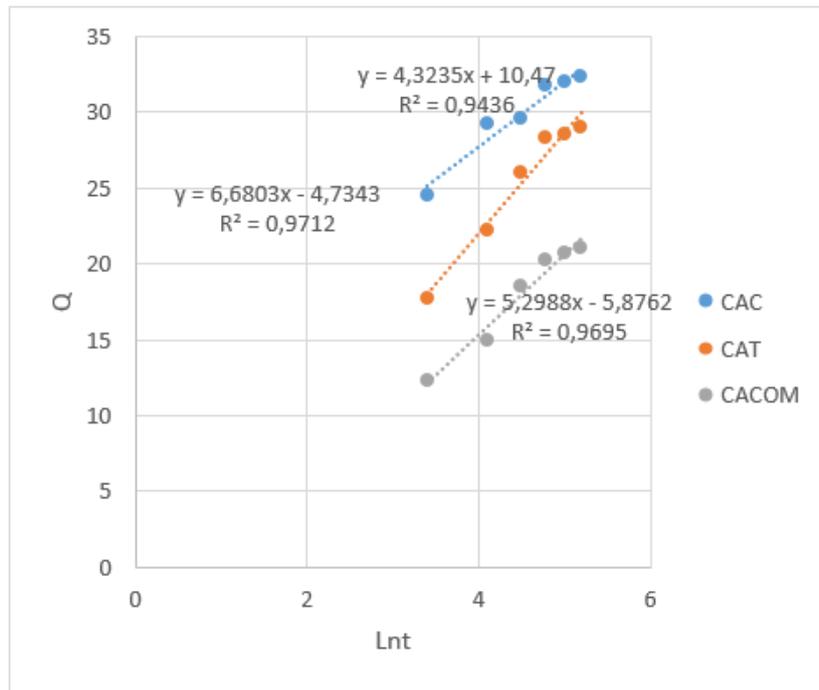


Figure 8 : Cinétique du modèle d'Elovich sur les charbons actifs

Tableau 2 : Paramètres cinétiques

Charbons actifs		CAC	CAT	CACom
Pseudo-premier ordre				
Q_e	mg.g ⁻¹	34,60	33,67	24,69
K_1	min ⁻¹	12,2318	27,4949	31,5259
R^2	-	0,9804	0,9856	0,9668
Pseudo-second ordre				
Q_{max}	mg.g ⁻¹	34,60	33,90	25,38
K_2	g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	0,0024	0,0010	0,0011
R^2	-	0,9992	0,9974	0,9948
Diffusion intraparticulaire				
K_{int}	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹	1,469	0,9418	1,1749
C	-	10,786	20,603	6,3392
R^2	-	0,9276	0,8843	0,9412
Elovich				
α	mg.g ⁻¹ .min ⁻¹	48,7017	3,2886	1,7481
β	g.mg ⁻¹	0,2313	0,1497	0,1887
R^2	-	0,9436	0,9712	0,9695

3-5. Modélisation des isothermes d'adsorption des ions Fe²⁺ sur charbon actif

Dans le but de déterminer le modèle d'isotherme qui décrit le mieux la fixation des ions Fe²⁺ sur les adsorbants, les isothermes d'adsorption ont été modélisées. Les modèles de Freundlich, Langmuir, Temkin et Sips, ont été testés. Les résultats sont présentés sur les **Figures 9, 10 et 11**. Les paramètres des isothermes étudiées sont calculés et présentés dans le **Tableau 3**. Les résultats obtenus montrent que pour tous les charbons actifs, le modèle de Langmuir est le modèle qui décrit le mieux l'adsorption des ions Fe²⁺ avec des coefficients de corrélation de 0,982, 0,9809 et 0,9847 respectivement pour les CAC, CAT et CACom. Ce qui

montre que la fixation des ions Fe^{2+} sur ces adsorbants se fait par formation d'une monocouche sur un nombre de sites bien définis ne pouvant fixer chacun qu'un seul ion. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [42]. Les capacités d'adsorption des charbons actifs calculées à partir du modèle de Langmuir sont de $71,43 \text{ mg.g}^{-1}$, $22,57 \text{ mg.g}^{-1}$ et $22,27 \text{ mg.g}^{-1}$ respectivement pour le CAC, le CAT et le CACOM. Ces résultats montrent que le CAC est plus efficace pour l'élimination des ions Fe^{2+} comparativement au CAT et CACOM. Les coefficients de corrélations associés aux modèles de Freundlich et de Temkin, assez élevés pour le CAC, montrent que l'adsorption des ions Fe^{2+} sur ce charbon peut être aussi décrite par ces modèles contrairement au modèle de Sips ($R^2 = 0,92$) qui ne décrit pas bien l'adsorption.

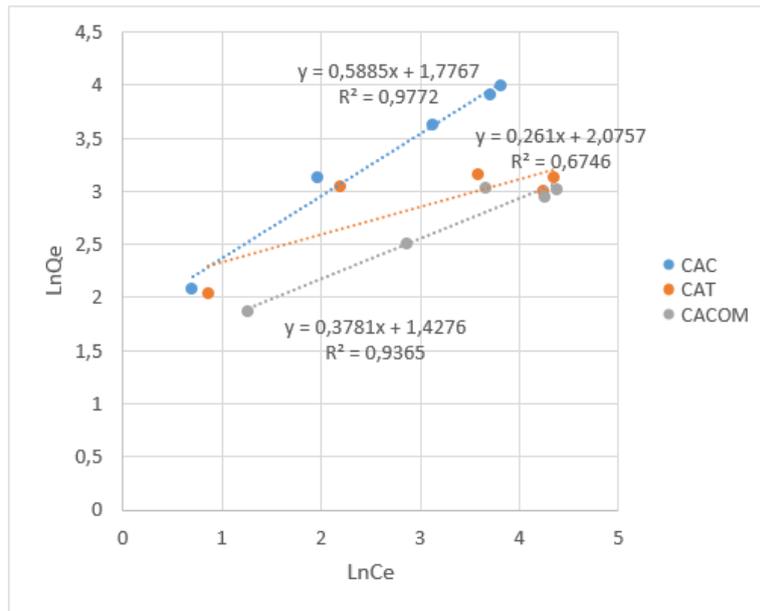


Figure 9 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption des ions Fe^{2+} sur les charbons actifs Freundlich

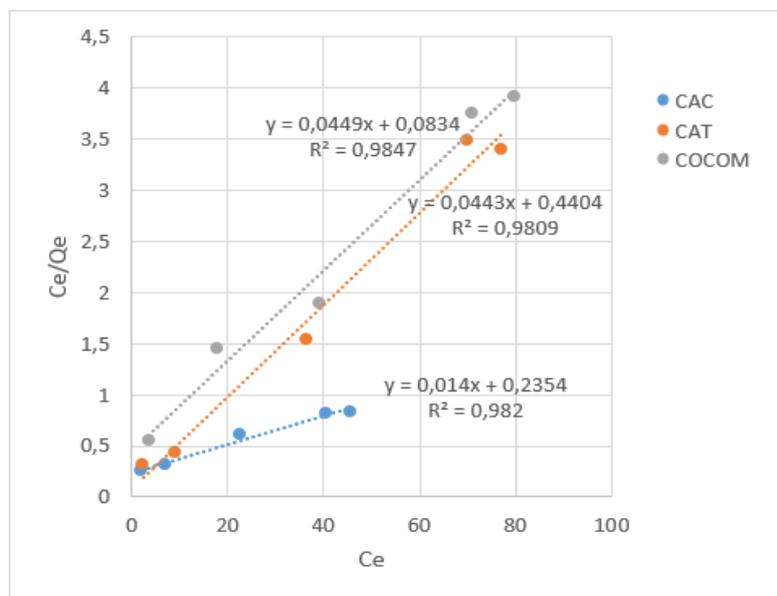


Figure 10 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption des ions Fe^{2+} sur les charbons actifs selon Langmuir

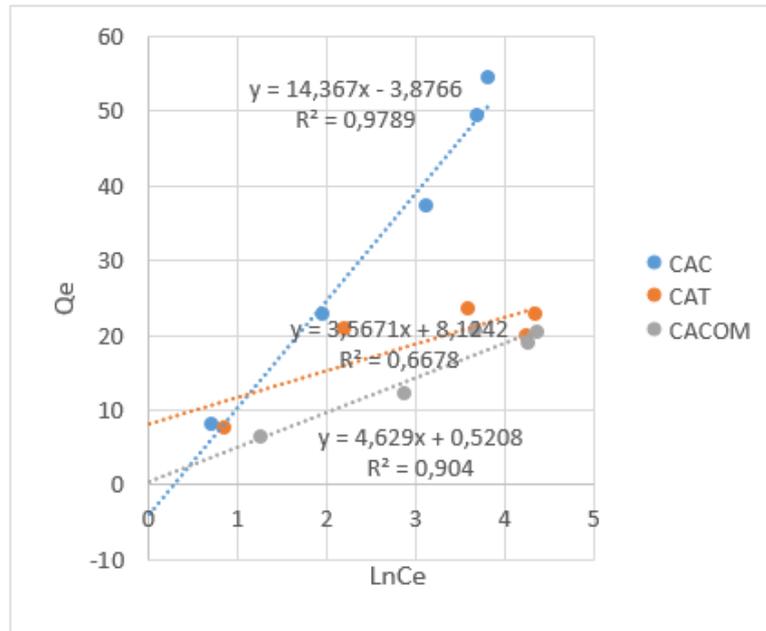


Figure 11 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption des ions Fe^{2+} sur les charbons actifs selon Temkin

Tableau 3 : Paramètres cinétiques des charbons actifs

Paramètres	Unités	CAC	CAT	CACom
Freundlich				
K_F	-	5,9103	7,9701	4,1687
$1/n$	-	0,5885	0,261	0,3781
R^2	-	0,9772	0,6746	0,9365
Langmuir				
Q_{max}	mg.g ⁻¹	71,43	22,57	22,27
B	L.mg ⁻¹	0,0595	0,1006	0,5384
R^2	-	0,982	0,9809	0,9847
Temkin				
B_T	J.mol ⁻¹ .g.mg ⁻¹	14,367	3,5671	4,629
A_T	L.mg ⁻¹	0,7635	9,7526	1,1191
R^2	-	0,9789	0,6678	0,904

4. Conclusion

Dans ce travail, il était question d'élaborer des charbons actifs à base de coques (CAC) et de tourteaux de graines de neem (CAT) et d'étudier leurs efficacités pour le traitement des eaux chargées en métaux lourds. L'étude a été réalisée sur une solution aqueuse de sel de Mohr. L'efficacité des charbons actifs a été testée et prouvée. Leurs performances ont été comparées à celle d'un charbon actif commercial (CACom). Divers paramètres tels que la masse d'adsorbant, le temps de contact et la concentration initiale en Fe^{2+} ont été étudiés pour établir les conditions optimales d'adsorption du fer sur les charbons actifs. Les résultats ont montré que le CAC, pour une durée de 2h d'agitation, est capable d'éliminer 63,52 % des ions Fe^{2+} d'une solution de concentration égale à 50 ppm et 76,21 % des ions Fe^{2+} si la concentration initiale est de 10 ppm.

Pour le CAT, avec une concentration initiale de 50 ppm de fer et un temps de contact de 2h, on note un taux d'élimination de 56,67 % des ions Fe^{2+} . Ce taux devient plus important (73,25 %) si la concentration initiale est de 10 ppm. La concentration initiale de l'adsorbant, le temps de contact, la masse de l'adsorbant ont une influence sur le taux d'adsorption d'ions Fe^{2+} . Le rendement d'adsorption diminue avec la concentration et augmente avec la masse d'adsorbant et le temps de contact. Les résultats montrent également que les charbons actifs élaborés sont plus efficaces que le charbon actif commercial. L'étude de la cinétique a montré que l'adsorption suit un modèle cinétique du pseudo-second ordre. En outre, la modélisation des isothermes d'adsorption a montré que la fixation des ions Fe^{2+} est parfaitement décrit par le modèle de Langmuir. En somme, cette étude montre que les charbons actifs élaborés sont très efficaces pour éliminer les métaux lourds tels que le Fe^{2+} en milieu aqueux. Cependant, afin de confirmer tous ces résultats, l'efficacité des charbons actifs produits pour l'élimination d'autres molécules récalcitrantes comme les colorants, les pesticides et produits pharmaceutiques pourrait compléter cette étude.

Références

- [1] - M. CZIKKELY, E. NEUBAUER, I. FEKETE, P. YMERI and C. FOGARASSY, "Review of heavy metal adsorption processes by several organic matters from wastewaters," *Water*, 10(10) (2018) 1377
- [2] - R. BABY SHAIKH, B. SAIFULLAH and F. U. REHMAN, "Greener method for the removal of toxic metal ions from the wastewater by application of agricultural waste as an adsorbent," *Water*, 10(10) (2018) 1316
- [3] - L. BULGARIU et al., "The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal : A review," *Journal of Molecular Liquids*, (276) (2019) 728 - 747
- [4] - S. WONG et al., "Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste," *Scientific reports*, vol. 1(10) (2020) 1 - 13
- [5] - A. RAHMANI *et al.*, "Improved degradation of diuron herbicide and pesticide wastewater treatment in a three-dimensional electrochemical reactor equipped with PbO₂ anodes and granular activated carbon particle electrodes," *Journal of Cleaner Production*, (322) (2021) 129094
- [6] - M. FONTECHA-CÁMARA, M. LÓPEZ-RAMÓN, M. ÁLVAREZ-MERINO and C. MORENO-CASTILLA, "Effect of surface chemistry, solution pH, and ionic strength on the removal of herbicides diuron and amitrole from water by an activated carbon fiber," *Langmuir*, 3(23) (2007) 1242 - 1247
- [7] - K. JEDYNAK, B. SZCZEPANIK, N. RĘDZIA, P. SŁOMKIEWICZ, A. KOLBUS and P. ROGALA, " Ordered mesoporous carbons for adsorption of paracetamol and non-steroidal anti-inflammatory drugs : ibuprofen and naproxen from aqueous solutions," *Water*, 5(11) (2019) 1099
- [8] - A. MACÍAS-GARCÍA, J. GARCÍA-SANZ-CALCEDO, J. P. CARRASCO-AMADOR and R. SEGURA-CRUZ, "Adsorption of paracetamol in hospital wastewater through activated carbon filters," *Sustainability*, 9(11) (2019) 2672
- [9] - H. FU et al., "Activated carbon adsorption of quinolone antibiotics in water: Performance, mechanism, and modeling," *Journal of Environmental Sciences*, (56) (2017) 145 - 152
- [10] - S. VELUSAMY, A. ROY, S. SUNDARAM and T. KUMAR MALLICK, "A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment," *The Chemical Record*, 7(21) (2021) 1570 - 1610
- [11] - C. RAO and B. YAN, "Study on the interactive influence between economic growth and environmental pollution," *Environmental Science and Pollution Research*, 31(27) (2020) 39442 - 39465
- [12] - R. RASHID, I. SHAFIQ, P. AKHTER, M. J. IQBAL and M. HUSSAIN, "A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques : the effectiveness of adsorption method," *Environmental Science and Pollution Research*, 8(28) (2021) 9050 - 9066

- [13] - M. U. DAO et al., "Natural core-shell structure activated carbon beads derived from *Litsea glutinosa* seeds for removal of methylene blue : Facile preparation, characterization, and adsorption properties," *Environmental Research*, (198) (2021) 110481
- [14] - K. PIASKOWSKI, R. ŚWIDERSKA-DĄBROWSKA and P. K. ZARZYCKI, "Dye removal from water and wastewater using various physical, chemical, and biological processes," *Journal of AOAC International*, 5(101) (2018) 1371 - 1384
- [15] - M. MOZUMDER and M. ISLAM, "Development of treatment technology for dye containing industrial wastewater," *Journal of Scientific Research*, vol 3(2) (2010) 567 - 567
- [16] - S. MAITI, B. PRASAD and A. K. MINOCHA, "Optimization of copper removal from wastewater by fly ash using central composite design of Response surface methodology," *SN Applied Sciences*, 12(2) (2020) 1 - 14
- [17] - P. ATHEBA, P. DROGUI and A. TROKOUREY, "Adsorption kinetics and thermodynamics study of butylparaben on activated carbon coconut based," *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 02(8) (2018) 39
- [18] - W. XIAO et al., "Adsorption of organic dyes from wastewater by metal-doped porous carbon materials," *Journal of Cleaner Production*, (284) (2021) 124773
- [19] - N. LASKAR and U. KUMAR, "Adsorption of Safranin (Cationic) dye from water by *Bambusa tulda*: Characterization and ANN modeling," *Environmental Engineering Science*, 12(35) (2018) 1361 - 1375
- [20] - J. WU, T. WANG, J. WANG, Y. ZHANG and W.-P. PAN, "A novel modified method for the efficient removal of Pb and Cd from wastewater by biochar : Enhanced the ion exchange and precipitation capacity," *Science of the Total Environment*, (754) (2021) 142150
- [21] - C. TSAMO, A. PALTAE, D. FOTIO, T. A. VINCENT and W. F. SALES, "One-, two-, and three-parameter isotherms, kinetics, and thermodynamic evaluation of Co (II) removal from aqueous solution using dead neem leaves," *International Journal of Chemical Engineering*, (2019) (2019)
- [22] - E. VUNAIN, D. KENNETH and T. BISWICK, "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*, vol. 8(7) (2017) 4301 - 4319
- [23] - M. FAYE, S. NDIAYE, G. VILAREM, O. SOCK and L. RIGAL, "Chemical characterisation of the Senegalese neem seed : Distribution of the main constituents : Azadirachtins, lipids, proteins, fibers (cellulose, hemicelluloses and lignin)," (2010)
- [24] - D. DJIBRIL, F. MAMADOU, V. GÉRARD, M.-D. C. GEUYE, S. OUMAR and R. LUC, "Physical characteristics, chemical composition and distribution of constituents of the neem seeds (*Azadirachta indica* A. Juss) collected in Senegal," *Research Journal of Chemical Sciences*, vol. 2(3) (2015) 606 - 612
- [25] - I. TCHAKALA, T. KODOM, M. S.-L. ALFA-SIKA, M. BAWA and G. DJANEYE-BOUNDJOU, "Traitement d'une eau naturelle polluée par adsorption sur du charbon actif (CAK) préparé à partir de tourteaux de karité," *Déchets Sciences et Techniques*, (72) (2016) 1 - 6
- [26] - S. M. LAMINE, C. RIDHA, H.-M. MAHFOUD, C. MOUAD, B. LOTFI and A. H. AL-DUJAILI, "Chemical activation of an activated carbon prepared from coffee residue," *Energy Procedia*, (50) (2014) 393 - 400
- [27] - F. ATEŞ AND Ö. ÖZCAN, "Preparation and characterization of activated carbon from poplar sawdust by chemical activation : comparison of different activating agents and carbonization temperature," *European Journal of Engineering and Technology Research*, 11(3) (2018) 6 - 11
- [28] - D. KOUOTOU, H. N. MANGA, A. BAÇAOUÏ, A. YAACOUBI, and J. K. MBADCAM, "Optimization of activated carbons prepared by and steam activation of oil palm shells," *Journal of Chemistry*, (2013) (2013)
- [29] - M. GUEYE, "Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau," (2015)

- [30] - S. DAS, "Characterization of activated carbon of coconut shell, rice husk and Karanja oil cake," (2014)
- [31] - D. O. OMOKPARIOLA, "Experimental Modelling Studies on the removal of crystal violet, methylene blue and malachite green dyes using Theobroma cacao (Cocoa Pod Powder)," *Journal of Chemistry Letters*, 1(2) (2021) 9 - 24
- [32] - D. O. OMOKPARIOLA, "Experimental Modelling Studies on the removal of crystal violet, methylene blue and malachite green dyes using Theobroma cacao (Cocoa Pod Powder)," *Journal of Chemistry Letters*, (2) (2021) 9 - 24
- [33] - P. PATNUKAO and P. PAVASANT, "Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation," *Bioresource technology*, 17(99) (2008) 8540 - 8543
- [34] - P. RAVICHANDRAN, P. SUGUMARAN, S. SESHADRI and A. H. BASTA, "Optimizing the route for production of activated carbon from Casuarina equisetifolia fruit waste," *Royal Society open science*, vol. 7(5)(2018) 171578
- [35] - Y. SHU, C. TANG, X. HU, L. JIANG, X. HU and Y. ZHAO, "H₃PO₄-activated cattail carbon production and application in chromium removal from aqueous solution: process optimization and removal mechanism," *Water*, 6(10) (2018) 754
- [36] - A. DIOP, M. FAYE, D. DIEDHIOU, P. L. D. DIOP and C. M. DIOP, "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) (2022) 100 - 120
- [37] - N. BOUCHELKIA AND L. MOUNI, "Etude de l'élimination du plomb, du zinc et du cadmium par adsorption sur un charbone actif préparé à base des noyaux de jujuba," Université Abderrahmane Mira-Bejaia, (2015)
- [38] - M. R. MOGHADAM, N. NASIRIZADEH, Z. DASHTI and E. BABANEZHAD, "Removal of Fe (II) from aqueous solution using pomegranate peel carbon: equilibrium and kinetic studies," *International Journal of Industrial Chemistry*, 1(4) (2013) 1 - 6
- [39] - Y. ZHANG, J. ZHAO, Z. JIANG, D. SHAN and Y. LU, "Biosorption of Fe (II) and Mn (II) ions from aqueous solution by rice husk ash," *Biomed research international*, (2014)
- [40] - I. EL-SHERIF, N. FATHY and A. A. HANNA, "Removal of Mn (II) and Fe (II) ions from aqueous solution using precipitation and adsorption methods," *Journal of Applied Sciences Research*, 1(9) (2013) 233 - 239
- [41] - T. M. ALSLAIBI, I. ABUSTAN, M. A. AHMAD and A. A. FOUL, "Kinetics and equilibrium adsorption of iron (II), lead (II), and copper (II) onto activated carbon prepared from olive stone waste," *Desalination and water treatment*, 40 - 42(52) (2014) 7887 - 7897
- [42] - U. KOUAKOU, J. A. YAPO and A. TROKOUREY, "Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon," *Journal of environmental chemistry and ecotoxicology*, 6(5) (2013) 168 - 171