

Élimination du carbone organique total (COT) de l'eau de lessive en modifiant des pommes de pin de la famille des Cupressaceae

par

Said HAFYANA

THÈSE PRÉSENTÉE À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION
DU DOCTORAT EN GÉNIE
Ph.D.

MONTREAL, LE "16 NOVEMBRE 2020 "

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Said Hafyana, 2020



Cette licence Creative Commons signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette oeuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'oeuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CETTE THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Robert Hasuler, directeur de thèse
Département de génie de la construction, École de technologie supérieure

M. Michael Gardoni, président du jury
Département de génie des systèmes, École de technologie supérieure

M. Mathias Glaus, membre du jury
Département de génie de la construction, École de technologie supérieure

M. Patrick Drogui, examinateur externe indépendant
Électrotechnologies(traitements des eaux) , Institut National de la Recherche Scientifique

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE "22 OCTOBRE 2020"

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je voudrais exprimer ma plus profonde gratitude à mon cher père et ma chère mère pour leur amour, leur grande patience et leurs prières constantes envers moi, tout au long de ma vie.

Je remercie aussi tout particulièrement ma femme et mes enfants dont le soutien affectueux a rendu ce travail possible.

Mes très sincères remerciements vont à mon superviseur, le professeur Dr. Robert Hausler, ainsi qu'à l'École de Technologie Supérieure.

Enfin, mes remerciements vont également au ministère de l'Enseignement Supérieur de la Libye pour la bourse qu'ils m'ont gracieusement accordée.

Élimination du carbone organique total (COT) de l'eau de lessive en modifiant des pommes de pin de la famille des Cupressaceae

Said HAFYANA

RÉSUMÉ

Le carbone organique total (COT) est une préoccupation théoriquement liée à tous les composés organiques. L'efficacité d'élimination du carbone organique dans le traitement de l'eau de lessive a été utilisée par un biomatériau combiné à une adsorption chimique et une séparation physique. L'objectif de ce travail était d'étudier le potentiel d'une pomme de pin naturelle et modifiée comme alternative à faible coût pour éliminer le Carbone Organique Total (COT) d'une solution aqueuse. La première étape de la méthodologie était de tester les capacités adsorbantes des Pommes de Pin Naturel (PPN) en utilisant un traitement dans différentes conditions. Ensuite, la modification de la surface par rayonnement micro-ondes a été réalisée. La réalisation expérimentale a été effectuée en utilisant la poudre de charbon actif de Pomme de Pin (PCAP) disponible comme adsorbant de remplacement pour la caractérisation et l'élimination du Carbone Organique Total (COT) des solutions aqueuses de lessive. L'acide phosphorique comme facteur activé et le four micro-ondes comme source de chauffage ont été appliqués dans cette recherche. Le spectre de diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), les isothermes d'adsorption-désorption d'azote et la surface spécifique de Brunauer – Emmett – Teller et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisés pour étudier les propriétés de surface de la PCAP. L'utilisation de l'irradiation par micro-ondes entraîne une diminution du temps de fonctionnement, des économies et un chauffage homogène des échantillons, par opposition au chauffage au four. Les effets des méthodes thermiques, de la concentration de H_3PO_4 , de la puissance de rayonnement micro-ondes, du temps de rayonnement micro-ondes, de la température, de la concentration initiale en COT, du dosage de PCAP, du pH de la solution primaire et du temps de trempage ont été étudiés expérimentalement par la méthode des lots pour estimer la capacité d'adsorption, la cinétique et l'équilibre. La composition chimique de la PCAP avant et après la forme modifiée est discutée en relation avec les résultats DRX, IRTF, MEB et de surface spécifique. Les résultats ont révélé que la surface et la composition chimique des échantillons PCAP étaient modifiées par H_3PO_4 sous rayonnement micro-ondes. Les résultats expérimentaux ont montré qu'une augmentation de la capacité d'adsorption et de l'efficacité d'élimination du COT avait lieu à un pH basique et à une concentration de 20% de H_3PO_4 . Le processus d'absorption du COT suivait la cinétique de pseudo-premier ordre et était mieux représenté par l'isotherme de Langmuir. Des études thermodynamiques ont révélé que l'adsorption du COT sur la poudre de charbon actif de pomme de pin (PCAP) était exothermique. Les résultats ont montré que la pomme de pin a été utile comme matériau de remplacement à faible coût pour l'élimination du COT de l'eau de lessive.

Mots-clés: Pommes de Pin, Eau de Lavage, Carbone Organique Total, Adsorption, Charbon Actif, Micro-Ondes, Biomatériau

Elimination of total organic carbon (COT) from laundry water by modifying pine cones from the Cupressaceae family

Said HAFYANA

ABSTRACT

Total organic carbon (TOC) is a concern theoretically linked with all organic compounds. The removal efficiency of organic carbon in the treatment of laundry water was used by biomaterial combined with chemical adsorption and physical separation. The objective of this work was to investigate the potential of a natural and modified pine cone as an alternative low-cost to remove total organic carbon (TOC) from aqueous solution. Testing the adsorbent capabilities of natural pine cones using treatment under different conditions started the methodological steps. Then, the modification of surface area by microwave radiation was performed. Experimental realization was carried out using available activated carbon pine cone powder (ACPP) as alternative adsorbent for characterized and removal of total organic carbon (TOC) from laundry aqueous solutions. Phosphoric acid as an activated factor and microwave as heating source were applied in this research. X-ray diffraction spectrum (XRD), Fourier-transform infrared spectrometry (FTIR), nitrogen adsorption–desorption isotherms and Brunauer–Emmett–Teller specific surface area and field emission scanning electron microscopy (SEM) were used to study the surface properties of the ACPP. Using microwave irradiation gives rise to decrease of operation time, savings and homogeneous heating of samples, as opposed to furnace heating. The effects of heat methods, H_3PO_4 concentration, microwave radiation power, microwave radiation time, temperature, initial TOC concentration, ACPP dosage, primary solution pH and soaking time were experimentally studied by batch method to estimate the adsorption capacity, kinetics and equilibrium. The chemical composition of ACPP before and after the modified form is discussed in relation to the XRD, FTIR, SEM and specific surface area results. The results revealed that the surface and chemical composition of ACPP samples was modified by H_3PO_4 under microwave radiation. Experimental outcomes displayed that increasing in the adsorption capacity and removal efficiency of TOC took place at basic pH and concentration of 20% of H_3PO_4 . The TOC uptake process followed the pseudo-first-order kinetic and was best represented by the Langmuir isotherm. Thermodynamic studies revealed that TOC adsorption on ACPP was exothermic. The results showed that pine cone has been useful as a low-cost alternative material for the removal of TOC from laundry water.

Keywords: Pine Cones, Laundry Water, Total Organic Carbon, Adsorption, activated carbon, Microwave, Biomaterial

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 PROBLÈME, HYPOTHÈSE ET OBJECTIFS	3
1.1 Énoncé du problème	3
1.2 Hypothèse de recherche	4
1.3 Objectifs de recherche	5
1.3.1 Résolution du premier sous-problème	6
1.3.2 Résolution du deuxième sous-problème	7
1.3.3 Résolution du troisième sous-problème	8
1.4 Conclusion	8
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	11
2.1 Eau de lessive	12
2.2 Adsorption	13
2.3 Zone de surface	19
2.4 Structures poreuses	19
2.5 Pommes de Pin	20
2.6 Techniques de chauffage	21
2.7 Composé organique total	22
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE	25
3.1 Produit chimique et bio-matière	25
3.1.1 Préparation des échantillons	26
3.1.2 Préparation de l'échantillon de base (échantillon standard)	27
3.2 Étapes de laboratoire	28
3.3 Modification de la surface du PPN avec une solution H ₃ PO ₄ / Micro-ondes	32
3.4 Études d'adsorption du COT	33
3.5 Caractérisation	34
3.6 Cinétique d'adsorption	35
3.7 Isothermes d'adsorption	35
3.8 Effet des conditions d'exploitation sur l'adsorption du COT	35
3.9 Équipement et installations	38
3.9.1 Matériel requis pour la préparation de l'adsorbant	38
3.9.2 Équipement général requis pour les expériences	38
3.9.3 Matériel nécessaire à la caractérisation des particules (avant/après adsorption)	38
CHAPITRE 4 ÉVALUATION DES POMMES DE PIN NATUREL PAR DIFFÉRENTES MÉTHODES	41
4.1 Investigation sur la pomme de pin naturel (PPN)	41

4.1.1	Des types de PPN avec des paramètres distincts	41
4.1.2	De catégories de PPN avec de paramètres et de tailles distincts	43
4.1.3	Différents types et tailles de PPN avec différentes concentrations de savon	45
4.2	Traitement de PPN par four à haute température (550°C)	47
4.3	Traitement de PPN par l'acide : acide nitrique (HNO ₃)	48
4.4	Traitement de PPN par base : Hydroxyde de sodium (NaOH)	50
4.5	Traitement et modification de PPN par acide et micro-ondes	52
CHAPITRE 5 RÉSULTATS		55
5.1	Caractérisation des PPN et PCAP	55
5.1.1	Caractérisation structurale par la technique DRX	55
5.1.2	Spectroscopie IRTF	56
5.1.3	Analyse MEB-EDS	58
5.1.4	Surface et analyse des pores	60
5.2	Influence des conditions d'exploitation sur l'adsorption du COT	64
5.2.1	Effet du temps de rayonnement des micro-ondes	64
5.2.2	Effet de la puissance de rayonnement des micro-ondes	65
5.2.3	Effet de la température	67
5.2.4	Effet du temps de trempage	68
5.2.5	Effet de la concentration initiale de COT	69
5.2.6	Effet du pH de la solution initiale	71
5.2.7	Effet des dosages de biosorbants	72
5.3	Cinétique d'adsorption du COT	73
5.3.1	Modèle de Pseudo-premier ordre	74
5.3.2	Modèle de pseudo-second ordre	75
5.4	Isothermes d'adsorption du COT	77
5.4.1	Modèle isotherme de Langmuir	78
5.4.2	Modèle isotherme de Freundlich	81
5.5	Etude thermodynamique	82
CHAPITRE 6 DISCUSSION		85
6.1	Évaluation et efficacité du PPN par différentes méthodes d'élimination du COT	85
6.2	Efficacité d'élimination du COT par PCAP par modification du PPN	85
6.3	Comparaison de la PCAP avec d'autres bio-adsorbants	87
6.4	Concept d'un système de traitement de l'eau de lessive utilisant PCAP	88
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		91
BIBLIOGRAPHIE		93

LISTE DES TABLEAUX

		Page
Tableau 2.1	Paramètres physicochimiques de l'eau de lessive (J. K. Braga)	12
Tableau 2.2	COX trouvés dans les eaux usées de lessive (J. K. Braga*, 2014)	13
Tableau 2.3	Avantages, inconvénients et applications des adsorbants. SZE Fan (2009),page 24.	14
Tableau 2.4	Influence des paramètres d'adsorption	17
Tableau 3.1	Groupes fonctionnels de surface de PPN : Momčilović <i>et al.</i> (2011)	26
Tableau 4.1	paramètres de catégories de PPN	41
Tableau 4.2	Différents types et tailles de pommes de pin	44
Tableau 4.3	Différents types & tailles de pommes de pin avec des concentrations de savon	46
Tableau 4.4	Différents échantillons de PPN sous haute température (550°C)	47
Tableau 4.5	Traitement du PPN par différentes concentrations d'acide : l'acide nitrique (HNO ₃) utilisant différents paramètres	49
Tableau 4.6	Traitement du PPN par différentes concentrations de base : Hydroxyde de sodium (NaOH) utilisant différents paramètres	51
Tableau 4.7	Comparaison de l'efficacité d'élimination du COT des échantillons préparés	53
Tableau 5.1	la surface et les détails de porosité du PPN	60
Tableau 5.2	Constantes de vitesse du modèle de Pseudo-premier ordre pour PCAP-20%	75
Tableau 5.3	Constantes de vitesse du modèle de pseudo-second ordre pour PCAP-20%	77
Tableau 5.4	Isotherme d'adsorption de Langmuir et Freundlich	80
Tableau 5.5	Valeur de la thermodynamique de l'adsorption du COT par PCAP-20% à différentes températures et à différentes compositions de mélange	84

Tableau 6.1	Comparaison de l'efficacité d'élimination du COT avec divers bio-adsorbants	87
-------------	--	----

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Pommes de Pin Naturel 4
Figure 1.2	Différents échantillons de PPN 7
Figure 1.3	Échantillons de PPN et PCAP 8
Figure 1.4	schéma du travail général 10
Figure 2.1	Le processus d'adsorption 16
Figure 3.1	Échantillons mélangés par shaker 28
Figure 3.2	Configurations de filtration 29
Figure 3.3	Micro-ondes utilisé pour la préparation des échantillons 30
Figure 3.4	Imprégnation de la pomme de pin naturel (PPN) par l'acide 32
Figure 4.1	Résultats de catégories de PPN 42
Figure 4.2	Expériences de différents types et tailles de PPN 44
Figure 4.3	Diagrammes d'expérimentation de PPN avec concentrations de savon 46
Figure 4.4	Diagrammes d'expérimentation de PPN à 550°C 48
Figure 4.5	Traitement du PPN par différentes concentrations d'acide : Acide nitrique 50
Figure 4.6	Traitement du PPN par différentes concentrations de base :(Hydroxyde de sodium) : 51
Figure 5.1	Modèles DRX de PPN, PPN-C.E550 et PCAP-20% 56
Figure 5.2	Spectres IRTF de PPN, PPN-C.E550 et PCAP-20%. 57
Figure 5.3	Analyse MEB-EDS de (a) PPN, (b) PPN-C.E550, et (c) PCAP-20% 59
(a)	Analyse MEB-EDS de PPN 59
(b)	PPN-C.E550 59
(c)	PCAP-20%. 59

Figure 5.4	(a) : Isothermes d'adsorption–désorption de N ₂ et (b) : distributions du diamètre des pores BJH de l'échantillon PPN.....	62
	(a) Pression relative (P/P_o)	62
	(b) Diamètre de Pores (A)	62
Figure 5.5	(a) : Isothermes d'adsorption–désorption de N ₂ et (b) : distributions du diamètre des pores BJH de l'échantillon PPN-C.E550	63
	(a) Pression relative (P/P_o)	63
	(b) Diamètre de Pores(A).....	63
Figure 5.6	(a) : Isothermes d'adsorption–désorption de N ₂ et (b) : distributions du diamètre des pores BJH de l'échantillon PCAP-20%.....	63
	(a) Pression relative (P/P_o)	63
	(b) Diamètre de Pores(A).....	63
Figure 5.7	Effets du temps de rayonnement des micro-ondes sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT (758 mg L ⁻¹) de la solution aqueuse, concentration d'acide 20% en poids, temps de saturation 24 heures, pH = 10.	65
Figure 5.8	Effets de la puissance du rayonnement micro-ondes sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT (758 mg L ⁻¹) de la solution aqueuse, H ₃ PO ₄ = 20% en poids, temps d'irradiation 4 min, pH = 10	66
Figure 5.9	Effets de la température de H ₃ PO ₄ sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT (758 mg L ⁻¹) de la solution aqueuse, H ₃ PO ₄ = 20% en poids, temps d'irradiation 4 min, pH = 10.....	67
Figure 5.10	Effets du temps de trempage sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT (758 mg L ⁻¹) de la solution aqueuse, concentration d'acide de 20% en poids, temps d'irradiation 4 min, pH = 10.....	68
Figure 5.11	Effets de la concentration initiale de COT sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT de la solution aqueuse, concentration en acide 20% en poids, temps d'irradiation 4 min, pH 10.	70
Figure 5.12	Effets de la solution pH sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT (758 mg L ⁻¹) de la solution aqueuse, concentration d'acide 20% en poids,	

	temps d'irradiation 4 min, temps de saturation 24 heures et dosage biosorbant 1 gr.....	71
Figure 5.13	Effets du dosage du biosorbant sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT (758 mg L^{-1}) de la solution aqueuse, concentration en acide 20% en poids, temps d'irradiation 4 min, pH 10.	73
Figure 5.14	Diagramme de pseudo-premier ordre pour l'adsorbat de COT sur PCAP à différentes concentrations de savon Tide de 4,45 et 6,45 g L^{-1}	75
Figure 5.15	Diagramme de pseudo-second ordre pour l'adsorbat de COT sur PCAP à différentes concentrations de savon Tide 4,45 et 6,45 g L^{-1}	77
Figure 5.16	Isotherme d'adsorption linéaire de Langmuir.....	79
Figure 5.17	Tracé du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale de COT.....	80
Figure 5.18	Isotherme d'adsorption linéaire de Freundlich	82
Figure 5.19	Un tracé de $\ln KC$ contre $1/T$ pour l'adsorption du COT sur PCAP-20% pour 758 mgL^{-1} de concentration initiale (savon Tide 6.45 gL^{-1}) à dose constante d'adsorbants : 0.01 gmL^{-1}	83
Figure 6.1	Diagramme de gestion initiale du système de traitement de l'eau de lessive à l'aide de PCAP.....	88

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

COT	Carbone organique total
CT	Carbone total
CI	Carbone inorganique
DBO	Demande biochimique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
DTO	Demande totale en oxygène
FMP	Filtres à membrane en polycarbonate
TSB	Tamis standard britannique
FMP	Filtre à membrane en polycarbonate
OMS	Organisation mondiale de la santé
COXs	Composés organiques xénobiotiques
PPN	Pomme de pin naturel
PPN-C.E550	PPN sous chauffage électrique à 550°C
CAG	Charbon activé granulaire
CAP	Charbon actif en poudre
PCAP	Poudre de charbon actif de pomme de pin
PPNe	Échantillons de pommes de pin naturelles
PCAPe	Échantillons de poudre de pomme de pin à charbon actif
d.h.p	Diamètre à hauteur de poitrine
C.E	Chauffage électrique
C.E550	Chauffage électrique à 550°C
PCAP-20%	PCAP à 20% C de H ₃ PO ₄
IRTF	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

DRX	Spectre de diffraction des rayons X
MEB	Microscopie électronique à balayage
BET	Brunaur Emmett Teller
EDS	Détecteur dispersif d'énergie (spectroscopie)
TS	Total des solides
Mw	Mill Watts
(P/P0)	Pression relative
MO	Irradiation aux micro-ondes
q_e	Capacité d'adsorption
qt	La capacité de sorption au temps t
%S	Efficacité de suppression
BJH	Barrett- Joyner- Helenda
SS	Solides en suspension
K	constante de vitesse cinétique
K1	La constante de vitesse de pseudo-premier ordre
K2	La constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre
t	Temps
h	Taux d'adsorption initial
q max	Capacité maximale de sorption
Ce	Concentration d'équilibre d'ions métalliques
Ka	Constante d'isotherme de Langmuir
KF	Constante d'isotherme de Freundlich
n	indique une hétérogénéité de sorption
UV	Spectrophotomètre visible
SAA	Spectrophotomètre d'absorption atomique

RL	Paramètre d'équilibre
R	Constante de gaz
E	surface
M	Molécules en phase gazeuse
EM	Les sites de surface occupés
K _c	Constante d'équilibre
ΔS	Légèrement positif
ΔH	Température différente

INTRODUCTION

La pénurie d'eau de qualité pose un problème dans plusieurs pays du monde. Par conséquent, il existe aujourd'hui plusieurs types de recherche qui se font sur la gestion alternative des eaux grises, dans le but de pouvoir les réutiliser (Eriksson, 2002). Les eaux grises sont décrites comme étant les eaux usées domestiques et certains types d'eaux usées issues des industries (Christova-Boal *et al.*, 1996); (Eriksson, 2002). L'eau de lessive contient un grand nombre de composés chimiques et de polluants chimiques. Cependant, la concentration en contaminants toxiques et en détergents dans les eaux usées a augmenté en raison de plusieurs matériaux industriels ainsi que de processus industriels (Lee & Peart, 2002). Les détergents de lessive ont également augmenté en types et en contenus et ont eu un effet sur la contamination de l'environnement (Lim & Aris, 2014); (Izzati *et al.*, 2016). L'eau de lessive a la possibilité d'être traitée si elle est séparée de l'eau grise car l'eau de lessive contient moins de polluants que l'eau grise. Malheureusement, le volume total d'eau de lessive est très élevé (Pakula & Stamminger, 2010). Par conséquent, elle a un potentiel important pour être réutilisée dans l'irrigation car elle contient moins de polluants comparativement aux eaux grises provenant de la cuisine et de la salle de bain (Allen *et al.*, 2010). Ces produits sont généralement alcalins, et contiennent des concentrations élevées de sodium, de phosphore et de solides en suspension (Pakula & Stamminger, 2010). Ces fortes concentrations affectent ainsi la croissance des plantes en diminuant le soutien aux plantes via les nutriments, les besoins en eau, l'aération et l'oxygénation (Brady *et al.*, 2008). Le carbone organique total est l'un des paramètres les plus importants pour l'étude de la qualité de l'eau et des eaux usées car il concerne théoriquement tous les composés organiques. L'une des méthodes d'adsorption traditionnelles pour éliminer les polluants de l'eau est basée sur le charbon actif. Le charbon actif est l'un des adsorbants parfaits pouvant être utiles pour éliminer plusieurs polluants. Il existe de nombreux matériaux différents, tels que le charbon, le bois et la pomme de pin, desquels on peut obtenir le charbon actif, mais un nouveau matériau alternatif à moindre coût pourrait être la pomme de pin (Ofomaja *et al.*, 2009).

La structure de la présente thèse est organisée en six chapitres qui suivent l'introduction et se termine par une conclusion. Un résumé de chaque chapitre est fourni, comme suit :

Le chapitre (1) présente l'énoncé du problème, l'hypothèse et les objectifs de la thèse. Le chapitre (2) montre comment l'examen de la littérature existante s'enchaîne avec la présente recherche qui suit le processus de traitement de l'eau grise et des eaux usées domestiques produites jusqu'à la consommation d'eau de lessive et les effets de l'eau de lessive sur l'environnement. Ce chapitre passe en revue les caractéristiques de l'eau de lessive et la caractérisation de l'eau de lessive commerciale, y compris l'analyse des composants chimiques, physiques et biologiques. Ce chapitre étudie également les processus d'adsorption, l'expérimentation dynamique et la superficie, y compris les techniques de chauffage et les informations sur le composé organique total. Le chapitre (3) contient l'essentiel de ce sujet, à savoir la méthodologie et les étapes suivies, depuis la collecte des biomatériaux jusqu'aux équipements et installations, en passant par les tests expérimentaux de tous les résultats obtenus. Le mécanisme d'adsorption et les propriétés de surface sont basés sur des paramètres physicochimiques et des hypothèses thermodynamiques. Le chapitre (4) montre comment les différentes méthodes fonctionnaient avec et ont obtenu le résultat contrôlé sur l'évaluation des pommes de pin naturelles par diverses méthodes qui ont été effectuées avec différentes considérations, y compris le traitement par acide/base et la modification à haute température de four/micro-ondes. Le chapitre (5) montre le résultat du traitement et de la modification naturels de la pomme de pin par l'acide phosphorique et chauffé par micro-ondes. L'enquête a été réalisée en différentes étapes, comme la détermination et l'optimisation de la Poudre de Charbon Actif de Pommes de Pin (PCAP) et la caractérisation de PPN / PCAP, y compris la vérification par DRX, IRTF, MEB, EDS et l'impact des conditions d'exploitation sur l'adsorption du COT. L'enquête a été complétée par le modèle isotherme de Langmuir et le modèle isotherme de Freundlich pour accepter le charbon actif par la pomme de pin naturel pour l'élimination du COT de l'eau de lessive (Foo & Hameed, 2010). Le chapitre (6) présente la discussion de la thèse.

CHAPITRE 1

PROBLÈME, HYPOTHÈSE ET OBJECTIFS

Selon plusieurs types de recherche sur des matériaux adsorbants alternatifs pour l'élimination du COT de l'eau de lessive, on a supposé que l'énoncé du problème était suivi de l'hypothèse des objectifs de recherches de ce chapitre.

1.1 Énoncé du problème

Plusieurs détergents à lessive et les polluants de procédés agricoles, ainsi que des activités minières, ont augmenté la concentration de contaminants toxiques dans l'eau et les eaux usées à travers le monde, principalement à cause de composés organiques xénobiotiques (Press-Kristensen *et al.*, 2007); (Braga & Varesche, 2014). Le rejet de ces polluants, tels que de certains composés azotés et phosphorés ainsi que la quantité de matière organique COT affectant la DCO et la DTO (Braga & Varesche, 2014), est de plus en plus réglementé par la législation environnementale nationale. De plus, le transport de l'eau de lessive et des solutés a un effet sur la rugosité des pores, tandis qu'une plus grande complexité de l'espace poreux laisse plus d'eau dans le sol, en particulier le sodium présent dans l'eau peut nuire à la stabilité et aux caractéristiques hydrauliques des sols qui reçoivent constamment de l'eau de lessive (Misra & Sivongxay, 2009); (Braga & Varesche, 2014); (Ilomuanya *et al.*, 2017).

L'élimination du carbone organique total (COT) de l'eau de lessive est bénéfique pour la protection de la santé publique et de l'environnement, sachant que le COT contient des composés organiques toxiques. De nombreux chercheurs ont effectué l'évaluation des caractéristiques de l'eau de lessive et ont démontré la possibilité de sa réutilisation (Brady *et al.*, 2010); (Lebron *et al.*, 2012). Le défi majeur de ce travail consiste à déterminer comment contribuer à minimiser la quantité ou le centile de COT dans l'eau de lessive qu'il n'est pas possible de réutiliser pour l'irrigation des cultures, ainsi qu'à déterminer le potentiel et la capacité du matériau naturel, comme le montre la figure (1.1), à adsorber le COT.



Figure 1.1 Pommes de Pin Naturel

La présente thèse est axée sur le traitement des détergents à eau de lessive, puisque, dans beaucoup de pays, cette dernière est jetée dans les rivières, les mers et les océans sans aucun traitement préalable.

1.2 Hypothèse de recherche

On étudie le potentiel de l'utilisation des pommes de pin naturelles pour éliminer le carbone organique total (COT) de l'eau de lessive, y compris l'élimination des composés toxiques et chimiques (Park & Kim, 1999); (Warne & Schifko, 1999). Cela peut être un adsorbant alternatif, en fournissant les facteurs les plus influents comme matériau adsorbant et méthodes expérimentales et en utilisant différents types de pommes de pin (Emami & Azizian, 2014). À moins qu'il n'y ait aucune possibilité d'éliminer le carbone organique total à un taux suffisant par des pommes de pin naturelles, alors, dans ce cas, l'activation chimique pourrait offrir de nombreuses méthodes différentes, y compris la carbonisation du biomatériau qui peut être

traiter par un composé chimique tel que l'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'hydroxyde de sodium (Duman *et al.*, 2009); (Park & Kim, 1999). La modification de la surface des charbons activés peut être considérable en utilisant des produits chimiques acides ou basiques (Park & Kim, 1999), le charbon activé ayant une grande surface dans la structure interne des groupes fonctionnels de surface (Park & Kim, 1999).

Une autre option peut être la modification par le chauffage du four et l'utilisation de variables, telles que le prélèvement de dioxyde de carbone, le temps et l'intensité de la chaleur ou la modification par chauffage au micro-ondes (irradiation) en utilisant des variables telles que la puissance d'entrée et le temps d'irradiation. Une étude détaillée sur l'utilisation de la pomme de pin traitée par l'acide et irradiation aux micro-ondes pour éliminer les contaminants anioniques et organiques a été menée (Dehdashti *et al.*, 2011a); (Dawood & Sen, 2012); (Emami & Azizian, 2014). Ainsi, au meilleur de nos connaissances, il s'agit de la première fois qu'une telle approche technologique utilisant l'emploi combiné d'acide phosphorique (H_3PO_4) et d'irradiation aux micro-ondes (MO) est proposée pour le traitement d'un adsorbant à base de pomme de pin naturel (poudre de charbon actif fonctionnalisé) et ce, en vue d'éliminer le COT des eaux résiduelles de lessives.

1.3 Objectifs de recherche

L'objectif de recherche de ce travail est d'étudier et d'établir le potentiel des pommes de pin naturelles et modifiées comme nouvel adsorbant alternatif pour éliminer le carbone organique total (COT) de l'eau de lessive. Différents échantillons de PPN seront utilisés tels quels, alors que d'autres échantillons subiront un traitement chimique/thermique préalable (fonctionnalisation des adsorbants) avant leur utilisation pour la décontamination des eaux de lessives.

La présente étude vise d'abord à améliorer l'élimination du COT présent dans l'eau sous forme de savon, en utilisant une façon économique et un processus efficace pour produire une nouvelle poudre de charbon actif de pomme de pin (PCAP) à faible coût en tant que produit naturel contenant un agent chimique acide/base au moyen d'un chauffage électrique tel que

le micro-ondes. Elle vise ensuite à tester son efficacité dans l'élimination du COT à l'aide d'expériences par lots, où la modification des pommes de pin naturelles a fourni une grande surface d'adsorption. Des structures poreuses et robustes pourraient constituer certains des avantages qui font de la pomme de pin un précurseur dominant pour la préparation du charbon actif. Les effets du pH, de la température, du temps de trempage, de la concentration initiale de détergents (COT), des types d'acide et des concentrations de dosage (PCAP) seront tous examinés (Dawood & Sen, 2012). Le PPN et différentes versions modifiées d'échantillons de poudre de charbon actif de pomme de pin (PCAPe) seront appliqués dans les études de caractérisation, d'adsorption, de cinétique et d'isothermes par les modèles de Langmuir & Freundlich à travers les paramètres cinétiques d'adsorption, tels que temps de rayonnement & puissance.

Selon un style traditionnel de résolution de l'objectif global de cette recherche, le problème général est subdivisé en trois parties, ce qui aboutira à la présente thèse :

1.3.1 Résolution du premier sous-problème

La première partie de cette recherche vise à résoudre le premier sous-problème qui est de collecter, tester et créer un biomatériau à base de pins à tester comme nouvelle alternative pour le traitement des eaux de lessive. L'objectif de cette partie est de sélectionner, collecter, caractériser et mesurer les capacités de différentes pommes de pin, comme le montre la figure (1.2), car les propriétés de la surface physique et chimique du charbon actif utilisé dépendent du type et de la taille d'une pomme de pin. Les trois objectifs spécifiques de cette partie sont :

- Sélectionner et collecter des biomatériaux disponibles localement ;
- Traiter et caractériser des biomatériaux comme adsorbant ;
- Mesurer la capacité des biomatériaux, tels les pommes de pin, à éliminer le carbone organique.



Figure 1.2 Différents échantillons de PPN

1.3.2 Résolution du deuxième sous-problème

Le deuxième sous-problème consiste à déterminer les propriétés adéquates des pommes de pins à utiliser pour le traitement de l'eau de lessive dans un test expérimental, comme le montrent les échantillons de la Figure (1.3). L'objectif de cette partie est le développement d'une nouvelle méthodologie expérimentale pour établir les caractéristiques appropriées des pommes de pin à moins qu'il n'y ait aucune méthode de fabrication et, plus considérablement, un mécanisme de chauffage. Les objectifs particuliers de cette partie sont :

- Appliquer des expériences d'adsorption discontinue pour l'étude cinétique ;
- Déterminer l'influence du pH, de la température, de la concentration et du temps.



Figure 1.3 Échantillons de PPN et PCAP

1.3.3 Résolution du troisième sous-problème

La dernière partie de cette recherche consiste à résoudre un troisième sous-problème, qui est celui d'identifier le centile ou les quantités appropriés, capables d'éliminer les composés organiques totaux de l'eau de lessive, par comparaison à d'autres bio-adsorbants.

Les objectifs particuliers de cette partie sont :

- Déterminer ou mesurer le pourcentage de nouveau biomatériau utilisé pour éliminer le carbone organique total ;
- Comparer le pourcentage d'efficacité d'élimination entre la poudre de charbon actif de pomme de pin (PCAP) et d'autres divers bio-adsorbants pour l'élimination du carbone organique total.

1.4 Conclusion

Bien que nous ayons cité plusieurs travaux de recherche antérieurs quant au traitement de l'eau de lessive, ainsi que les applications des pommes de pin pour traiter différents types d'eau et de sol contaminés par des métaux lourds, aucune de ces études ne s'est concentrée

sur l'utilisation de structures robustes de pommes de pin pour éliminer le carbone organique total (COT) du milieu aqueux de lessive. En particulier, l'innovation de la présente étude de recherche consiste à améliorer les procédés de traitement du COT de facons respectueuses de l'environnement et éco-énergétiques, avec la pomme de pin naturel comme moyen efficace dans l'élimination des composés organiques. Cette méthode est combinée à l'adsorption chimique et à la séparation physique pour éliminer les plus grosses particules, les contaminants dissous ou les petites particules. Au lieu d'utiliser plusieurs méthodes et matériaux différents pour éliminer chaque élément séparément et ce sans obtenir la pleine efficacité d'élimination, l'élimination des composés COT permet de se débarrasser de grands et complexes grains de matières organiques naturelles hydrophobes (Stephenson & Duff, 1996), au lieu d'utiliser plusieurs méthodes et matériaux différents pour éliminer chaque élément séparément et sans obtenir la pleine efficacité d'élimination. Finalement, tous les objectifs et expériences précédemment énoncés dépendent de la surface, laquelle peut être obtenue par des biomatériaux alternatifs tels que (PPN) et (PCAP), car la préparation de matière première de carbone poreux présente plusieurs facteurs, tels qu'une faible teneur inorganique, une densité élevée, la possibilité d'activation, et des matériaux peu coûteux. La recherche et les objectifs sont établis dans la partie encadrée dans le schéma du travail général (figure (1.4)).

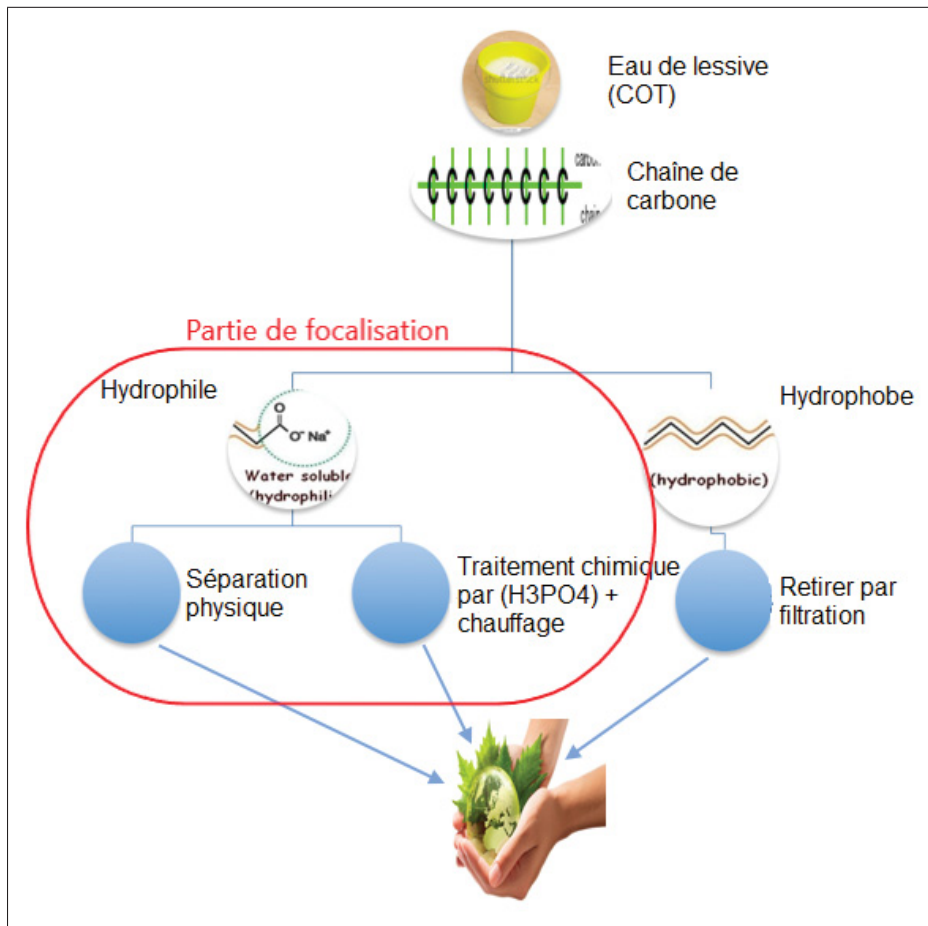


Figure 1.4 schéma du travail général

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

Selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS) (Victor *et al.*, 2008), la pénurie d'eau est devenue un véritable problème étant donné une diminution de 40% des quantités d'eau disponibles dans certaines parties du monde au cours des 60 à 70 dernières années, en raison de l'augmentation de la population et de différents contextes politiques et économiques (Al-Hamaiedeh & Bino, 2010). Les recherches actuelles portent sur la réutilisation des eaux grises, la protection de l'eau potable et la réduction de l'impact négatif des eaux de surface et souterraines (Eriksson *et al.*, 2003).

Le terme « eaux grises », fait référence aux eaux usées produites dans les zones résidentielles, les écoles et les immeubles de bureaux ainsi que certaines des eaux usées industrielles (Eriksson *et al.*, 2003); (Press-Kristensen *et al.*, 2007), où il n'y a pas de contribution des eaux des toilettes ou des eaux de traitement fortement polluées. Les eaux grises dans les ménages sont des eaux usées provenant des baignoires, douches, lessive, lavabos et lave-vaisselles. Ils constituent environ 74% du volume des eaux usées résidentielles (Eriksson *et al.*, 2003). Les composés organiques xénobiotiques (COX) sont probablement présents dans les eaux grises constituant un groupe hétérogène de composés issus des produits chimiques ménagers et des produits de soins personnels, tels que les détergents, savons, shampooings, parfums, colorants et produits de nettoyage (Press-Kristensen *et al.*, 2007). Le système de réutilisation des eaux grises pourrait éviter de nombreux problèmes dans une maison s'il existe une bonne gestion des eaux grises qui se déversent automatiquement dans les égouts en cas de blocage ou de défaillance du système (Christova-Boal *et al.*, 1996). Au niveau mondial, l'élimination des métaux lourds des eaux usées par filtration nécessite des coûts relativement importants et qui continuent d'augmenter, comme l'ont montré des études récentes (Ofomaja *et al.*, 2009); (Lim & Aris, 2014).

2.1 Eau de lessive

L'eau de lessive consomme une quantité élevée d'eau, de laquelle doit être éliminé le carbone organique total doit être préparée pour une utilisation dans les espaces verts ou l'agriculture. L'eau de lessive comprend différents types de détergents, d'agents de blanchiment et de parfums. A titre d'exemple, il existe au moins 900 composés chimiques organiques et groupes composés de détergents différents dans les produits ménagers danois (Eriksson *et al.*, 2003). Le traitement de l'eau de lessive est actuellement un grand défi, que la consommation d'eau de lessive augmente selon le mode de vie de la population, ainsi la santé de la population et la conservation de l'environnement pourraient être respectées en contrôlant la pollution de l'environnement. L'eau de lessive a une teneur en solides en suspension, en sels, en matières organiques et les alkylbenzène sulfonates linéaires (LAS) sont le surfactant anionique organique commun et contribuant beaucoup dans les détergents à lessive et les détergents commerciaux. Ce sont les produits chimiques organiques les plus abondants dans les eaux usées domestiques (Braga & Varesche, 2014). Les caractéristiques de l'eau de lessive peuvent ainsi être obtenues par analyse de la composition chimique, physique et biologique, comme indiqué dans le tableau 2.1 par (Braga & Varesche, 2014).

Tableau 2.1 Paramètres physicochimiques de l'eau de lessive (J. K. Braga)

Paramètre (mg L ⁻¹)	Minimum	Maximum	Moyenne
pH	3.32	6.85	5.63
Alcalinité Totale	0	82.15	25.89
DCO (non filtré)	622	4796	1710
LAS	12.24	1023.7	163.65
Sulfate	1.43	102.64	21.06
Nitrate	1.03	25.68	8.37
N-ammoniacal	0.3	54.8	7 ± 10

L'élimination des polluants tels que les composés chimiques, les composés organiques xénobiotiques (COX) et le carbone organique total des eaux de lavage est une mesure essentielle contribuant à la protection de l'être humain et de l'environnement, parce que les détergents ont augmenté la concentration de composés organiques xénobiotiques libérés dans l'eau de

lessive. Les eaux usées de lessive ont de nombreuses classes de substances de différents COX, comme le montre le résultat de la caractérisation de l'eau de lessive commerciale, tableau 2.2 (Braga & Varesche, 2014).

Tableau 2.2 COX trouvés dans les eaux usées de lessive (J. K. Braga*, 2014)

Composés			
Analyse de l'espace de tête,%A		Analyse des liquides,%A	
Acétate de butylcloexil	3.2	Isobornil format	1.18
Butanol	70.96	Limonene	1.82
Cis-diméthylcyclohexanol	0.40	Linalool	3.04
Décaméthyle, cyclopentassiloxane	1.50	Mercaptométhane	2.04
Diméthylcyclohexanol	0.89	Octaméthyle, Ciclotétrasiloxano	0.47
Dodécaméthyle, Ciclohexassiloxane	0.92	Sulfite de métal	0.6
Éthanol	5.49	Terpineol	0.93
Diphényléther	0.52	Tétradécène	0.37
Octilfenileter	0.35	Acide octadécanoïque	0.61
Etilhexanol	2.14	Acide palmitique	1.67

En conclusion, l'eau de lessive constitue la plus grande consommation d'eau et doit être contrôlée pour être réutilisée en éliminant les composés chimiques tels que l'azote, le phosphate, les métaux lourds, les acides organiques volatils et le carbone organique total, lesquels ont tous augmenté dans l'environnement, y compris les ingrédients actifs des détergents à lessive.

2.2 Adsorption

Il existe des méthodes physiques et chimiques, qui peuvent être utilisées pour éliminer les matières et les composés organiques des eaux usées. Il peut être utile de traiter les eaux de lessive en appliquant plusieurs méthodes différentes (Emami & Azizian, 2014), y compris le traitement chimique, la sédimentation, le traitement biologique et l'adsorption (Terechova *et al.*, 2014). La méthode la plus complète pour éliminer les métaux lourds et la couleur est l'adsorption (Das *et al.*, 2008).

L'adsorption est une technique relativement nouvelle qui a fait l'objet d'une grande attention car elle s'est révélée extrêmement efficace pour éliminer les contaminants des effluents de manière

écologique (Momčilović *et al.*, 2011). Les bio-sorbants sont pour la plupart peu coûteux car ils sont naturellement abondants ou se trouvent sous forme de déchets résultant de processus spécifiques (Braga & Varesche, 2011); (Yakout & El-Deen, 2016); (Velten *et al.*, 2011).

L'adsorption est très souvent utilisée pour traiter les eaux usées. Ce type de processus a tendance à décrire un matériau concentré sur une surface solide à partir de son environnement liquide ou gazeux (Gupta *et al.*, 2009). Le processus d'adsorption utilise différentes méthodes et différents matériaux, tels que la zéolite, le charbon de bois et le charbon actif. Les méthodes présentent de nombreux avantages, inconvénients et applications des adsorbants, comme le montre le tableau 2.3 (Sze, 2009).

Tableau 2.3 Avantages, inconvénients et applications des adsorbants.
SZE Fan (2009),page 24.

Adsorption	Avantages	Désavantages	Applications
Activité carbone	L'adsorbant hydrophobe le moins cher	Régénération difficile risque d'incendie durant régénération	Élimination des substances organiques flux aqueux et gazeux
Alumine activée par un gel de silice	Capacité > celle autres matériaux, comme Zéolites.	Pas si efficace pour éliminer les traces d'eau des gaz	Séchage flux gazeux (les deux), élimination des hydrocarbures des gaz (gel de silice)
Zéolites	Séparation peut basée sur polarité et géométrie	Capacité inférieure à celle de nombreux autres adsorbants.	Déshydratation, séparation de l'air
Silicalite	Brûlé plus facilement que le charbon actif.	Plus cher que le carbone d'activité.	Élimination des substances organiques des flux gazeux.
Polymère adsorbants (généralement du styrène).	Aucun problème d'encrassement au charbon actif.	Beaucoup plus cher que le carbone d'activité.	Élimination des substances organiques des flux gazeux.
Biosorbants (boues activée sur un support poreux).	Aucune régénération nécessaire	Capacité effective inférieure à celle des autres adsorbants.	Élimination des matières organiques du flux gazeux.

De plus, dans le cadre de la méthode du charbon actif, un nouveau matériau peut être utilisé, comme les pommes de pin pour l'élimination des polluants des eaux usées. Le charbon actif

et les zéolites sont les matériaux les plus couramment utilisés pour l'adsorption du COT et des COVs ; ce sont des matériaux pratiques, qui viennent après un type de modification ou de traitement (Ofomaja *et al.*, 2009) ; (Kim & Ahn, 2012). Le charbon actif est probablement le plus important adsorbant utilisé pour éliminer de nombreux contaminants organiques (El-Sayed *et al.*, 2014). L'adsorption avec du charbon actif est généralement un processus de traitement coûteux.

Un bon adsorbant est de structure poreuse résultant en des zones de surfaces élevées (Braga & Varesche, 2014). Le temps nécessaire le plus court possible a été pris pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption. Ainsi, il peut être utilisé pour éliminer les contaminants en moins de temps. De plus, la méthode d'adsorption est un processus économique pour éliminer les métaux toxiques des eaux usées. Des conditions de fonctionnement spécifiques peuvent activer la sélection d'adsorbants particuliers à utiliser. Les principales étapes du processus d'adsorption sont les suivantes, comme décrit par (Quek & Al-Duri, 2007) :

- transport du soluté de la solution en vrac au film limite à proximité de la surface du sorbant ;
- transport du soluté du film limite à la surface du sorbant ;
- déplacement du soluté de la surface absorbante vers les sites actifs intra-particulaires ;
- interactions des molécules du soluté avec les sites disponibles sur la surface interne.

Essentiellement, le mécanisme d'adsorption et les propriétés de surface sont basés sur des paramètres physicochimiques et des hypothèses thermodynamiques ; il existe deux modèles pour expliquer l'adsorption, qui sont l'adsorption à l'équilibre, les isothermes et la cinétique d'adsorption. L'isotherme d'adsorption est fonction de la concentration des polluants et de la pression totale autour des adsorbants, l'équilibre étant fonction du nombre de molécules (Blaszczak, 1999). Des informations significatives sur le taux de sorption et les facteurs influençant la sorption peuvent être obtenues en étudiant la cinétique d'adsorption (Qiu *et al.*, 2009). Ce modèle est considéré comme l'une des caractéristiques importantes pour définir la capacité d'adsorption. Des données expérimentales dynamiques peuvent être testées pour appliquer trois modèles, notamment :

- Le modèle cinétique Lagrangien d'ordre pseudo-premier ;
- Le modèle cinétique d'ordre pseudo-second ;
- Le modèle de diffusion intra-particules.

Ces modèles expliquent le décalage entre les données calculées et les données expérimentales, données qui se réfèrent à l'applicabilité de ces modèles pour décrire le processus d'adsorption (Foo & Hameed, 2010). L'isotherme d'adsorption peut être définie comme la relation entre les quantités d'une substance adsorbée à une température constante avec sa concentration à l'équilibre. Il explique également comment les molécules adsorbées se répartissent à travers la phase liquide et la phase solide pendant que le processus d'adsorption atteint le taux d'équilibre (Foo & Hameed, 2010). Pour plus de détails sur l'isotherme d'adsorption, il faut considérer l'équilibre adsorption - désorption (Christmann, 2012). La figure 2.1 montre le processus d'adsorption entre les petites boules grises représentant les molécules en phase gazeuse (M), les interactions avec les boules orange représentant les sites de surface vides (E) et les boules occupant les sites de surface (EM). Ces interactions se produisent dans la zone de surface.

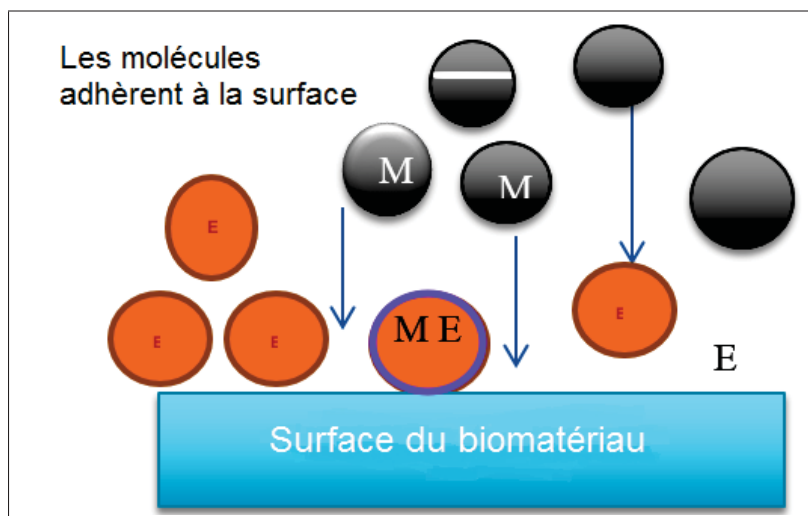


Figure 2.1 Le processus d'adsorption

Elles sont décrites par l'équation :



En supposant qu'il puisse y avoir un certain nombre de sites de surface existant à la surface, dans ce cas, la constante d'équilibre (K) pourrait s'écrire comme suit (Christmann, 2012) :

$$K = [EM]/[M][E] \quad (2.2)$$

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont des molécules d'adsorbant réparties entre le volume solide et le volume de solution jusqu'à ce que le processus d'adsorption obtienne l'équilibre thermodynamique isotherme.

De nombreux facteurs influencent l'adsorption tels que présentés au tableau 2.4.

Tableau 2.4 Influence des paramètres d'adsorption

Factor	Effet	Référence
PH	Contrôle de l'adsorption des ions métalliques.	(Zou <i>et al.</i> , 2009)
Temps	Augmentation de l'absorption d'ions avec le temps.	(Argun <i>et al.</i> , 2005)
Concentration	Déterminer la capacité d'un adsorbant.	(Das <i>et al.</i> , 2008)
Température	L'augmentation de la température a entraîné une augmentation du taux de diffusion.	(Xiong <i>et al.</i> , 2009)

La conception du système de sorption est basée essentiellement sur l'isotherme de sorption d'équilibre (Abdel-Ghani *et al.*, 2008). Dans les études précédentes, de nombreux modèles ont été publiés décrivant les données expérimentales des isothermes d'adsorption. Les plus utilisés sont les modèles Langmuir et Freundlich (Chiou & Li, 2002). En termes d'isotherme d'adsorption de Langmuir, on suppose que l'adsorption a lieu à des sites homogènes particuliers au sein de l'adsorbant. Ce modèle a été utilisé pour différents processus d'adsorption monocouche (Foo & Hameed, 2010). Les isothermes d'adsorption sont la relation entre le processus d'équilibre d'un gaz et l'adsorption d'un solide à n'importe quelle température constante. Ainsi, la modélisation isotherme d'équilibre peut être travaillée avec des modèles de Langmuir, comme

dans l'équation Eq.2.3 et ceux de Freundlich, comme dans l'équation Eq.2.4 (Chiou & Li, 2002).

La formule de Langmuir est :

$$1/q_e = 1/K_a q_m \cdot 1/C_e + 1/q_m \quad (2.3)$$

Où :

q_e - La quantité d'ions métalliques adsorbée au moment de l'équilibre.

C_e - Concentration d'équilibre de l'ion métallique.

q_m - Capacité d'adsorption maximale.

K_a - Constante d'isotherme de Langmuir.

La surface d'adsorption hétérogène contenant des sites disponibles inégaux avec différentes énergies d'adsorptions différentes peut être exprimée sous la forme d'un modèle d'isotherme de Freundlich (Chiou & Li, 2002).

La formule de Freundlich est :

$$q_e = K_a C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

Où :

q_e - La quantité d'ions métalliques adsorbée au moment de l'équilibre.

C_e - Concentration d'équilibre de l'ion métallique.

K_a & n - Constante isotherme de Freundlich.

Cependant, la capacité d'adsorption est significative par ces détails. La pomme de pin a une capacité d'adsorption trop faible pour justifier son utilisation comme adsorbant potentiel. Les

pommes de pin modifiées par chauffage aux micro-ondes ont montré une meilleure capacité d'adsorption pour l'élimination du COT.

2.3 Zone de surface

L'amélioration des propriétés de surface est l'un des aspects les plus importants des méthodes d'adsorption afin d'obtenir une grande zone de surface avec un matériau peu coûteux. Le traitement avec une solution d'hydroxyde de sodium diluée peut améliorer les propriétés de surface et éliminer les composants organiques solubles ; cela peut également modifier la surface de la pomme de pin après leur traitement par l'hydroxyde de sodium (Ofomaja *et al.*, 2009). Les pommes de pin peuvent éliminer le colorant anionique rouge Congo de la solution aqueuse en modifiant la zone de surface et en utilisant des méthodes d'adsorption par lots (Dawood & Sen, 2012). De plus, des pommes de pin avec des modifications ont été utiles afin d'obtenir une zone de surface spécifique et d'éliminer certains métaux lourds. Par exemple, la pomme de pin avec NaOH peut être modifiée comme biosorbant pour le cuivre (II) à partir d'une solution aqueuse : c'est une modification de surface en affectant les quantités de carboxylique et en augmentant la surface interne (Ofomaja *et al.*, 2009). De plus, la modification des pommes de pin a une grande capacité d'adsorption qui augmente avec l'augmentation de la concentration de NaOH par comparaison aux pommes de pin brutes (Yagub *et al.*, 2014). Le traitement des pommes de pin par le NaOH donne une capacité élevée et une augmentation de la zone de surface pour l'élimination des matières organiques (Ofomaja & Naidoo, 2011). La surface du matériau est déterminée par la limite de la phase thermodynamique qui dépend du changement soudain des propriétés chimiques et physiques (Christmann, 2012).

2.4 Structures poreuses

La distribution de la taille des pores est utilisée pour caractériser les structures internes ainsi que les capacités d'adsorption du charbon actif. Une collecte facile, des structures poreuses et solides sont quelques-uns des avantages qui font de ce matériau un précurseur efficace dans la préparation du charbon actif. Il existe deux techniques pour la croissance des pores dans

la structure du carbone : la première est la formation de micro-pores en ajoutant de produits chimiques tels que H_3PO_4 ; et la seconde est l'expansion des pores, résultant d'effets chimiques à l'intérieur des pores ouverts. Par la suite, cela commence à fonctionner lorsque le produit chimique est rationnellement élevé (Duman *et al.*, 2009). La tendance dans le développement de la porosité a été qualifiée pour d'autres matériaux lignocellulosiques. Par conséquent, la propriété de la structure des pores a trouvé que les charbons actifs sont liés à la concentration des agents d'insémination (Duman *et al.*, 2009). Cependant, les effets du pH, de la température, du temps de trempage, de la concentration initiale de détergents (COT), des types d'acide et des concentrations de dosage PCAP ont tous été examinés. Le PPN et différentes modifications des PCAPs ont été appliqués dans les études de caractérisation, d'adsorption, de cinétique et d'isothermes.

2.5 Pommes de Pin

Les pins sont des conifères du genre Genus Pinus de la famille des Pinacées. Les plantes de pins poussent dans un large nombre de contextes environnementaux (Bello *et al.*, 2016) et sont parmi les plantes les plus rentables au monde ayant une valeur domestique pour leur bois (Ofomaja & Naidoo, 2011). Les pins sont considérés comme des plantes à longue durée de vie (atteignant des âges de 100 à 1000 ans), et leurs cônes s'accumulent généralement sur le sol forestier pendant plusieurs années avec une tendance à la décomposition très lente. Les habitats d'origine des pins sont dans l'hémisphère Nord (comme l'Europe, l'Asie du Sud-Est, la Chine et la Russie), établissant ainsi l'une des distributions les plus importantes au monde (Dawson *et al.*, 1997). Les plus grands arbres de pins produisent le maximum de cônes, soit en moyenne 446 cônes par culture, les trois types de pins étant de 36 à 40 pouces de d.h.p. (diamètre à hauteur de poitrine) (Larson & Schubert, 1970). La composition chimique des pommes de pin comprend généralement de la cellulose, de la lignine et des résines qui sont bien connues pour contenir un certain nombre de composés organiques, avec l'un des principaux états de la pomme de pin étant un état hydromorphique naturel robuste (Ayrimis *et al.*, 2009); (Micales *et al.*, 1994).

Récemment, Dawood *et al.* (2014) ont testé des sous-produits agricoles de déchets de pommes de pin en tant que nouveau matériau pour la production de charbons actifs (CA). La biomasse de pomme de pin a été appliquée avec une solution aqueuse différente, ce qui a révélé un effet positif sur le système écologique. De plus, la pomme de pin peut être transformée en charbon actif, en raison de son faible coût, de sa bonne disponibilité, de sa grande surface, de sa structure de pores et de ses groupes fonctionnels de surface (Li *et al.*, 2016). Le principal avantage de l'utilisation de la poudre de pomme de pin comme biosorbant est que cela requière une période minimale pour éliminer une grande quantité d'ions métalliques d'une solution donnée (Ofomaja & Naidoo, 2011). Les charbons actifs poreux des agro-déchets de pommes de pin ont été largement considérés comme biosorbants pour l'absorption des nitrates, les eaux usées de colorants, les métaux lourds, y compris l'élimination par adsorption des ions plomb (II) des solutions aqueuses (Özhan *et al.*, 2014); (Dawson *et al.*, 1997).

La plante de pin est connue pour ses motifs phyllotactiques statiques en écailles. Les types de pin sont significativement corrélés à plusieurs facteurs, tels que le diamètre des arbres et un climat défavorable (Sutton *et al.*, 2002), où la caractérisation du pin a été correctement identifiée par sa forme de cône et ses feuilles (Li *et al.*, 2016). Chaque type de forêt de conifères produit différents types de pommes de pin, allant de très petits cônes ronds avec des écailles dures inélastiques à de longs cônes étroits avec des écailles minces et épineuses, en passant par un troisième type de taille moyenne et à écailles dures. Les cônes suspendus sont généralement fermés lorsqu'ils sont encore accrochés aux arbres, tandis que les cônes qui sont tombés au sol sont toujours ouverts (Dawson *et al.*, 1997).

2.6 Techniques de chauffage

Le système de désorption de chauffage de pomme de pin par micro-ondes a été utile comme étant la meilleure condition de chauffage, et ayant une bonne adsorption compétitive du carbone organique total. L'utilisation de techniques de chauffage conventionnelles coûte du temps de consommation, du gaz et une énergie accrue pour maintenir une température relativement élevée du matériau chauffé. Les efficacités de désorption ont montré que les composés organiques

volatils (COV) sur diverses zéolites ont une capacité d'adsorption plus élevée en utilisant le chauffage par micro-ondes à 25°C (Kim & Ahn, 2012). Le charbon actif a une adsorption par chauffage à 800°C qui peut permettre la présence de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone. Cette méthode de récupération par oxydation du composé organique adsorbé donne une valeur faible car le nombre de fois d'oxydation de PCAP n'est que de 1% en poids par min (Matsuo & Nishi, 2000).

D'autre part, le carbone présente, d'une certaine manière, des dommages dans les propriétés microscopiques du sol en raison des cycles de chauffage et de refroidissement et nécessite un traitement supplémentaire. L'irradiation par micro-ondes a été efficacement utilisée pour la préparation et la modification de charbons activés. La réduction du temps de traitement et de la consommation d'énergie, une température régulière et l'augmentation rapide de la température représentent les qualités de cette méthode par rapport aux méthodes de chauffage conventionnelles (Kim & Ahn, 2012); (Emami & Azizian, 2014). En termes de santé, l'utilisation de fours à rayonnement micro-ondes est sécuritaire alors que le principal danger posé est celui de la proximité. Une directive fédérale limite la quantité de micro-ondes pouvant s'échapper d'un four pendant toute sa durée de vie à 5 mill watts (mW) de rayonnement micro-ondes par centimètre carré à partir de la surface du four (Michaelson, 1983).

2.7 Composé organique total

La demande en oxygène est l'un des paramètres les plus critiques pour déterminer la quantité de pollution organique dans l'eau (Kaur *et al.*, 2016). La demande en oxygène peut constituer un risque indirect suffisant en réduisant l'oxygène dissous, laquelle peut être mesurée par trois méthodes utilisées, comme le carbone organique total (COT), la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biochimique en oxygène (DBO) (Boyles, 1997).

Le carbone organique total (COT) peut être utilisé indirectement pour la mesure et la connaissance de la qualité de l'eau et des eaux usées car il concerne théoriquement tous les composés organiques (Boyles, 1997). Les matières organiques sont tous les éléments tels que l'hydro-

gène, l'oxygène et l'azote, y compris le carbone qui est présenté comme du carbone en chaîne (Pendleton & Allamandola, 2002). Cependant, le carbone organique total a l'effet de nombreuses caractéristiques du sol par sa couleur, sa capacité de rétention des éléments nutritifs, son rendement et sa stabilité, qui à leur tour influencent les interactions avec l'eau, l'aération et la maniabilité (Schumacher, 2002). Les sources de carbone organique résultent de la contamination de l'environnement par les activités anthropiques, ce qui augmente la teneur totale en carbone présente dans le sol ou les sédiments (Schumacher, 2002). Aussi, les caractéristiques essentielles des matières organiques impliquent leur capacité à être soit hydrophiles, soit hydrophobes.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE

Le traitement de l'eau de lessive par la technologie la moins chère est un sujet de grand défi. Les étapes méthodologiques comprennent le test des capacités d'adsorption des pommes de pin pour éliminer le COT de l'eau de lessive. La modification des variables peut être effectuée en utilisant plusieurs paramètres afin de trouver les facteurs les plus influents dans les propriétés adsorbantes des pommes de pin, telles que (pH, température, temps de chauffage par rayonnement, concentration, temps). Dans le présent travail, les méthodes et expériences utilisées pour préparer la poudre de pomme de pin à charbon actif (PCAP) suivent plusieurs étapes, telles que l'activation chimique à l'acide phosphorique combinée au traitement thermique par micro-ondes (chauffage aux micro-ondes). En d'autres termes, plusieurs méthodes ont été utilisées, mais il n'y a pas de capacité de suppression en conséquence. Les méthodes ont été suivies étape par étape, y compris le matériel chimique, l'équipement et les expériences. En outre, ce chapitre présente la méthode qui a obtenu un résultat positif du PPN pour éliminer le carbone organique total, et qui a été utile comme adsorbant pour éliminer le carbone organique total (COT) de l'eau de lessive préparée.

3.1 Produit chimique et bio-matière

Le PCAP utilisé dans les expériences a été préparé à partir de pommes de pin naturelles (PPN) recueillies entre les mois d'août et de septembre 2015, dans le parc du Mont-Royal à Montréal, afin d'être utilisé comme adsorbant pour éliminer le COT de l'eau de lessive. Le tableau 3.1 montre les groupes fonctionnels de surface du PPN contenant de l'oxygène (Momčilović *et al.*, 2011).

Conformément aux méthodes rapportées (Momčilović *et al.*, 2011), les cônes bruts ont été pelés pour éliminer la fibre et le centre de la pomme de pin, puis jetés. Afin de nettoyer les échantillons de pommes de pin, ils ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis séchés

Tableau 3.1 Groupes fonctionnels de surface de PPN :
Momčilović *et al.* (2011)

Groupes Fonctionnels	mmol g ⁻¹
Groupes acides	2.958
Carboxylique	1.742
Lactonique	0.723
Phénolique	0.493
Groupes basiques	1.357

à 100°C pendant 24 heures dans un four, avec retournement et frottement tout au long des 24 heures.

3.1.1 Préparation des échantillons

Plusieurs échantillons de pomme de pin ont été préparés et testés comme suit :

- Échantillon de pomme de pin ; non pelé, lavé et non écrasé ;
- Échantillon de pomme de pin ; pelé, non lavé et non écrasé ;
- Échantillon de pomme de pin ; pelé, non lavé et broyé ;
- Échantillon de pomme de pin ; pelé, lavé et non écrasé ;
- Échantillon de pomme de pin ; pelé, lavé et écrasé.

Ces échantillons de pomme de pin doivent être pelés et la fibre retirée du centre du matériau de la pomme de pin ; ils doivent également être lavés plusieurs fois à l'eau distillée, et séchés à 100°C au four pendant 24 heures (Dawood & Sen, 2012); (Puchana-Rosero *et al.*, 2016). De plus, certains échantillons doivent être broyés à l'aide d'un mélangeur à une vitesse de 1800 tr/min et tamisés par des tamis britanniques standard pour obtenir différentes tailles de particules entre 350 µm et 100 µm. Tous ces types de pommes de pin peuvent être utilisés pour des expériences d'adsorption avec différents paramètres (Yagub *et al.*, 2014). Il est possible de travailler et d'effectuer des tests avec des tailles de particules de pommes de pin inférieures à 100 µm. Enfin, les échantillons sont stockés dans un récipient en plastique hermétique, prêts pour l'analyse.

3.1.2 Préparation de l'échantillon de base (échantillon standard)

La préparation de la solution de base de lessive commerciale (détergent Tide) a été faite en dissolvant une quantité pesée avec précision du détergent Tide dans de l'eau distillée. Trois types de détergents peuvent être utilisés, tels que «Tide», «Purex» et «Seventh Generation», après préparation de la solution de base ou solution mère. Les solutions proposées ont été préparées en diluant la solution mère avec de l'eau distillée lorsque cela était nécessaire, afin d'obtenir plusieurs concentrations pour les différentes quantités de savon (Dawood & Sen, 2012). Cela a permis d'obtenir des concentrations moyennes avec chaque type individuellement.

Ces échantillons doivent être utilisés dans de l'eau distillée et de l'eau préparée avec es quantités de savon usuelles que l'on retrouve dans tous les ménages. Il existe certains facteurs affectant l'expérience tels que : la température, le type et la quantité de savon. Par conséquent, l'enquête a révélé que chaque tasse standard (tasse pleine) de savon, fournie avec le récipient de savon, utilisait 5 gallons d'eau, ce qui équivaut à 18.92 litres d'eau. Les échantillons d'essai doivent être constitués de 6.45 g de savon suffisamment bien mélangés pendant plus d'une heure avec un litre d'eau distillée. La température des échantillons d'eau avec la quantité de savon doit être inférieure à 80°C. Dans cette expérience, une température de 20°C a été utilisée puisque l'eau s'évapore à haute température et que le savon pourrait former un dépôt. Cette partie du protocole expérimental consiste à confirmer les différents échantillons d'eau contaminée et d'eau distillée avec différents types de détergents commerciaux, ce qui fournit plus de détails sur les taux d'adsorption et de décomposition des pommes de pin. Le lavage synthétique a été préparé en dissolvant 6.45 g de poudre détergente dans 1000 ml d'eau. Cette étude a été réalisée en utilisant le Tide comme détergent commercial. Tout d'abord, une douzaine d'échantillons de test ont été préparés ; chaque échantillon contient 100 ml d'eau, chaque six échantillons du total sont mélangés avec différents types d'eau, et à chaque quatre échantillons du total sont ajoutés un type de détergent commercial. Ces échantillons, à une concentration connue de 100 ml de chaque mélange, vont être agités à température constante.

3.2 Étapes de laboratoire

L'adsorption du COT sur les pommes de pin a été étudiée par technique discontinue. Les échantillons préparés à une concentration établie ont été mélangés avec 100 ml d'échantillon de stock, chacun avec une portion de pomme de pin, par l'utilisation d'un agitateur rotatif (OxiTop IS 12, WTW-R2362) à température constante (Ofomaja *et al.*, 2009); (Ofomaja *et al.*, 2009), selon la Figure 3.1.



Figure 3.1 Échantillons mélangés par shaker

Avant de commencer l'expérience, il faut tenir compte de facteurs influents tels que : le pH (Zou *et al.*, 2009), le temps (Argun *et al.*, 2005), la concentration de la solution mère (Das *et al.*, 2008) et la température (Xiong *et al.*, 2009).

Il faut mesurer le COT avant et après l'ajout de 1000 mg de pommes de pin à chaque échantillon, puis le matériau de la pomme de pin est ajouté et mélangé dans chaque échantillon en même temps (Ofomaja *et al.*, 2009), selon un calendrier donné. Un filtre à membrane stérile a été utilisé (Whatman-7141 114) (Altundoğan *et al.*, 2016). De l'eau distillée a été utilisée plusieurs

fois pour bien nettoyer les pommes de pin, ce lavage aidant à diminuer le carbone naturel de l'échantillon mais sans aucune réaction de preuve de la capacité, comme expliqué à la section 3.1.1.

De plus, chaque échantillon est filtré et séparé des autres en utilisant une pompe (GAST-0496, USA) placée sous les filtres pour contrôler le débit dans le filtre, comme indiqué à la figure 3.2.



Figure 3.2 Configurations de filtration

Au final, le COT a été mesuré à nouveau après le processus de filtration et ce pour chaque échantillon. Dans cette expérience, des constantes ont été utilisées, tout en déplaçant les différents types de pommes de pin comme suit (Momčilović *et al.*, 2011); (Ofomaja *et al.*, 2009) :

- 100 ml de concentration de savon de chaque mélange ont été agités à 180 tr/min pendant un temps donné (Dawood & Sen, 2012);
- Le pH a été mesuré avant et après l'ajout de pommes de pin ;
- La température utilisée était de 22°C (température ambiante);
- La durée s'étendait de 1 à 48 heures ;

- Différents types de pommes de pin ont été appliqués.

Les solutions de base fonctionnent avec des détergents commerciaux de savons et la préparation des échantillons commence à s'ajouter dans l'ordre : 500, 1000, 1500 et 2000 mg de pomme de pin pour chaque échantillon parmi les échantillons standard. Ensuite, les expériences sont effectuées pour étudier l'influence du temps, de la quantité de pommes de pin, du pH, de la température et de la concentration des échantillons de stock. Un agitateur de thermostat (OxiTop IS 12, WTW-R2362) a été utilisé pour les tests d'adsorption (Ofomaja *et al.*, 2009). De plus, un micro-ondes (CEM Mars Xtraction 230/60) a été utilisé pour la préparation de le PCAP ainsi qu'un four, selon la Figure 3.3.



Figure 3.3 Micro-ondes utilisé pour la préparation des échantillons

Le chauffage électrique (VWR-1305U) a été utilisé pour chauffer des échantillons. L'incubateur (Rose 1-800-661-9289) a été appliqué pour l'effet de températures et un four a été utilisé comme chauffage. Un agitateur à plaque chauffante (JLabTech, modèle LMS 1001) a été utilisé pour les expériences par lots. Les effets du pH, de la concentration initiale de polluants (options ouvertes à partir de différents composés), du temps de contact et de la dose d'adsorbant sur l'adsorption ont été étudiés dans un mode de traitement par lots. Les données d'équilibre à capacité d'adsorption maximale vont être analysées à l'aide des modèles de Langmuir, Freundlich (Chiou & Li, 2002) ;

(Calvete *et al.*, 2010). Il est prévu que les données cinétiques à trouver doivent suivre le modèle du pseudo-second ordre.

De nombreuses méthodes différentes ont été utilisées, dans des expériences utilisant six échantillons, y compris l'échantillon standard de différents types de pommes de pin qui étaient sans aucun traitement ni modification. De plus, neuf échantillons avaient des tailles de particules différentes, allant de 100 mm à 350 mm, avec différents types de pommes de pin, alors que les expériences étaient répétées pour étudier l'influence des paramètres sur le matériau naturel. Ce traitement a été utilisé par un composé chimique différent tel que l'acide nitrique (HNO_3) et l'hydroxyde de sodium NaOH, un ou plusieurs composés chimiques, selon les étapes de laboratoire suivantes :

- Préparer la poudre de pommes de pin pour différentes tailles/types et sécher à 100°C / 24 heures ;
- Préparer des composés chimiques avec des concentrations différentes pour chacun ;
- La concentration utilisée était (10%, 20%, 30%) de HNO_3 et NaOH ;
- La poudre de pommes de pin est limitée à (10 g) dans chaque solution d'acide ou de base de 200 ml pour chaque concentration (Dawood & Sen, 2012) ;
- Le temps d'agitation doit être modifié pour deux durées différentes, telles que 12 heures et 24 heures à température ambiante (Ofomaja *et al.*, 2009) ;
- Vérifier le pH de chaque échantillon une fois que le temps limite atteint 12 et 24 heures ;
- Les échantillons sont lavés plusieurs fois dans de l'eau distillée pour éliminer l'acide ou la base ;
- Ils sont filtrés et séchés à 50°C au four pendant 24 heures (Altundoğan *et al.*, 2016).

Au final, la mesure du COT pour chaque échantillon fournit un résultat préliminaire et pourrait également apporter de bons résultats par rapport à d'autres échantillons à moindre concentration de COT. Les expériences ont été répétées pour explorer l'influence de la quantité de pommes de pin, du pH, de la température, du temps et de la concentration de savon. Le pH sera ajusté par des concentrations de 0.1 M de NaOH ou 0.1 M de HCL dans chaque essai expérimental.

3.3 Modification de la surface du PPN avec une solution H_3PO_4 / Micro-ondes



Figure 3.4 Imprégnation de la pomme de pin naturel (PPN) par l'acide

10 g de pomme de pin naturelle (PPN) ont été trempés avec 200 ml de concentrations variables d'acide phosphorique (10, 20, 40, 60% en poids) dans un ballon de 300 ml pendant 24 heures (temps de trempage) à température ambiante ($22 \pm 03^\circ C$) avec un rapport d'imprégnation de poids PPN/acide de 1 :20 (Puchana-Rosero *et al.*, 2016). Les carbonisations d'échantillons imprégnés ont été effectuées dans un four à micro-ondes de 700 W ($167^\circ C$) et des temps de rayonnement (4 min) sous atmosphère ambiante (Rivera *et al.*, 2006), comme le montre la figure 3.4. Les échantillons carbonisés ont été placés dans un four à $110^\circ C$ pendant 3 heures. Ensuite, les échantillons ont été lavés avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage atteigne $7 \pm 0,5$, et mis toute une nuit dans un four à $60^\circ C$ pour séchage (Puchana-Rosero *et al.*, 2016).

Les charbons activés obtenus ont été finement pulvérisés et stockés dans des dessiccateurs. Le taux en charbon actif obtenu après modification du PPN approximatif est de 68% (Li *et al.*, 2016).

Afin d'étudier les rôles de la puissance des micro-ondes (MO) et du temps de rayonnement, par comparaison au radiateur électrique (CE) (Rivera *et al.*, 2006); (Gong *et al.*, 2010), 100 ml de solution de lessive commerciale (Tide) avec une certaine concentration (6,45 g L⁻¹), une concentration en COT de 758 ± 0.5 mg L⁻¹, ont été ajoutés à 1 g d'adsorbants (pomme de pin) préparés dans différentes conditions. Les échantillons ont été placés dans un agitateur à 160 tr/min et 25 ± 0.5°C pendant 24 heures.

L'adsorbant a été séparé par filtration et les concentrations résiduelles de COT ont été déterminées avec un analyseur de COT.

Afin d'obtenir la capacité du carbone préparé à éliminer le COT des solutions aqueuses, l'efficacité d'élimination (%R) a été calculée par Eq.3.1 :

$$\%R = \frac{C_o - C}{C_o} * 100 \quad (3.1)$$

Où C₀ est la concentration initiale (mgL⁻¹) et C est la concentration résiduelle de la solution de base Tide après un certain temps (Emami & Azizian, 2014).

3.4 Études d'adsorption du COT

Pour que le PCAP préparé adsorbe le COT, des recherches sur l'équilibre et la cinétique de l'expérience ont été effectuées : Dans les expériences d'équilibre d'adsorption, la capacité d'adsorption, q_e (mg g⁻¹), qui est la quantité de COT adsorbée par unité de masse d'adsorbant dans des conditions d'équilibre, a été dérivée sur la base de l'équation Eq.3.2 :

$$q_e = \frac{v(C_o - C)}{w} \quad (3.2)$$

Où V (L) est le volume de solution qui a été ajouté à la masse d'adsorbant, W (g) (Momčilović *et al.*, 2011); (Dawood & Sen, 2012); (Emami & Azizian, 2014). La capacité de sorption au temps t , q_t (mg/g) a été obtenue dans l'équation Eq.3.3 :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)v}{w} \quad (3.3)$$

Où : C_t (mg g^{-1}) correspond aux concentrations de COT à un instant donné t (Moawed & El-Shahat, 2016).

3.5 Caractérisation

PPN et PCAP ont été soumis à plusieurs caractérisations expérimentales. Les spectres DRX ont été enregistrés avec un rayonnement $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.5418$) à 30 kV et 20 mA allant de $2\theta = 10^\circ$ à 80° et une vitesse de balayage de $0,05^\circ$ par seconde en utilisant un HASKINS TCU 2000/20 (USA). Les spectres FTIR du PNN et du PCAP ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} DER-LAB-S000013 (Waltham, MA USA). La méthode Brunauer–Emmett–Teller (BET), la méthode Barret–Joyner–Halenda (BJH) et la zone de surface ponctuelle utilisée pour déterminer la surface et la distribution du diamètre des pores de PPN et PCAP en utilisant un modèle de métrique Micro Tri-Star 3000 « Analyseur de caractérisation de surface » (Atlanta, États-Unis).

Les échantillons ont été dégazés en les chauffant sous une purge continue de N_2 . Les échantillons ont été chauffés à 90°C pendant une heure, puis 120°C pendant 48 heures (Li *et al.*, 2016). Les adsorptions de N_2 ont été mesurées à différentes pressions cibles sous le bain d'azote liquide et des isothermes ont été obtenus pour l'adsorption/désorption. Les morphologies de surface de PPN et PCAP ont été examinées au microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM) et ont utilisé le modèle Hitachi SU-8230 SEM (Atlanta, USA).

3.6 Cinétique d'adsorption

La mise en œuvre d'expériences cinétiques par lots a été utile, réalisée en mélangeant une quantité spécifique d'absorbant (1 g) de PCAP avec 100 ml de solution de savon Tide à une concentration initiale de $6,45 \text{ g L}^{-1}$ dans une série de fioles coniques. La solution de savon Tide a un pH ajusté à $7,00 \pm 0,50$ en y ajoutant une solution de HCl ou de NaOH. Les mélanges ont été couverts et agités dans un agitateur à une vitesse constante de 160 tr/min et $25 \pm 5^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. Après une durée d'agitation spécifiée, la totalité de la suspension est prélevée d'une fiole conique, par exemple pour la séparation des solides et des liquides, puis obtenue par filtration. La concentration de COT dans la solution résiduelle a été déterminée à l'aide d'un analyseur de COT.

3.7 Isothermes d'adsorption

Une étude isotherme a été réalisée à l'aide d'expériences d'équilibre par lots parmi les expériences de modification de PNN par chauffage au micro-ondes. Cela devait absorber (1 g) de PCAP ajouté dans chaque flacon conique avec 100 ml d'une solution aqueuse contenant différentes concentrations de COT préalablement ajustées à un pH de 7.5. Les mélanges ont été agités pendant 24 heures à une température constante de $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ et une vitesse d'agitation constante de 160 tr/min, en utilisant un agitateur. Les échantillons des mélanges ont été filtrés. La concentration résiduelle de COT a finalement été déterminée.

3.8 Effet des conditions d'exploitation sur l'adsorption du COT

L'adsorption de COT sur PNN et PCAP a été étudiée par la technique de traitement par lots. Nos étapes méthodologiques étaient basées sur les plans expérimentaux, basés sur les informations obtenues d'auteurs précédents qui avaient observé des méthodes de chauffage (Nilan Jana Das, 2008 ; Runping Hana, 2009), la concentration initiale d'acide, le temps de rayonnement, la puissance de rayonnement, la température de H_3PO_4 , la concentration initiale de COT, la dose de bio-sorbant, le temps de trempage et initiale de la solution de pH. Des expériences

d'équilibre dans des fioles coniques ont investigué tous les rôles clés en tant que facteurs influents sur l'adsorption de COT sur PCAP. Par conséquent, dans cette étude, les méthodes de chaleur ont été utilisées en appliquant différentes températures de chaleur électrique (100, 250 et 550°C) avec des temps différents utilisés pour chaque température (2, 4 et 6 heures) grâce à une concentration initiale en acide constante (20%), pH (6.8 ± 3), concentration de COT (758 mg L^{-1}) et temps de trempage (24 h) (Rivera *et al.*, 2006); (Gong *et al.*, 2010). Ont également été étudiés l'influence de la concentration initiale d'acide phosphorique sur l'efficacité d'élimination des PCAP de 10, 20, 40 et 60% avec utilisation d'une puissance (700 W) et une température (167°C) de micro-ondes constantes, une dose PCAP de 1 g/100ml, une concentration de COT (758 mg L^{-1}), pH (6.8 ± 3), un temps de trempage (24 h) et une température (22°C).

Afin d'étudier l'effet du temps de rayonnement micro-ondes sur les performances du lot d'adsorbant (Gong *et al.*, 2010), des temps de rayonnement de 2, 4, 6 et 8 min avec un temps de contact de trempage de 24 heures, une concentration de COT constante de 758 mg L^{-1} , un pH constant (6.80 ± 0.3) et un dosage constant de PCAP de 1 g /100 ml ont été appliqués.

En outre, l'effet de la puissance de rayonnement micro-ondes sur l'efficacité du lot PCAP (Gong *et al.*, 2010), des puissances de rayonnement de 400 (86°C), 700 (167°C), 1100 (192°C) et 1600W (284°C) avec un temps de rayonnement de contact de 4 min, une concentration de COT constante de 758 mg L^{-1} , un temps de trempage par contact de 24 heures, un pH constant (6.8 ± 3) et un dosage constant de PCAP de 1 g/100 ml ont été appliqués. L'effet de la température de la solution aqueuse de lessive sur les performances de PCAP a été utile. Cela a été accompli en utilisant un incubateur à 12, 22, 37 et 50°C avec concentration en COT constante de 758 mg L^{-1} (concentration de savon Tide de $6,45 \text{ g L}^{-1}$), une concentration initiale d'acide constante (20% en poids), un temps de contact de trempage de 24 heures, un pH constant (6.8 ± 3) et une dose de PCAP constante de 1 g /100ml appliquée.

L'impact du dosage d'adsorbant (pomme de pin) sur la performance de PCAP a été étudié en utilisant différents poids de 500, 750, 1000 et 1200 mg avec une concentration en COT constante

de 758 mgL^{-1} (concentration de savon Tide de 6.45 g L^{-1}) et une concentration initiale en acide constante (20% en poids). Par conséquent, pour étudier l'effet de la concentration initiale de COT sur l'efficacité de PCAP, l'expérience a utilisé des concentrations variées de COT à 488, 758, 969 et 1284 mg L^{-1} (équivalant à 4,45, 6,45, 8,45 et $10,45 \text{ g L}^{-1}$ de la concentration de savon Tide, respectivement) avec une irradiation à temps constant de 4 min, un dosage PCAP constant de 1 g, une concentration initiale en acide constante (20% en poids), un temps de contact par trempage de 24 heures, un pH constant ($6,8 \pm 3$) et une température de $22 \pm 3^\circ\text{C}$.

De plus, l'effet du temps de trempage sur l'action de PCAP a été étudié en utilisant 6, 12, 18 et 24 heures avec un dosage PCAP constant de 1 g et une irradiation à temps constant de 4 min. De plus, pour l'étude initiale de l'effet du pH dans les mêmes conditions constantes, la concentration initiale de COT était de 758 mg L^{-1} , la posologie PCAP de 1 g et les solutions de savon Tide ont été ajustées à pH 4.00, 7.00, 10.00 et 12.00 ± 0.03 . Des échantillons d'effluent du lot ont été collectés à des intervalles de temps spécifiés, les concentrations restantes de COT dans la solution ont été prélevées dans les flacons coniques, la séparation solide-liquide a été obtenue par filtration et le carbone organique total a été déterminé par un analyseur de COT. Les résultats ont été obtenus en mesurant la première valeur de carbone total (CT) puis en déplaçant le carbone inorganique (CI) de la première valeur en utilisant H_3PO_4 et du gaz Azote jusqu'à atteindre une valeur de pH = 2 ou moins ; après cela, (CT) a été mesuré par l'appareil comme deuxième valeur, dans ce cas comme dans Eq.3.4 :

$$CT = CI + COT \quad (3.4)$$

Cependant, lorsque (CI) a été retiré et que l'échantillon a été mesuré, il devient comme dans Eq.3.5 (Florescu *et al.*, 2013) :

$$CT = COT \quad (3.5)$$

Dans toutes les expériences, la valeur de la température a été contrôlée à $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Le pH de la solution COT était de 7.00 ± 0.10 ajusté à une valeur donnée en ajoutant du HCl ou du NaOH pour étudier l'effet du pH sur la solution de COT.

3.9 Équipement et installations

3.9.1 Matériel requis pour la préparation de l'adsorbant

- Concasseur : Modèle Retsch- SM300 (Allemagne);
- Four : Modèle BINDER C/CB (Allemagne);
- Micro-ondes : Modèle MARS X-CEM- 3100 (USA);
- Agitateur à tamis et « Tamis standard britannique » (TSB);
- Incubateur (Rose 1-800-661-9289).

3.9.2 Équipement général requis pour les expériences

- Balance électronique : METTLER AT261 Delta Range Balance (Suisse);
- PH-mètre : Modèle TitraLab, TIM845 (France);
- Agitateur rotatif de température : Modèle OXITOP-IS-12 (Allemagne);
- Flacons d'échantillonnage en plastique (100, 250 et 1000) (Canada);
- Flacons d'échantillonnage en verre (100, 250 et 1000) (Canada);
- Pipettes (Canada);
- Filtre à membrane : Modèle FILTRE A MEMBRANE STERILE (Whatman) taille 0.45.

3.9.3 Matériel nécessaire à la caractérisation des particules (avant/après adsorption)

- IRTF (Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier) : Perkin-Elmer Spectrum DER-LAB-S000013 model : FTIR spectrometer Two (Waltham, MA USA).

- DRX (Diffractomètre à rayons X) : Model HASKINS TCU 2000/20.
- MEB (microscope électronique à balayage) : Model HITACHI-SU-8230 (Atlanta USA).
- TOC-Vw Series (Analyseur COT) : Model TOC APOLLO-9000 (USA) by Varian inc.
- BET (Brunaur Emmett Teller) : Micro metrics, Modèle : Tri-Star 3000 Analyseur de caractérisation de surface (Atlanta, USA).

Plusieurs types d'équipements pourraient être utiles, ce qui peut donner plus de caractérisation du biomatériau avec une détermination spécifique de la capacité.

CHAPITRE 4

ÉVALUATION DES POMMES DE PIN NATUREL PAR DIFFÉRENTES MÉTHODES

Différentes méthodes ont été appliquées en supposant l'utilisation de pommes de pin comme matériau adsorbant pour éliminer le COT des eaux de lavage; cependant, nombre d'entre elles, lorsqu'elles ont été testées, ont donné des résultats négatifs, comme le montre ce chapitre dans l'analyse comparative.

4.1 Investigation sur la pomme de pin naturel (PPN)

4.1.1 Des types de PPN avec des paramètres distincts

Des investigations ont été réalisées sur la capacité d'adsorption de catégories de la pomme de pin naturel (PPN), qui était dans 100 ml de volume de chaque échantillon testé. Quelques types de traitements PPN sans ajout chimique, y compris des pommes de pin pelées, non lavées, lavées, non broyées et broyées, ont été appliqués et leurs capacités d'adsorption respectives ont été comparées, comme le montre le tableau 4.1.

Tableau 4.1 paramètres de catégories de PPN

Types de pommes de pin	Temps (heure)	Quantité de matériau adsorbant (mg)	Température	PH	COT (mg/L)
Pelées, non lavées et non broyées	24	1000	20	10	808.55
Pelées, lavées et non broyées	24	1000	20	10	694.80
Pelées, non lavées et broyées	24	1000	20	10	879
Pelées, lavées et broyées	24	1000	20	10	733.35
Echantillon standard	24	–	20	10	701

Des investigations ont été réalisées sur la capacité d'adsorption de la pomme de pin naturel (PPN) avec différents types de PPN et différents paramètres, qui se trouvaient dans 100 ml de volume de chaque échantillon testé. Plusieurs types de traitements PPN sans ajout chimique, y compris des pommes de pin pelées, non lavées, lavées, non broyées et broyées, ont été appliqués et leurs capacités d'adsorption respectives ont été comparées, comme le montre le tableau 4.1. La quantité de matériaux d'adsorption, la concentration de l'échantillon de base, la température, le pH et les valeurs de temps étaient respectivement ; 1000 mg, $6,45 \text{ gL}^{-1}$, 22°C , 10 et 24 heures et étaient constants dans ces expériences, sauf pour les échantillons du type de pommes de pin qui ont changé en fonction de l'influence des paramètres.

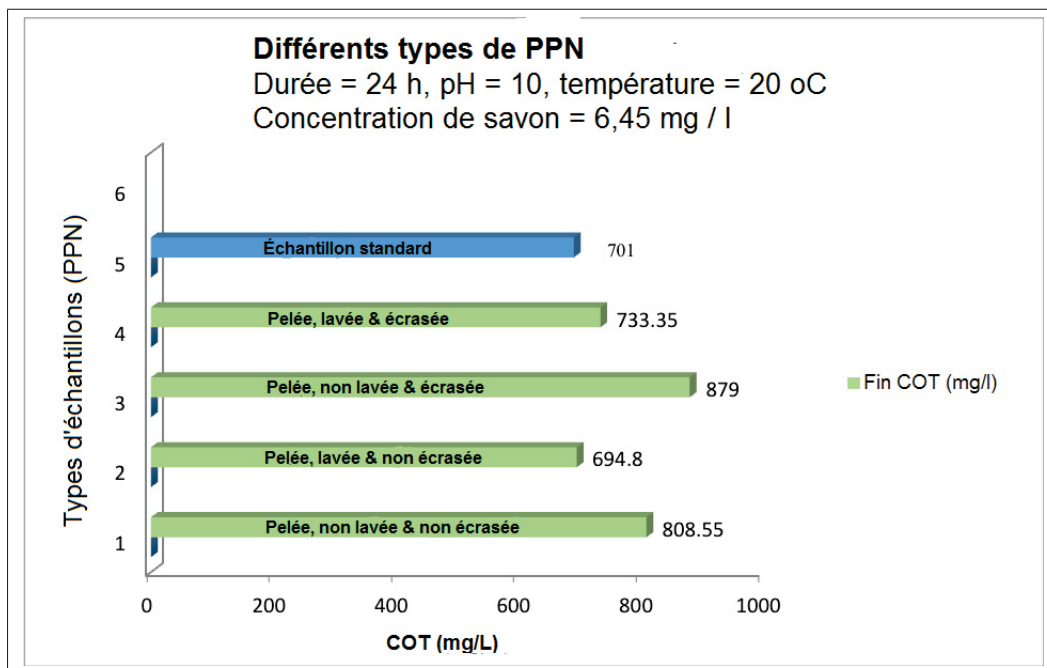


Figure 4.1 Résultats de catégories de PPN

Les résultats ont démontré que le carbone organique total (COT) augmentaient au lieu de diminuer, comme le montre la figure 4.1. Cela pourrait être attribuer à la libération de carbone issu du bois présent dans les pommes de pin. Néanmoins, l'échantillon de pommes de pin pelées, lavées et non écrasées a montré sa supériorité en termes de concentration totale de carbone organique (COT), où la concentration de COT dans cet échantillon était de $694,8 \text{ mg L}^{-1}$. En

revanche, les concentrations de COT dans l'échantillon de PPN pelés, lavés, broyés et dans l'échantillon de PPN pelés, non lavés, non broyés, ainsi que dans l'échantillon de PPN pelés, non lavés, broyés étaient de $733,35 \text{ mg L}^{-1}$, $808,55 \text{ mg L}^{-1}$ et 879 mg L^{-1} , respectivement. La concentration de COT dans l'échantillon standard était de 701 mg L^{-1} .

Parmi tous les échantillons qui avaient été testés avec différents types de pommes de pin dans la première étape, comme le montre la figure 4.1, il y a deux échantillons avec un niveau élevé de carbone organique total (COT), à l'exception d'un échantillon qui avait moins de valeur de COT par rapport à l'échantillon standard : l'échantillon avec PPN pelée, lavée et non écrasée, mais aussi l'échantillon avec PPN pelée, lavée et écrasée, qui avait augmenté sa valeur du COT, mais de peu. Enfin, la grande taille de la pomme de pin lavée a donné une valeur moins élevée de COT.

4.1.2 De catégories de PPN avec de paramètres et de tailles distincts

Les études de la deuxième expérience qui se sont appuyées sur un type de PPN de différentes tailles, comme indiqué dans le tableau 4.2, avaient choisi les meilleurs échantillons pour les premières étapes de l'analyse, lorsque les échantillons ont été initialement sélectionnés. Les deux types de PPN ont été tamisés à différentes tailles de particules séparément (350, 250, 150, $75 \mu\text{m}$). Tous les échantillons ont été testés avec des facteurs constants tels que la quantité de matériaux d'adsorption, la température, le pH, la concentration de savon et le temps, qui étaient respectivement de 1000 mg, 22°C , 10, $6,45 \text{ g L}^{-1}$, 24 heures, comme indiqué dans le tableau 4.2. Comme critère de conception pour cette deuxième partie expérimentale, il a été établi que le pH est fixé dans l'échelle de base (10-11) car les détergents (savon) sont déjà basiques.

Les résultats ont confirmé que le carbone organique total (COT) a augmenté plutôt que de diminuer, lorsque testé avec les différentes tailles de particules de pomme de pin de deux types de PPN, selon le tableau 4.2, où la meilleure concentration de COT dans ces tests par rapport à l'échantillon standard, était de 945 mg L^{-1} sur une taille de $350 \mu\text{m}$ pour les pommes de pin pelées, non lavées et écrasées, comme indiqué sur la figure 4.2. En revanche, les

concentrations de COT des échantillons de pomme de pin de petite taille de particules ($75\mu\text{m}$), étaient respectivement de 1320 mgL^{-1} , et 1474 mgL^{-1} . Pour mention, la concentration de COT dans l'échantillon standard était de 701 mgL^{-1} .

Tableau 4.2 Différents types et tailles de pommes de pin

Type d'échantillon	Taille μm	concentration de savon gL^{-1}	COT mgL^{-1}
Pommes de pin, pelées lavées & écrasées	350	6.45	970
	250	6.45	1043
	150	6.45	1126
	75	6.45	1320
Echantillon de base	-	6.45	701
Pommes de pin pelées non lavées & broyées	350	6.45	945
	250	6.45	990
	150	6.45	1102
	75	6.45	1274

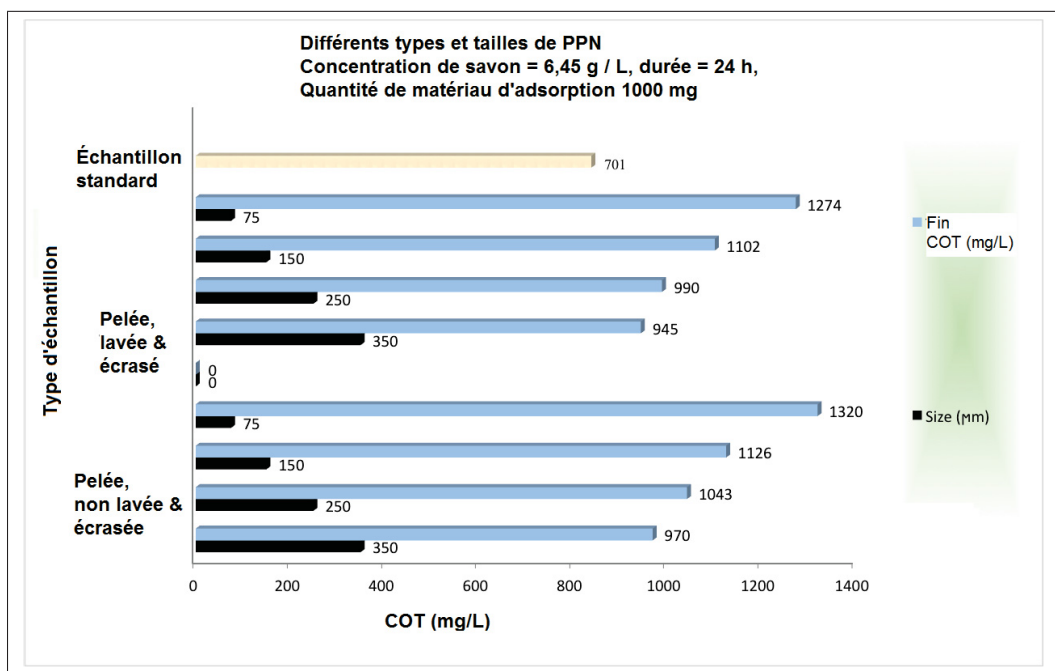


Figure 4.2 Expériences de différents types et tailles de PPN

Dans cette étape de l'expérience, les types de pommes de pin qui ont été testés et ont donné une forte augmentation du COT, reposaient sur une plus petite taille de pommes de pin dans chaque type utilisé.

On suppose la même analyse proposée dans la première étape : tous les types de pommes de pin ont du carbone naturel, ce qui explique pourquoi le COT a augmenté ; aussi, le lavage d'un plus grand nombre d'échantillons de pommes de pin quand les particules de pommes de pin ont des tailles plus grandes, donne une valeur moins élevée du COT en raison des petites surfaces de ces particules.

4.1.3 Différents types et tailles de PPN avec différentes concentrations de savon

Dans cette partie, sur la base des expériences précédentes, y compris les conditions antérieures, nous avons cependant choisi de ne compter que sur deux tailles et deux types de PPN, respectivement ($350\mu\text{m}$ de pommes de pin pelées, lavées et broyées) et ($75\mu\text{m}$ de pommes de pin pelées, non lavées et broyées), avec trois différentes concentrations de savon séparément (4,45, 6,45 et $8,45\text{ gL}^{-1}$) comme indiqué dans le tableau 4.3. Tous les échantillons ont été testés en maintenant constants la quantité d'adsorbant (1000 mg), la température (22°C), le pH (pH = 10) et le temps de réaction (24 heures), comme indiqué dans le tableau 4.3, afin de permettre une confirmation supplémentaire.

Les résultats ont confirmé que les valeurs de COT, qui ont été atteintes pour les deux tailles, ont augmenté plutôt que de diminuer. Pourtant, les pommes de pin pelées, lavées et écrasées de taille $350\mu\text{m}$ ont moins augmenté avec différentes concentrations de savon, ce qui donne le meilleur résultat par rapport aux pommes de pin pelées, non lavées et écrasées de taille $75\mu\text{m}$, comme illustré dans la figure 4.3. Les meilleures concentrations de COT dans ces tests, par rapport aux échantillons standard de concentrations de savon prises séparément (4,45, 6,45 et $8,45\text{ gL}^{-1}$), étaient respectivement de 532, 945 & 1100 mg mgL^{-1} sur $350\mu\text{m}$ en taille de pommes de pin pelées, lavées et broyées, comme illustré à la figure 4.3. En revanche, les concentrations de COT issues d'échantillons traités à l'aide de petites particules ($75\mu\text{m}$) de pommes de pin pelées,

Tableau 4.3 Différents types & tailles de pommes de pin avec des concentrations de savon

Type d'échantillons	Taille (μm)	Temps (heures)	Quantité d'adsorbant matériel (mgL^{-1})	Concentration de savon (gL^{-1})	COT (mgL^{-1})
Pommes de pin pelées lavées & broyées	350	24	1000	4.45	532
	350	24	1000	6.45	945
	350	24	1000	8.45	1100
Echantillons de base	-	24	-	4.45	488
	-	24	-	6.45	701
	-	24	-	8.45	1080
Pommes de pin, pelées, non lavées & broyées	75	24	1000	4.45	905
	75	24	1000	6.45	1320
	75	24	1000	8.45	1424

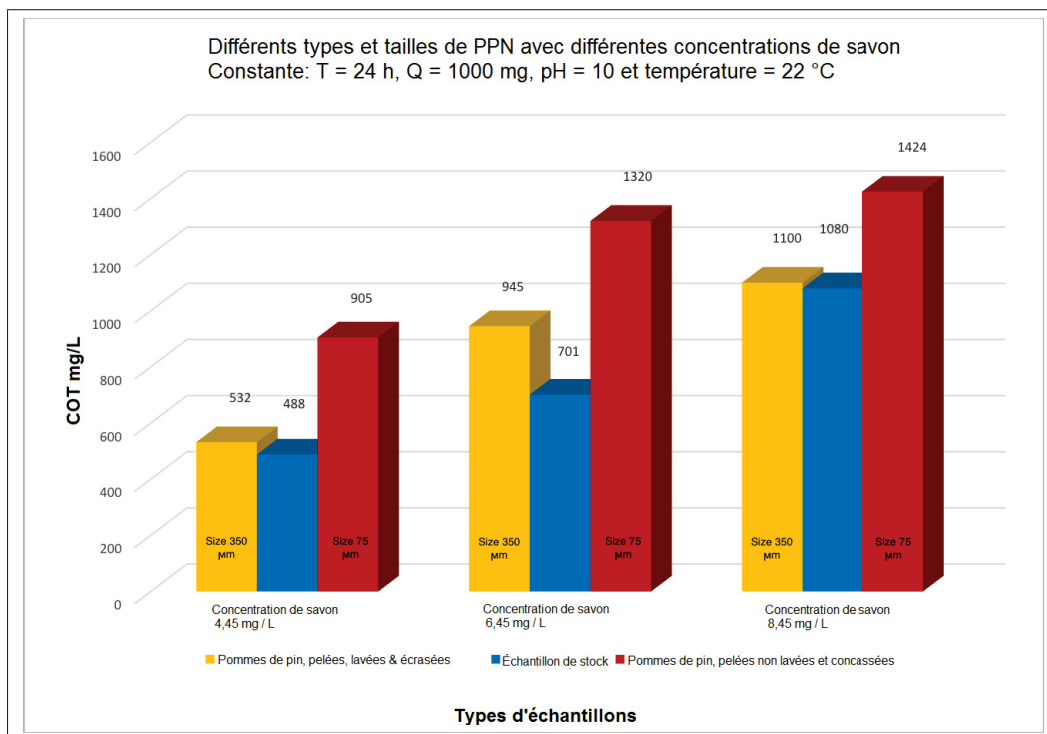


Figure 4.3 Diagrammes d'expérimentation de PPN avec concentrations de savon

non lavées et broyées étaient respectivement de 905, 1320 & 1424 mgL^{-1} . Pour mention, la meilleure concentration de COT dans l'échantillon standard de 4,45 gL^{-1} était de 532 mgL^{-1} .

Enfin, dans cette étape des expériences, les types de pommes de pin qui ont été testés dans les expériences précédentes ont donné une forte augmentation du COT, reposant sur différentes tailles et types de pommes de pin dans chaque concentration de savon utilisée. Tandis que chacune des conditions précédentes des expériences avait donné une moindre augmentation du COT liée à une plus grande taille de pommes de pin dans chaque type et dans chaque concentration de savon.

4.2 Traitement de PPN par four à haute température (550°C)

Cette partie de la méthode a utilisé sept échantillons de traitements PPN sans produits chimiques, qui ont été testés en fonction de différents paramètres, dont deux échantillons standard avec différentes concentrations de savon dans les échantillons standard qui étaient respectivement : 4.45 mgL^{-1} & 6.45 mgL^{-1} . Les échantillons que nous avons testés l'ont été avec la quantité de matériau d'adsorption, le temps, la concentration de savon, le pH et la température comme indiqué dans le tableau 4.4, et à température ambiante (22°C) afin d'éviter une température plus élevée dans cette étape.

Tableau 4.4 Différents échantillons de PPN sous haute température (550°C)

Type d'échantillon	Temps heure	Quantité de PPN mg	Concentration de savon gL^{-1}	COT mgL^{-1}
Echantillon (1)	24	500	6.45	711
Echantillon (2)	24	1000	6.45	674
Echantillon (3)	24	1500	6.45	666
Echantillon (4)	12	1000	6.45	756
Sample (5)	24	1000	4.45	488
Sample-S1 (6)	24	-	6.45	701
Sample-S2 (7)	24	-	4.45	488

La pomme de pin a été carbonisée à 550°C pendant 4 à 6 heures dans le four, l'échantillon ayant été lavé et séché avant utilisation à haute température (Li *et al.*, 2016), et la température a été

testée par programmation du four avec différents paramètres pour la pomme de pin (Li *et al.*, 2016), ce qui a eu un petit effet sur le processus de carbonisation. Pourtant, cela n'était pas suffisant pour l'élimination du COT, comme le montre la figure 4.6. Les résultats ont démontré que le carbone organique total (COT) a légèrement augmenté, sauf pour l'échantillon 3 qui a diminué. Cet échantillon contenait une grande quantité de pommes de pin, c'est pourquoi il a donné peu d'adsorbant.

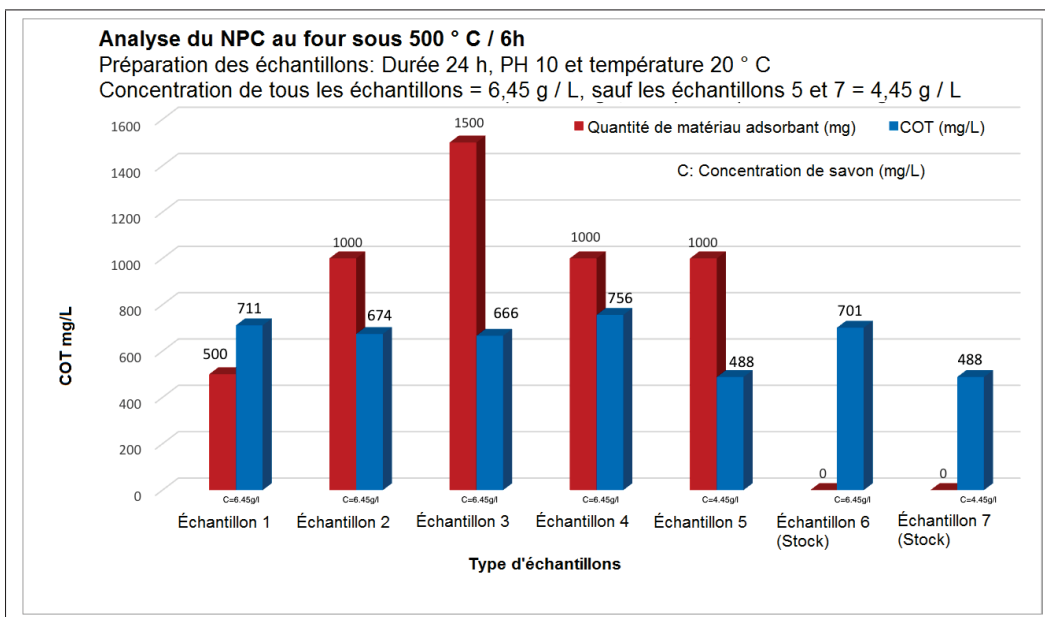


Figure 4.4 Diagrammes d'expérimentation de PPN à 550°C

En conclusion, la grande quantité de pommes de pin et le temps additionnel utilisés ont donné une faible valeur d'adsorption, comme le montre la figure 4.6. L'échantillon 3 a réalisé une diminution de 666 mg 666mgL^{-1} de (COT), comparable à l'échantillon standard de 701mgL^{-1} .

4.3 Traitement de PPN par l'acide : acide nitrique (HNO_3)

L'expérience de traitement du PPN en utilisant les composés acides pour trouver le matériau d'adsorption et testée avec différents paramètres, a été réalisée. Les matériaux d'adsorption ont été préparés en dissolvant des solutions d'acide nitrique (HNO_3) qui mélangeaient 10 g de poudre de pomme de pin brute avec 100 ml pour chaque concentration d'acide nitrique, respectivement

de 10%, 20%, 30% de solution, y compris deux périodes de temps, 12 heures et 24 heures, utilisées pour chaque concentration, comme indiqué dans le tableau 4.5. Toutefois, toutes les expériences ont été réalisées et répétées avec les mêmes combinaisons de paramètres, selon la méthode suivie, incluant l'échantillon standard. La quantité de matériaux d'adsorption, la concentration de savon, le temps, le PH et la température étaient constants dans ces expériences, avec, respectivement : 1000 mg, 6.45gL^{-1} , 24 heures, (10 ± 0.5) , et $(22 \pm 3^\circ\text{C})$. Le traitement de PPN par l'acide nitrique est illustré dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 Traitement du PPN par différentes concentrations d'acide : l'acide nitrique (HNO_3) utilisant différents paramètres

Type d'échantillon (100ml)	Temps (heures)	Quantité de PPN (mg)	Concentration de savon (g/L^{-1})	COT (mgL^{-1})
Acide nitrique (10% - 12h)	24	1000	6.45	1097
Acide nitrique (10% - 24h)	24	1000	6.45	1224
Acide nitrique (20% - 12h)	24	1000	6.45	1320
Acide nitrique (20% - 24h)	24	1000	6.45	1280
Acide nitrique (30% - 12h)	24	1000	6.45	1310
Acide nitrique (30% - 24h)	24	1000	6.45	1340
Echantillon de base	24	-	6.45	840

Le résultat de cette expérience a montré que différentes concentrations d'acide nitrique augmentaient le COT au lieu de le diminuer, et l'échantillon d'eau traité à l'aide de PPN (ayant subi un prétraitement à l'acide nitrique à 10% pendant 12h) permet d'enregistrer une faible valeur de COT (1097mgL^{-1}). La concentration plus élevée d'acide avec plus de temps de contrôle a donné une plus grande valeur de COT.

En conclusion, le traitement du PPN par l'acide nitrique n'a pas été efficace sur la surface de n'importe quel type ou taille de pommes de pin. Si le traitement du PPN à des concentrations élevées d'acide nitrique était analysé, au lieu de faibles concentrations d'acide nitrique, un nombre plus faible de matériaux d'adsorption serait attendu.

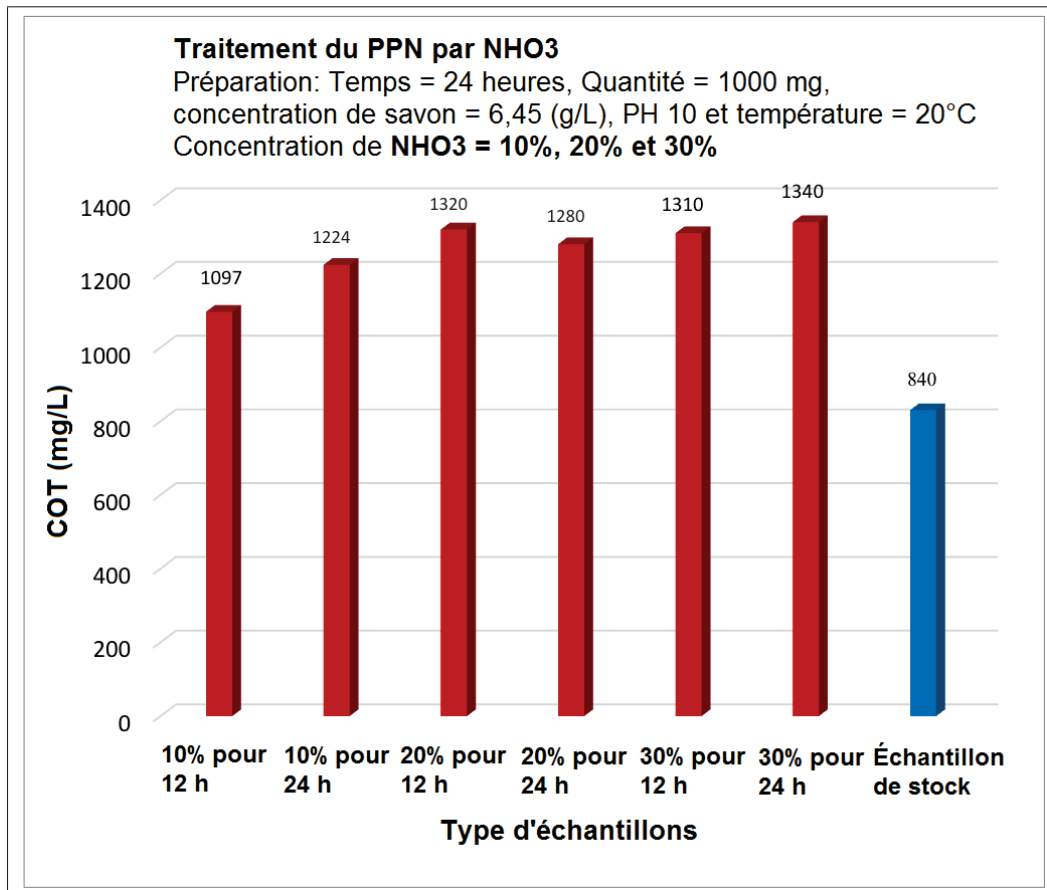


Figure 4.5 Traitement du PPN par différentes concentrations d'acide :
Acide nitrique

4.4 Traitement de PPN par base : Hydroxyde de sodium (NaOH)

Cette étude s'est concentrée sur le traitement du PPN en utilisant l'hydroxyde de sodium comme composé de base avec différentes concentrations, les concentrations initiales étant à 5%, 10% et 20%, avec deux périodes de temps, 12 heures et 24 heures, comme montré dans le tableau 4.6.

Les matériaux d'adsorption ont été organisés en dissolvant des solutions d'hydroxyde de sodium en présence de 10 g de poudre de pomme de pin brute dans 100 ml d'eau de lessive à traiter pour chaque concentration d'hydroxyde de sodium, ce qui s'était produit auparavant avec de l'acide.

Tableau 4.6 Traitement du PPN par différentes concentrations de base : Hydroxyde de sodium (NaOH) utilisant différents paramètres

Type d'échantillon (100ml)	Temps (heure)	Quantité de PPN (mg)	Concentration de savon (gL^{-1})	TOC (mgL^{-1})
Concentration (5% - 12h)	24	1000	6.45	944
Concentration (5% - 24h)	24	1000	6.45	1025
Concentration (10% - 12h)	24	1000	6.45	955
Concentration (10% - 24h)	24	1000	6.45	1070
Concentration (20% - 12h)	24	1000	6.45	960
Concentration (20% - 24h)	24	1000	6.45	1005
Echantillon de base	24	-	6.45	840

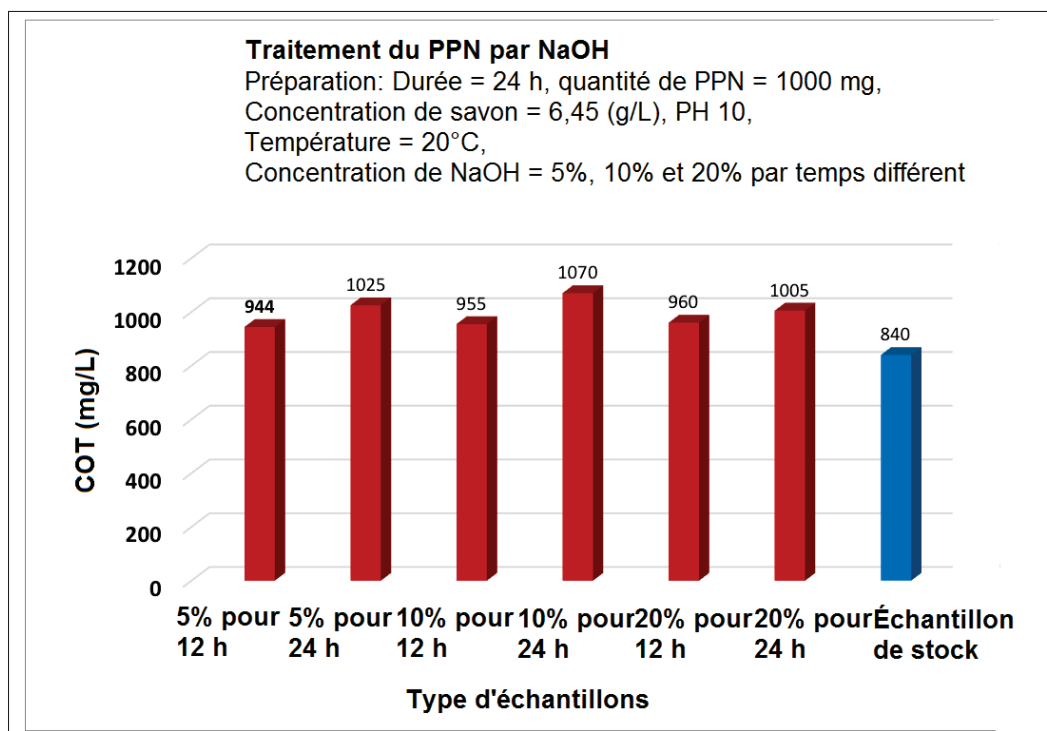


Figure 4.6 Traitement du PPN par différentes concentrations de base :(Hydroxyde de sodium) :

Les sept échantillons ont été testés et évalués, y compris l'échantillon standard, pour obtenir le matériau d'adsorption. Ce dernier a été évalué dans diverses conditions, telles que la quantité de matériau d'adsorption, la concentration de savon, le temps d'adsorption, la température et le pH, qui étaient constants dans cette expérience, avec respectivement : 1000 mg, gL^{-1} , 24

heures, ($22 \pm 3^\circ\text{C}$), ($10 \pm 0,5$). L'effet du taux d'agitation sur la pomme de pin, tel que mené par le temps et la concentration, s'est avéré augmenter le COT en augmentant la concentration d'hydroxyde de sodium, ce qui a donné une valeur inférieure de COT lorsque la concentration d'hydroxyde de sodium était plus faible.

Selon les résultats indiqués dans le tableau 4.6, toutes les expériences ont la valeur la plus élevée de concentration de COT. Le traitement du PPN par l'hydroxyde de sodium a un résultat négatif d'adsorbant ; alors que l'échantillon de 5% de concentration de l'hydroxyde de sodium avec 12 heures de contrôle a donné une moindre augmentation de COT. Par conséquent, toutes les expériences ont la valeur de concentration de COT la plus élevée.

4.5 Traitement et modification de PPN par acide et micro-ondes

Les concentrations initiales d'acide phosphorique (10–60% en poids) et les méthodes thermiques du PPN par micro-ondes ayant un résultat positif, selon le tableau 4.7, révèlent que la PCAP était affectée par la concentration de H_3PO_4 avec l'adsorption optimale pour PCAP étant atteinte à 20% en poids. Au-dessus du niveau de concentration H_3PO_4 de 20%, le volume réduit a effectivement réduit l'adsorption en raison des grosses molécules de COT. Le tableau 4.7 illustre la dépendance du pourcentage d'élimination du COT par la PCAP préparée avec différentes concentrations initiales d'acide (20–60% en poids). Dépendamment de la réaction qui a eu lieu pendant le traitement thermique, et tout au long de l'activation du PPN, les molécules H_3PO_4 pourraient être transformées en acide polyphosphorique et en eau, ce qui pourrait produire une réaction avec les groupes fonctionnels OH présents sur la surface du PPN (Emami & Azizian, 2014); (Dormeshkin, 2019). Comme on peut le voir dans le tableau 4.7, l'augmentation de la concentration d'acide de 10 à 20% en poids améliore la réaction d'activation chimique qui devient complète. De plus, l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption du COT ont été améliorées avec l'augmentation de la concentration d'acide de 10 à 20% en poids. L'augmentation du poids d'acide présent dans la solution entraîne une augmentation de la surface totale, du volume des pores, de la zone mésoporeuse et d'autres structures (Dehdashti *et al.*, 2011a).

Tableau 4.7 Comparaison de l'efficacité d'élimination du COT des échantillons préparés

Echantillon	Méthode de chauffage		Concentration d'acide (% en poids)	%R	qe (mg g ⁻¹)
	MO (W)	CE (°C)			
PPN	–	–	–	0.000	0.000
PPN-20%	–	–	20	0.000	0.000
PPN- C.E100	–	100	20	0.000	0.000
PPN- C.E250	–	250	20	0.000	0.000
PPN-C.E550	–	550	20	0.000	0.000
PPN	700	–	–	0.000	0.000
PCAP-10%	700	–	10	51.720	39.200
PCAP-20%	700	–	20	73.480	55.700
PCAP-40%	700	–	40	34.790	26.500
PCAP-60%	700	–	60	32.330	25.100

En revanche, la poudre fine qui a été introduite dans les pores peut être éliminée par une solution diluée de H₃PO₄ (20% en poids) et peut être bloquée, ce qui facilite l'accès aux pores. Une augmentation de la concentration initiale d'acide de 20 à 60% en poids a montré une efficacité d'élimination accrue tandis que la capacité d'adsorption s'est avérée avoir une diminution négligeable. Ainsi, l'augmentation de H₃PO₄ n'affecte pas la cinétique de la réaction entre les précurseurs et l'agent d'activation (Emami & Azizian, 2014). Ensuite, l'efficacité d'enlèvement a diminué lentement avec l'augmentation de la concentration de H₃PO₄ de 40 à 60% en poids. Ainsi, en raison d'une oxydation sévère, la structure du PPN a été endommagée et la capacité d'adsorption a diminué. De plus, une concentration excessive d'acide a obstrué les pores et la couche d'isolation a pu se former.

Il a été observé que la combinaison d'acide phosphorique et de traitement au micro-ondes entraîne une élimination considérable du COT de l'eau de lessive, où il a démontré sa supériorité par rapport à d'autres méthodes testées. Par conséquent, l'application de l'acide phosphorique et du traitement par micro-ondes a été l'option choisie, et des recherches supplémentaires pour caractériser la PCAP ont été développées au chapitre 5.

CHAPITRE 5

RÉSULTATS

5.1 Caractérisation des PPN et PCAP

Le traitement des pommes de pin naturelles (PPN), sous chauffage électrique à 550°C (PPN-C.E550) et poudre de pomme de pin de charbon actif à 20% de concentration de H₃PO₄ (PCAP-20%), utilisées pour les caractérisations, a été préparé dans les conditions suivantes : puissance micro-ondes de 700 W, température de 167°C, temps de rayonnement 4 min et acide phosphorique à 20% de concentration ; tandis que les conditions pour l'activation de la chaleur électrique étaient des températures de chaleur électrique 550°C, acide phosphorique à 20% et temps d'activation de 2, 4 et 6 heures pour l'activation thermique. La pomme de pin a été broyée en poudre pour ses analyses XPS, IRTF, MEB et EDS, de surface et de pores.

5.1.1 Caractérisation structurale par la technique DRX

Les diffractogrammes par rayons X ont été utilisés pour déterminer les structures cristallographiques du PPN, PPN-C.E550 et PCAP dans différentes conditions, comme présenté dans la figure (5.1). Le diagramme des rayons X sur poudre des échantillons a été enregistré dans une fourchette de $2\theta = 10\text{--}90^\circ$. Tous les échantillons avant et après traitement (PPN, PPN-C.E550 et PCAP-20%) montrent le pic cristallin bien défini de la cellulose et ne montrent pas de pics cristallins nets en raison de la nature amorphe (DEMİRRAK *et al.*, 2015) par rapport au spectre de poudre non traitée. Ceux du PPN-C.E550 et de PCAP-20% ont montré une diminution de l'intensité et un élargissement des pics après traitement. Les spectres ont détecté que le PPN est composé principalement de cellulose cristalline, comme l'indique le pic à $2\theta = 25.55^\circ$ (Mabaso *et al.*, 2018). Les modèles DRX indiquent que tous les échantillons ont une structure cristalline partiellement désordonnée telle que montrée dans la figure 5.1 (Zhang *et al.*, 2017).

L'échantillon PPN se compose de deux pics larges relativement stables à $16,89^\circ$ et $25,87^\circ$ et d'un autre pic large faible et net à $32,50^\circ$. Le spectre des échantillons traités montre PCAP-20%

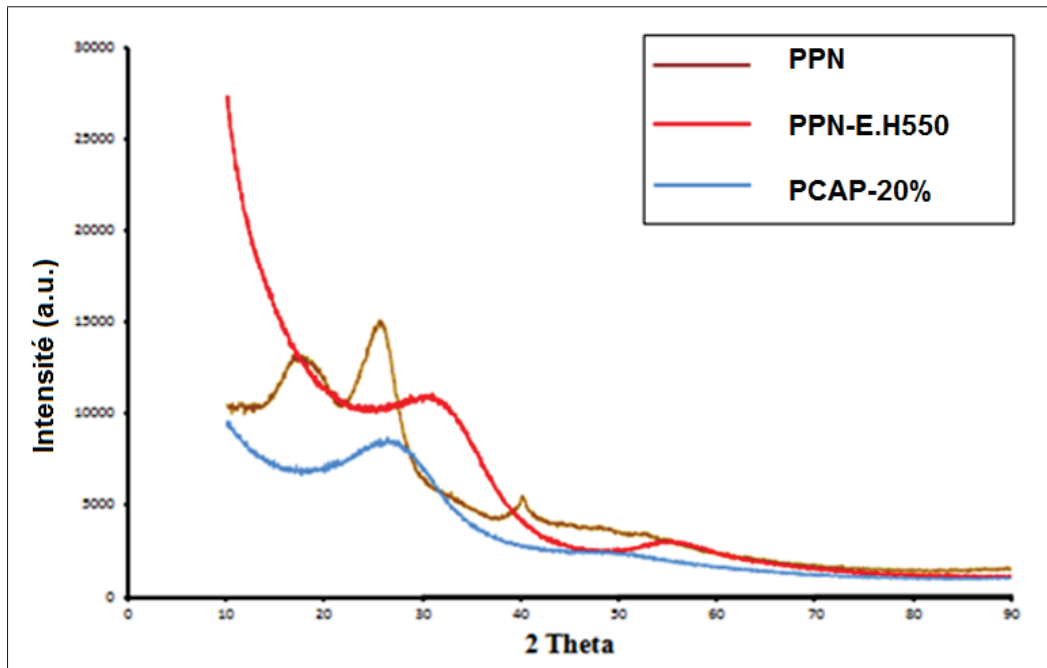


Figure 5.1 Modèles DRX de PPN, PPN-C.E550 et PCAP-20% .

correspondant plus à PPN qu'à PPN-C.E550, avec un échantillon de PCAP-20% composé d'un large pic relativement stable à $25,53^\circ$ et d'un large pic faible à $32,50^\circ$, tandis que l'échantillon PPN-C.E550 consiste en un pic large extrême à $5,02^\circ$ avec deux autres pics larges forts à $12,04^\circ$ et $25,87^\circ$ ainsi qu'un large pic faible à $50,74^\circ$. Il est évident que les pics larges forts et faibles se déplacent légèrement vers des angles plus élevés lorsque la température de carbonisation augmente. Cependant, il se déplace plus pour le PPN-C.E550 que pour le PCAP-20% en raison de l'effet d'une température plus élevée sur la structure cristalline du PPN, qui à son tour affecte l'efficacité de l'élimination du COT.

5.1.2 Spectroscopie IRTF

Les spectres IRTF peuvent fournir de précieuses informations sur les compositions chimiques des matériaux. La figure 5.2 illustre les spectres IRTF de PPN, PPN-C.E550 et PCAP-20%. Il a été démontré que le PPN contenait beaucoup plus de bandes que les pommes de pin modifiées. Cependant, le PPN-C.E550 possède moins de bandes par rapport à PCAP-20% en raison de son

exposition à la chaleur. La gamme de nombres d'onde du spectre IRTF est de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La figure (5.2) montre que le PPN avant le traitement a une large bande d'absorption à $3093\text{--}3637\text{ cm}^{-1}$ avec un maximum à environ 3377 cm^{-1} qui est affecté aux vibrations d'étréage O-H de groupes hydroxyles à liaisons d'hydrogène (Ofomaja *et al.*, 2009).

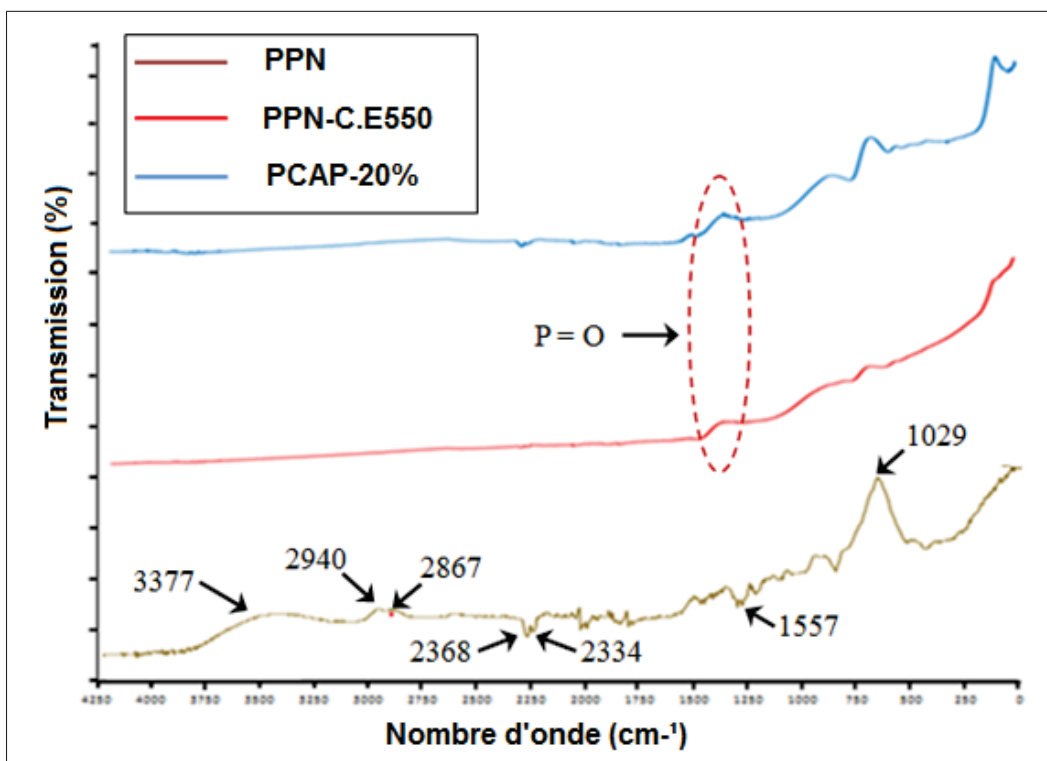


Figure 5.2 Spectres IRTF de PPN, PPN-C.E550 et PCAP-20%.

Un pic autour de 1682 cm^{-1} peut être attribué aux vibrations d'étrétement C = O des cétones, des aldéhydes, des lactones ou des groupes carboxyle (Momčilović *et al.*, 2011). De plus, les bandes visibles à environ 1557 cm^{-1} sont apparentées au groupe COO^- sur PPN (Zhang *et al.*, 2014). La vibration d'étrétement aliphatique C-H a été trouvée comme pic très doux à 2867 cm^{-1} tandis que la vibration asymétrique du groupe CH_2 se voit à 2940 cm^{-1} . Les pics autour de 1029 cm^{-1} sont attribués aux $-\text{C}-\text{C}-$ (Salimian *et al.*, 2016). Quant aux pommes de pin modifiées, PPN-C.E550 et PCAP-20%, elles ont une nouvelle bande d'absorption large à environ 1570 cm^{-1} qui peut provenir de l'utilisation d'acide phosphorique (P = O). De même,

le matériau de la pomme de pin traité avec H_3PO_4 présentait une fraction de groupe carboxyle considérablement augmentée. Pourtant, l'effet de la température d'un radiateur électrique sur la structure du PPN a conduit à une non capacité d'adsorption du COT, contrairement à la pomme de pin traitée par micro-ondes.

5.1.3 Analyse MEB-EDS

Les caractéristiques de surface des trois matériaux d'étude ont été examinées par analyse MEB-EDS de divers grossissements pour déterminer la microstructure et la composition élémentaire de PPN, PPN-C.E550 et PCAP-20%, telles qu'illustrées dans la figure 5.3. La surface de l'échantillon PPN était lisse et inégale, avec de petites vagues visibles qui pourraient être causées par les groupes carboxyliques et d'autres extraits comme sur la figure 5.3a. MEB illustre que les tailles de pores moyennes de PPN sont petites ($0,034 \mu m$). Après le traitement, la figure 5.3b pour le PPN-C.E550 montre une surface plus rugueuse avec des fissures et l'absence de petites vagues ce qui pourrait être le résultat de l'effet de la température du radiateur électrique sur la structure de la pomme de pin avec une augmentation notable de la taille moyenne des pores était petite ($4 \mu m$) (Santhi *et al.*, 2014); (Cheng *et al.*, 2016); (Emami & Azizian, 2014). La surface à bords lisses de PCAP-20%, qui est presque comparable aux pommes de pin naturels (PPN), indique que de l'acide phosphorique a été enduit sur la surface de la pomme de pin et que le rayonnement des micro-ondes n'a pas trop affecté la surface de la pomme de pin, comme le montre la figure 5.3c. Par conséquent, la taille moyenne des pores a également augmenté davantage qu'avec d'autres échantillons ($63 \mu m$).

EDS, le détecteur de dispersion d'énergie (spectroscopie), a détecté l'émission d'éléments de carbone (C) et d'oxygène (O). La figure 5.3a montre le pourcentage en poids de tous les éléments avant d'ajouter de l'acide phosphorique qui a été étudié selon l'ordre suivant : C ($38,81\%$) < O ($61,19\%$). De même, le pourcentage en poids de tous les éléments présents dans PPN-C.E550 et PCAP-20% qui comprenait H_3PO_4 , a été étudié selon l'ordre suivant : C ($8,43, 8,21\%$) < O ($10,74, 12,33\%$) < P ($5,11, 7,33\%$), respectivement, comme le montre les figures 5.3b et 5.3c. Ainsi, les pommes de pin ont été traitées pour une activation par rayonnement

micro-ondes avec H_3PO_4 et exposées à une teneur accrue en carbone et en oxygène ainsi qu'en phosphores par rapport au PPN-C.E550. Ces résultats ont indiqué que la présence de fractions de groupes fonctionnels oxygénés, tels que le groupe carboxylique et phénolique, a été développée sur l'adsorbant avec des pores moyens plus grands, ce qui peut avoir contribué à augmenter l'adsorption du COT (Huong *et al.*, 2016).

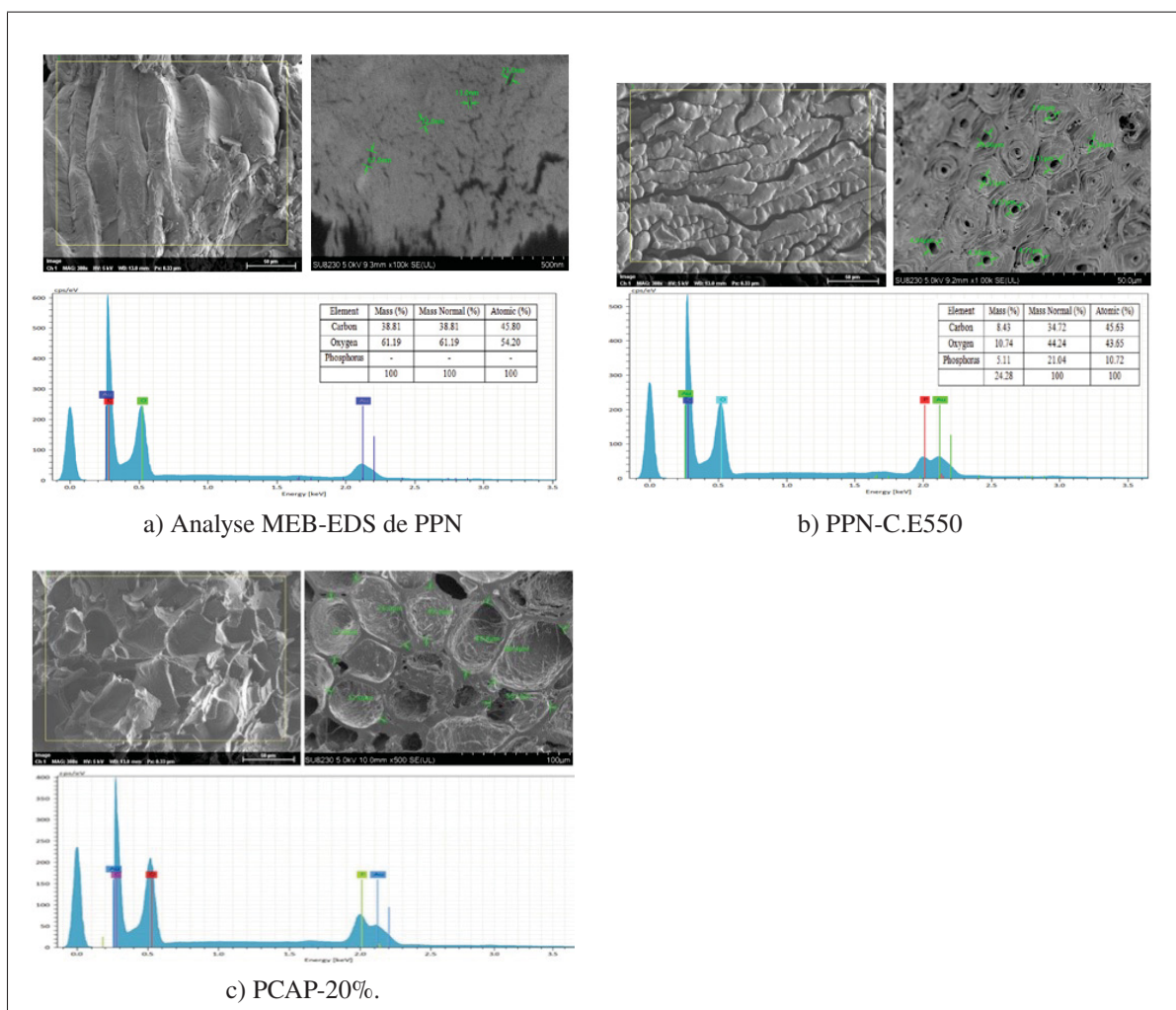


Figure 5.3 Analyse MEB-EDS de (a) PPN, (b) PPN-C.E550, et (c) PCAP-20%

5.1.4 Surface et analyse des pores

La surface et les propriétés poreuses des échantillons de pomme de pin ont été étudiées plus en détail à l'aide de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote. L'une des propriétés les plus importantes à l'origine des charbons actifs, connus comme un adsorbant reconnu et puissant, est leur capacité d'adsorption, qui est liée à la taille des pores, à la distribution des pores et à la surface spécifique (Momčilović *et al.*, 2011); (Emami & Azizian, 2014). Le tableau 5.1 montre la surface des échantillons PPN, PPN-C.E550 et PCAP-20% par surface ponctuelle unique à la pression relative (P/P_0) = 0,22, Brunner-Emmett-Teller (BET) et Langmuir, ainsi que la liste des détails de porosité des échantillons. Les parcelles isothermes d'adsorption-désorption de N₂ et les distributions de diamètre des pores de Barrett-Joyner-Helenda (BJH) des échantillons PPN, PPN-C.E550 et PCAP-20% sont présentés dans les figures (5.4, 5.5 et 5.6), respectivement.

Tableau 5.1 la surface et les détails de porosité du PPN

Pomme de pin	PPN	PPN-C.E550	PCAP-20%
Surface ($m^2 g^{-1}$)			
Point unique	0.1015	117.5978	206.1723
BET	0.1005	119.6046	212.8340
Langmuir	0.1358	1506608	291.9043
Volume des pores ($cm^3 g^{-1}$)			
BJH Adsorption	0.004585	0.016382	0.082271
BJH Desorption	0.004586	0.014066	0.079131
Taille des Pores (Å)			
Largeur moyenne des pores d'adsorption	117.444	17.680	21.981
BJH Adsorption	1256.977	39.897	37.068
BJH Desorption	1135.374	42.389	37.208

Les résultats présentés dans le tableau 5.1 révèlent que l'échantillon de poudre PPN avait la plus petite valeur de surface (point unique = $0.1015 m^2 g^{-1}$, BET = $0.1005 m^2 g^{-1}$ et Langmuir = $0.1358 m^2 g^{-1}$) même si cette valeur est plus petite que celle mesurée pour la pomme de pin brute ($4.39 m^2 g^{-1}$) comme indiqué par (Ofomaja *et al.*, 2009), également ($569 m^2 g^{-1}$) comme indiqué par (Karthikeyan *et al.*, 2014).

De plus, l'échantillon PPN avait la valeur la plus basse de volume et de taille de pore. Le chauffage thermique classique du charbon actif après des cycles consécutifs de traitement et de récupération dans un four électrique a considérablement réduit la capacité d'adsorption, ce qui est attribué aux changements défavorables dans la structure physique de l'adsorbant (Dehdashti *et al.*, 2011b).

Par conséquent, l'échantillon modifié PPN-C.E550 avait une grande surface, un volume de pores et une taille de pores plus petits, mais ne montrait pas la capacité d'adsorption du COT, comme le montre le tableau (4.7). Sinon, l'échantillon modifié PCAP-20% a démontré la valeur la plus élevée de la surface, du volume des pores et de la petite taille des pores, montrant donc une grande capacité d'adsorption en raison de l'effet du rayonnement micro-ondes et une densité de remplissage de H_3PO_4 , selon le tableau (4.7). En outre, par rapport à d'autres échantillons PPN-C.E550, l'échantillon PCAP-20% possédait un nombre élevé de groupes fonctionnels, comme dans la figure 5.3 (Momčilović *et al.*, 2011). Les résultats de la surface et du volume des pores suivent la tendance : PPN > PPN-C.E550 > PCAP-20%. L'augmentation de la surface entraîne une meilleure capacité d'adsorption et ceci est en accord avec les résultats DRX et MEB-EDS. En revanche, le PPN n'avait que des macro-pores, à part cela, et après différentes modifications du PPN par PPN-C.E550 et PCAP-20%, une structure microporeuse et mésoporeuse a pu être formée, respectivement.

Ces isothermes peuvent être classées comme Type II pour les échantillons PPN avec macropores et Type I pour les échantillons PPN-C.E550 avec micropores. Tandis que l'échantillon PCAP-20% illustre le type IV avec une boucle d'hystérésis distincte observée dans la plage de 0,5 à 1,0 P/P₀, ce qui améliore la présence de mésopores dans tous les échantillons PCAP-20% (Kruk & Jaroniec, 2001); (Emami & Azizian, 2014). Les données sont répertoriées dans le tableau (5.1).

Sinon, selon les recommandations de l'UICPA, les boucles d'hystérésis pour l'échantillon PPN sont des boucles de type H1 et présentent des branches parallèles et presque verticales, comme sur la figure 5.4a. Ce type de boucle d'hystérésis a été fréquemment signalé pour les matériaux

constitués d'agglomérats ou de compacts de particules approximativement sphériques disposées de manière assez uniforme. De plus, il est devenu clair que les boucles d'hystérésis H1 sont également une caractéristique des matériaux avec une géométrie de pore cylindrique et un degré élevé d'uniformité de taille de pore. Par conséquent, la présence de la boucle d'hystérésis H1 sur l'isotherme d'adsorption pour un solide poreux indique généralement son uniformité de taille de pore relativement élevée et sa connectivité de pore facile (Gong *et al.*, 2010); (Kruk & Jaroniec, 2001).

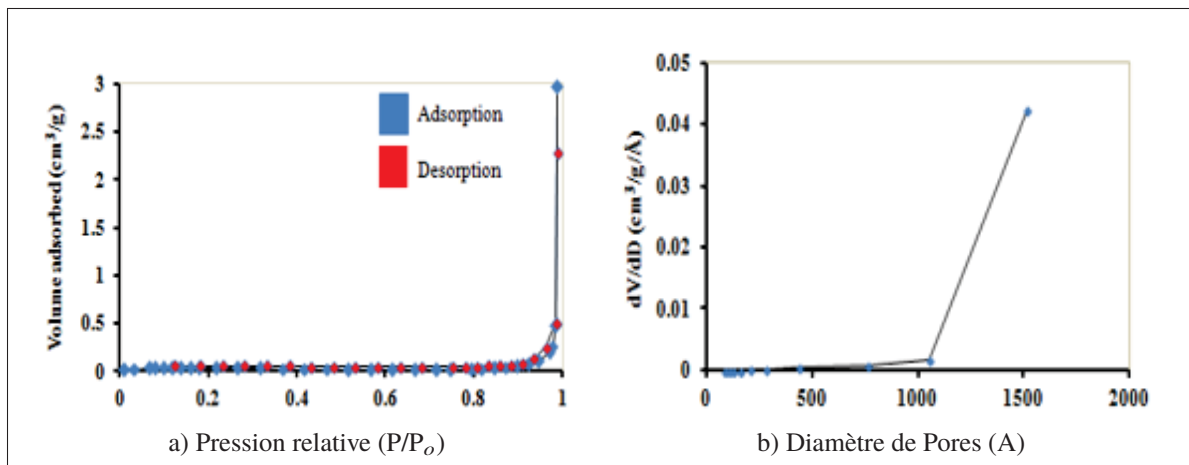


Figure 5.4 (a) : Isothermes d'adsorption–désorption de N2 et (b) : distributions du diamètre des pores BJH de l'échantillon PPN.

La figure 5.5a de l'échantillon PPN-C.E550 confirme l'hystérésis de la boucle de type H3 qui ne se stabilise pas à des pressions relatives proches de la pression de vapeur saturante rapportée pour les matériaux composés d'agrégats de particules en forme de plaque formant des pores en forme de fente. La boucle de type H3 présentant une forme triangulaire avec une branche de désorption presque horizontale qui tombe fortement près de la limite inférieure de l'hystérésis d'adsorption-désorption peut être indicative de la présence de structures désordonnées (Gong *et al.*, 2010); (Kruk & Jaroniec, 2001).

La figure 5.6a montre que l'échantillon PCAP-20% est constitué de boucles d'hystérésis de type H4 qui ne peuvent être produites que par l'existence de gros méso-pores. Les boucles de type H4 présentent des branches parallèles et presque horizontales et leur apparence est due à

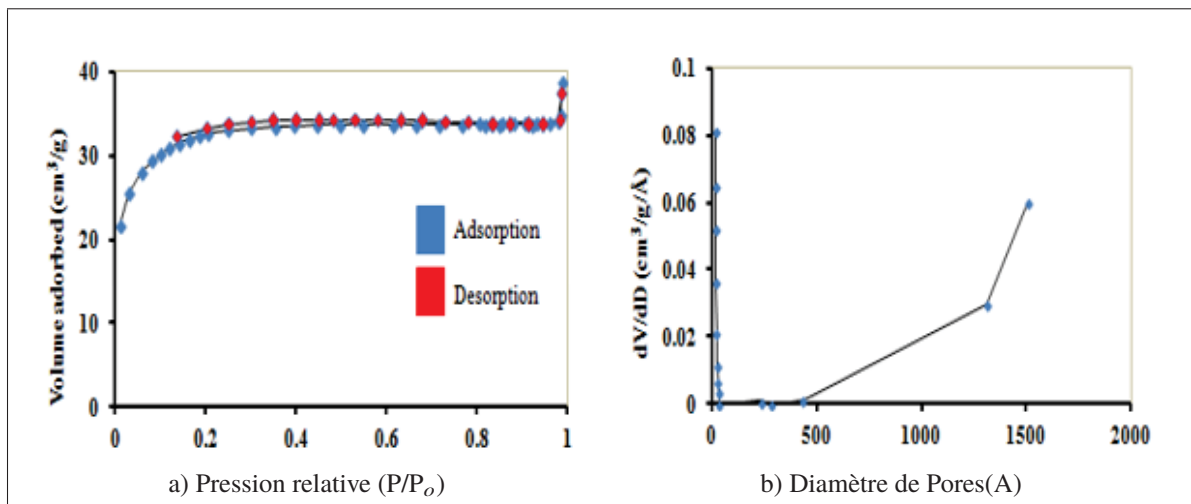


Figure 5.5 (a) : Isothermes d'adsorption–désorption de N₂ et (b) : distributions du diamètre des pores BJH de l'échantillon PPN-C.E550

l'adsorption-désorption dans des pores étroits en forme de fentes. Plus précisément, il s'agit de boucle de type H4 montrant des particules avec des vides internes de formes irrégulières et une large distribution de tailles (Gong *et al.*, 2010); (Kruk & Jaroniec, 2001).

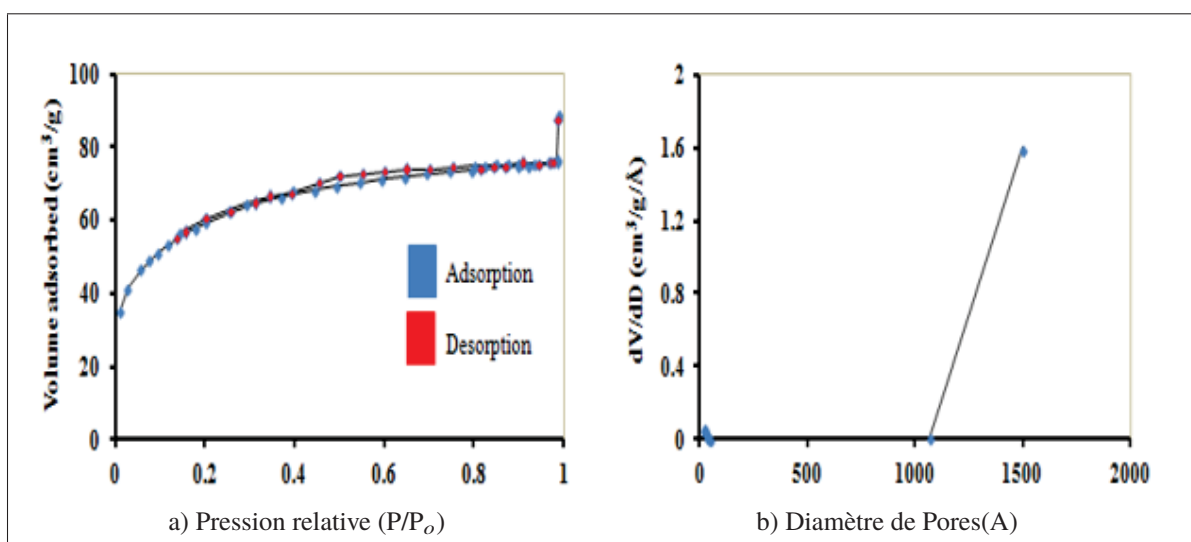


Figure 5.6 (a) : Isothermes d'adsorption–désorption de N₂ et (b) : distributions du diamètre des pores BJH de l'échantillon PCAP-20%.

Ces analyses concordent bien avec les distributions de diamètre de pore BJH de la pomme de pin, comme dans les figures (5.4a, 5.5b et 5.6b), confirmant que le PPN et le PCAP-20% ont une large distribution de diamètre de pores en domaines macroporeux et mésoporeux, tandis que PPN-C.E550 avait une distribution étroite de diamètre de pores dans les domaines microporeux.

Dans l'ensemble, sur la base de tous les résultats des détails de la surface et de la porosité, il a été constaté que la surface et le volume des pores ont augmenté après modification, tandis que la taille des pores a diminué. Cela fait partie des principales raisons qui ont permis au PCAP-20% d'avoir une capacité d'adsorption améliorée pour le COT, par rapport au PPN et au PPN-C.E550.

5.2 Influence des conditions d'exploitation sur l'adsorption du COT

5.2.1 Effet du temps de rayonnement des micro-ondes

Le temps de rayonnement des micro-ondes joue un rôle important dans la qualité du carbone, affectant l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption. Les effets du temps de rayonnement micro-ondes sur la capacité d'adsorption ont été évalués à un niveau de puissance micro-ondes de 700W.

La figure 5.7 montre que l'extension du temps de rayonnement de 2 à 4 min a entraîné une augmentation de l'efficacité d'élimination et de la capacité d'adsorption de 48,020% à 73,480% et de 36,200 à 55,700 mg g⁻¹, respectivement. On peut conclure que les structures des pores de la pomme de pin sont affectées par l'allongement du temps de rayonnement. Ainsi, lorsque le temps de rayonnement atteint son temps optimal, l'efficacité d'élimination atteint sa valeur maximale. Comme indiqué par ces résultats, l'efficacité d'élimination reste relativement augmentée puis diminue considérablement. En effet, puisque le degré d'activation dépend plus du temps de rayonnement micro-ondes que de la concentration des agents d'activation (Wu *et al.*, 2014). L'explication probable était que l'augmentation du temps de rayonnement a provoqué une augmentation de l'énergie des échantillons. Lorsque le temps de rayonnement micro-ondes a

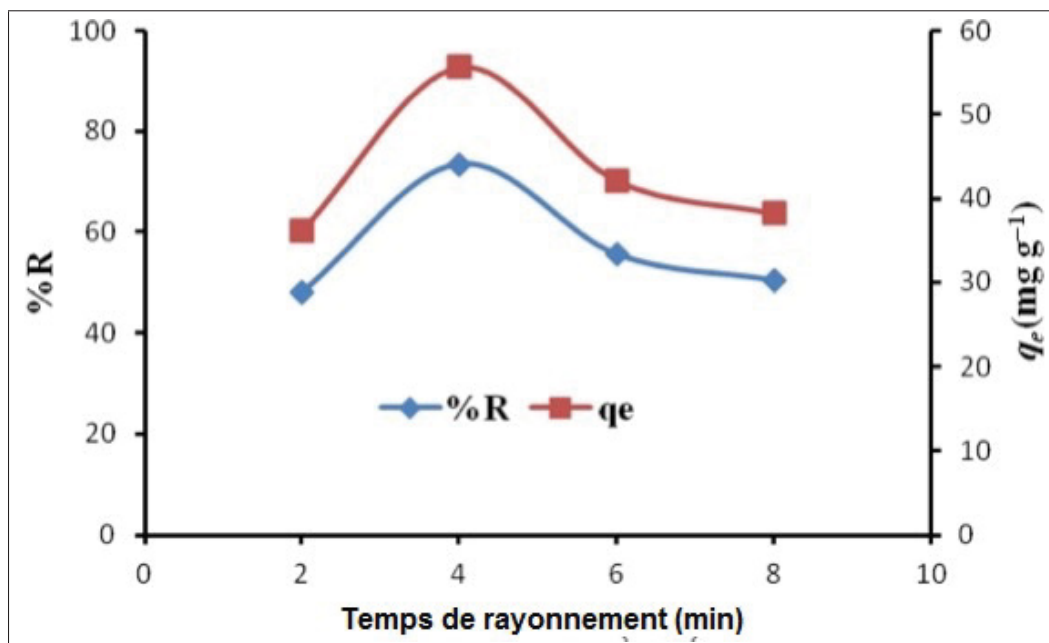


Figure 5.7 Effets du temps de rayonnement des micro-ondes sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT (758 mg L^{-1}) de la solution aqueuse, concentration d'acide 20% en poids, temps de saturation 24 heures, pH = 10.

atteint un certain niveau (comme dans cette étude, le temps de rayonnement > 4 min), une énergie excessive peut rompre les liaisons C-O-C et C-C, briser les structures en carbone et endommager les pores. Par la suite, une diminution de la surface et de l'efficacité de retrait est prévisible (Dehdashti *et al.*, 2011a); (Emami & Azizian, 2014).

5.2.2 Effet de la puissance de rayonnement des micro-ondes

La puissance de rayonnement des micro-ondes est un paramètre clé qui peut affecter l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption (Emami & Azizian, 2014). Les résultats présentés dans la figure 5.8 indiquent la variation du pourcentage d'élimination du COT par la puissance de rayonnement micro-ondes utilisée pour PCAP-20%. Les résultats révèlent que les structures de pores n'ont pas été suffisamment développées sous un faible niveau de puissance de rayonnement micro-ondes de 400W, mais qu'avec une augmentation de la puissance micro-ondes, l'efficacité d'élimination a également augmenté progressivement de 15.72% à 75.6%. En même temps, il

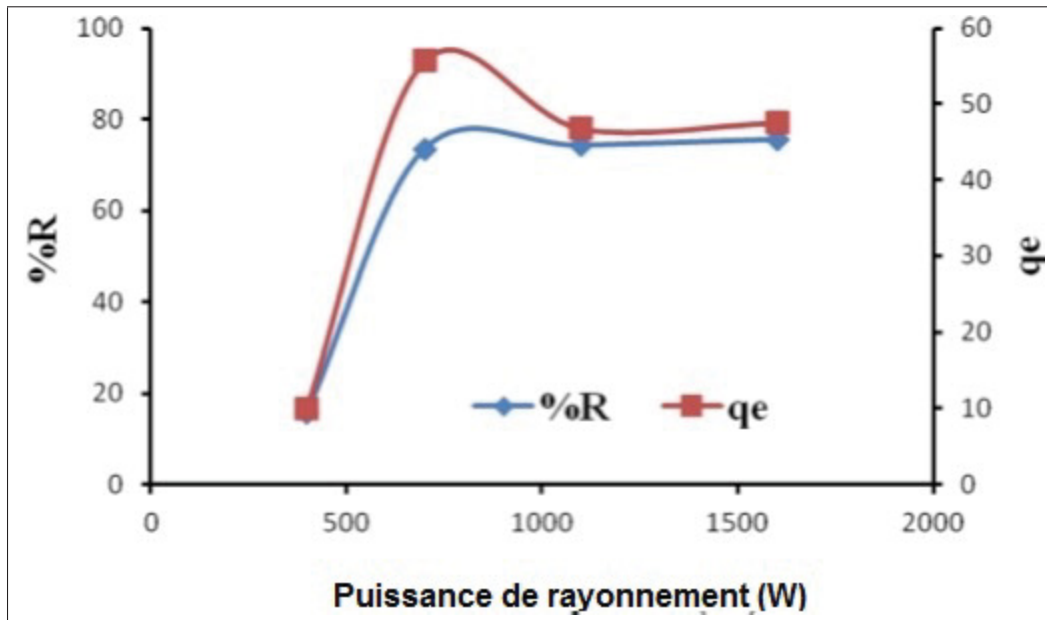


Figure 5.8 Effets de la puissance du rayonnement micro-ondes sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT (758 mg L^{-1}) de la solution aqueuse, $\text{H}_3\text{PO}_4 = 20\%$ en poids, temps d'irradiation 4 min, pH = 10

a été observé que la capacité d'adsorption est passée de 55.70 mg g^{-1} à 47.6 mg g^{-1} . On peut en déduire qu'en raison de la vitesse de chauffage élevée et du contact énergétique direct avec le lit de carbone, la porosité du charbon actif a été effectivement augmentée à une puissance de rayonnement de 700 W (Cheng *et al.*, 2016); (Emami & Azizian, 2014).

Une autre explication possible est que l'effet de la puissance de rayonnement micro-ondes n'est pertinent que pour la structure de la pomme de pin où l'augmentation du rayonnement de chauffage entraîne une augmentation de la taille des pores mais une diminution de la surface. Par conséquent, l'efficacité d'élimination sera plus grande qu'auparavant et la capacité d'adsorption moindre. L'hypothèse est que la puissance de rayonnement micro-ondes appropriée qui détermine l'homogénéité de PCAP-20% dans cette étude était de 700W.

5.2.3 Effet de la température

L'étude de la température a révélé un effet significatif sur le fonctionnement de PCAP-20%, car l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption du COT dans les milieux aqueux ont été étudiées à quatre températures différentes, conformément à la figure 5.9. La température s'avère être un indicateur de la nature de l'adsorption, qu'il s'agisse d'un processus exothermique ou endothermique (Ofomaja *et al.*, 2009); (Dawood & Sen, 2012).

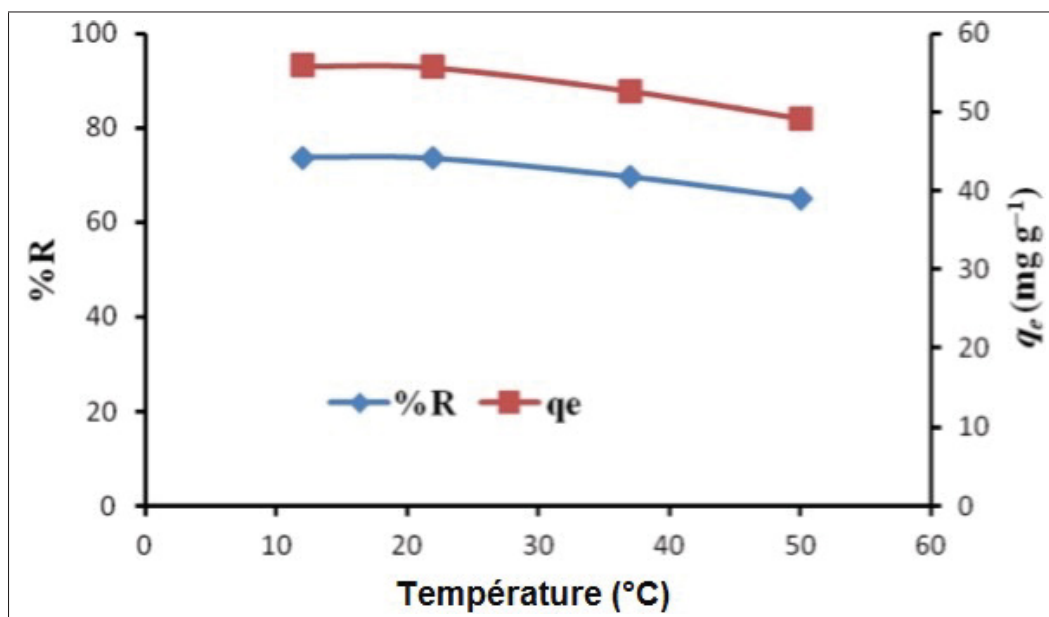


Figure 5.9 Effets de la température de H_3PO_4 sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT (758 mg L^{-1}) de la solution aqueuse, $H_3PO_4 = 20\%$ en poids, temps d'irradiation 4 min, $pH = 10$.

Il existe une relation inverse entre l'élimination du COT et la température. La figure 5.9 montre que la quantité d'adsorption du COT sur le PCAP-20% a augmenté avec la diminution de température décroissante de la solution de savon, indiquant que le processus était exothermique. La capacité d'adsorption a augmenté avec la baisse de la température (Ilomuanya *et al.*, 2017). Le fait que le pourcentage d'élimination du COT soit favorisé à basse température indique que la mobilité des ions COT diminue avec une élévation de la température. On peut également dire

qu'une diminution de la température de réaction améliore la réaction du COT et des groupes fonctionnels de surface.

5.2.4 Effet du temps de trempage

Le temps de trempage de la pomme de pin naturelle dans l'acide phosphorique joue un rôle déterminant dans la qualité du carbone, affectant l'efficacité d'adsorption et d'élimination. Les effets du temps de trempage sur la capacité d'adsorption ont été évalués sous une puissance micro-ondes de 700 W (97°C), une concentration en COT de 758 mg L^{-1} , avec des temps de trempage croissants de 6, 12, 18 et 24 heures. La figure 5.10 indique que le temps de trempage de 6 à 12 heures a provoqué une diminution de l'efficacité d'élimination et de la capacité d'adsorption de 82,320% ; 62,400 mg g^{-1} à 73,480% ; 55,700 mg g^{-1} respectivement.

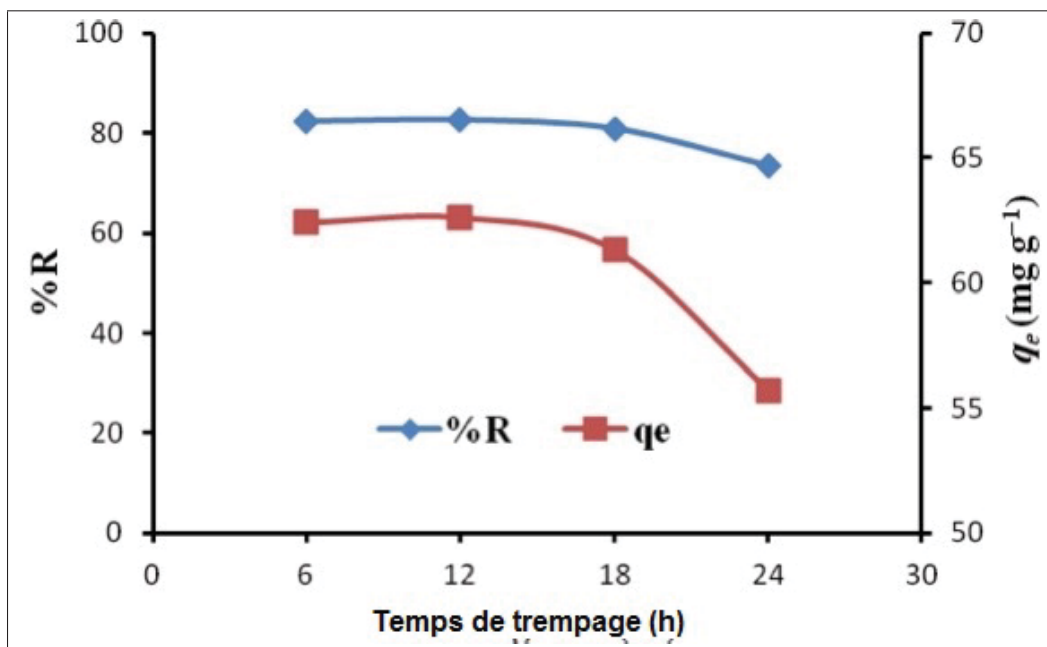


Figure 5.10 Effets du temps de trempage sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT (758 mg L^{-1}) de la solution aqueuse, concentration d'acide de 20% en poids, temps d'irradiation 4 min, pH = 10.

On peut en déduire que l'augmentation du temps de trempage conduit à une porosité de remplissage par l'acide, de sorte que la taille des pores remplis d'acide a été diminuée, entraînant une capacité d'adsorption et une efficacité d'élimination réduites (Kumar & Jena, 2016); (Kumar *et al.*, 1998); (Emami & Azizian, 2014).

Cependant, alors que le temps de trempage atteint son temps optimal, l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption atteignent leurs valeurs maximales. Ces résultats suggèrent que l'efficacité d'élimination reste relativement constante, puis décroît considérablement. Le temps de trempage est la variable la plus significative pour l'amélioration de la porosité en charbon actif. H_3PO_4 a deux fonctions importantes : il stimule la décomposition pyrolytique du matériau d'origine et le développement de la structure réticulée.

Cependant, H_3PO_4 permet l'augmentation à la fois des micropores et des mésopores du charbon actif préparé, on peut en déduire que l'augmentation du temps de trempage conduit à une porosité de remplissage par l'acide, de sorte que la taille des pores qui sont remplis d'acide a été diminuée entraînant une capacité d'adsorption et une efficacité d'élimination réduites (Kumar & Jena, 2016). D'autre part, avec l'augmentation du temps de trempage dans de l'acide phosphorique, les échantillons ont été exposés à plus d'acide (comme dans la figure 5.10, temps de saturation > 12 h), sachant qu'un acide phosphorique trop plein pourrait briser les structures des liaisons carbone, ce qui pourrait endommager les pores de PCAP-20%. Pour cette raison, une diminution de la surface et une diminution de l'efficacité d'élimination sont attendues (Kumar & Jena, 2016); (Kumar *et al.*, 1998).

5.2.5 Effet de la concentration initiale de COT

La concentration initiale de COT a un effet prononcé sur son élimination des solutions aqueuses. L'effet de la concentration initiale de COT sur l'adsorbant PCAP-20% a été étudié et les résultats sont présentés dans la figure 5.11.

Il a également été constaté que la quantité d'adsorption, c'est-à-dire mg d'adsorbat par gramme d'adsorbant, augmente avec la diminution de l'efficacité d'élimination à toutes concentrations

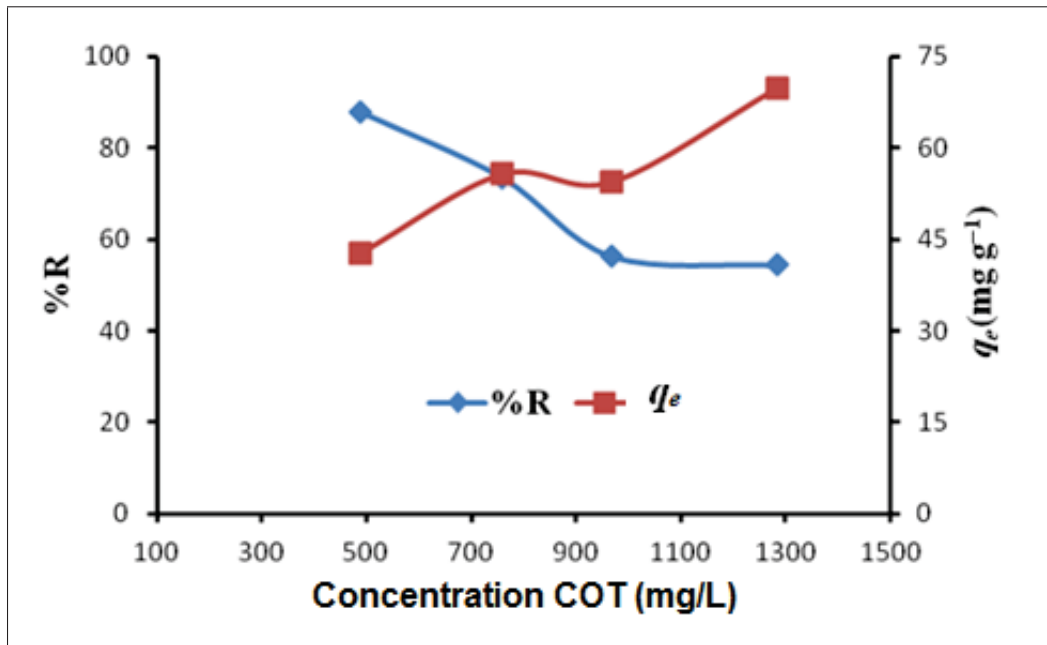


Figure 5.11 Effets de la concentration initiale de COT sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT de la solution aqueuse, concentration en acide 20% en poids, temps d'irradiation 4 min, pH 10.

initiales de COT, et que l'équilibre est atteint à 969 mg L^{-1} . A l'équilibre, toute quantité d'adsorption donnera une augmentation de la concentration initiale de COT, car le COT conduit à une meilleure adsorption du COT.

En effet, la concentration initiale de COT fournit la force motrice pour surmonter la résistance au transfert de masse de COT entre la solution aqueuse et la phase solide. Pour un dosage constant de PCAP-20%, à une concentration initiale plus élevée de COT, les sites d'adsorption disponibles de PCAP-20% deviennent moins nombreux et donc l'efficacité d'élimination du COT dépend de la concentration initiale de COT (Dawood & Sen, 2012). L'augmentation de la concentration initiale de COT améliore également l'interaction entre PCAP-20% et COT. Cela est également fonction de l'agitation ou la vitesse d'agitation. Par conséquent, une augmentation de la concentration initiale de COT conduit à une meilleure assimilation par adsorption du COT.

5.2.6 Effet du pH de la solution initiale

Le pH de la solution aqueuse joue un rôle critique dans l'assimilation par adsorption (Momčilović *et al.*, 2011); (Debnath *et al.*, 2017); (Emami & Azizian, 2014). L'étendue des charges électrostatiques véhiculées par les ions TOC ionisés de la solution de savon et les groupes fonctionnels sur la surface PCAP-20% sont principalement contrôlés par le pH du milieu (Ofomaja *et al.*, 2009). L'effet du pH de la solution sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption du COT d'une solution aqueuse de savon en utilisant une pomme de pin et de la poudre de pomme de pin traitée avec H_3PO_4 est illustré à la figure 5.12.

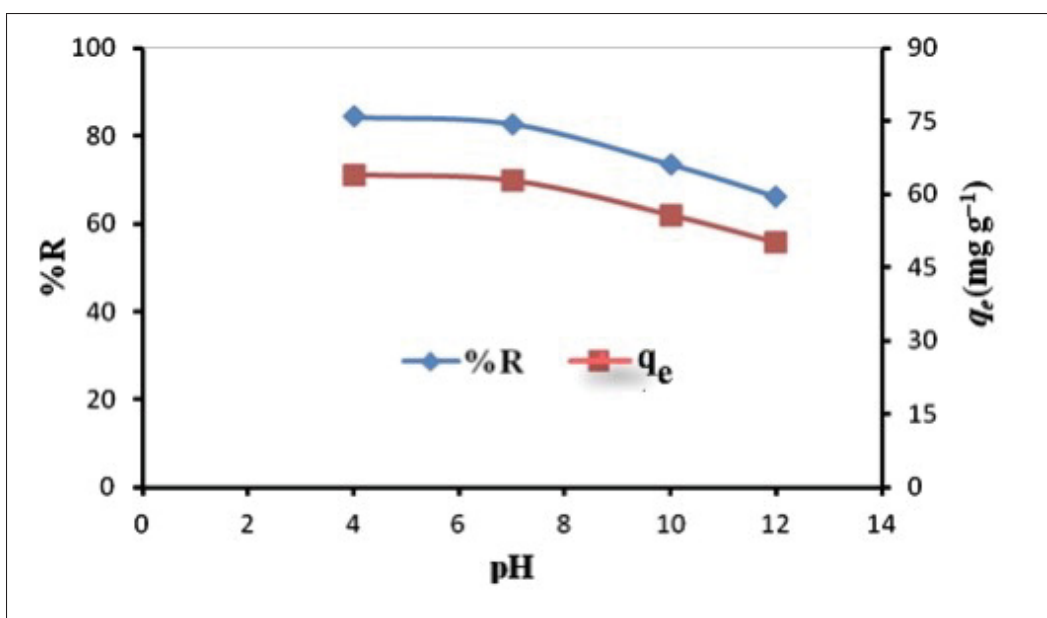


Figure 5.12 Effets de la solution pH sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT ($758\ mg\ L^{-1}$) de la solution aqueuse, concentration d'acide 20% en poids, temps d'irradiation 4 min, temps de saturation 24 heures et dosage biosorbant 1 gr.

La figure 5.12 montre la relation entre les quantités de COT adsorbées et la solution de pH initiale. Il est évident que l'augmentation de la solution de pH diminuera l'efficacité d'élimination. À la valeur 4 de la solution de pH, plus de COT est retiré de la solution qu'avec toute autre solution de pH initiale testée. Cela peut s'expliquer par la charge positive de la surface PCAP-

20% et par l'attraction électrostatique entre l'adsorbat négatif et la surface positive provoquant un pourcentage élevé d'élimination. Les échantillons traités au HCl avaient des capacités d'adsorption de COT plus élevées que les échantillons non traités. À mesure que la solution de pH augmente, les capacités de COT des échantillons augmentent jusqu'à une solution de pH de 7.0. Après une solution de pH initiale de 7.0, les capacités d'adsorption pour les échantillons de COT se sont révélées diminuer. Cela peut être attribué à un pH > 7.0, à une répulsion entre le COT anionique et la surface négative, ainsi qu'à une adsorption compétitive entre l'OH⁻ de la solution et l'anion du COT provoquant une faible efficacité d'élimination (Ofomaja *et al.*, 2009).

Ces résultats sont conformes avec la découverte rapportée par Emami et d'Azizian. De plus, et selon les résultats ci-dessus, il semble que l'acide phosphorique de 40%, le niveau de puissance micro-ondes de 700 W et le temps de rayonnement de 2 min avec un pH de 2 soient les conditions optimales requises.

5.2.7 Effet des dosages de biosorbants

L'étude de l'impact de PCAP à une dose de 20% démontre l'efficacité d'un adsorbant et la capacité d'un COT à être adsorbé avec un dosage minimum, permettant de déterminer la capacité d'un COT d'un point de vue économique (Dawood & Sen, 2012). Varier le dosage PCAP-20% pour un volume fixe (100 ml) de solution détergente Tide à concentration constante (6,45 g L⁻¹) a un effet, comme le montre la figure 5.13.

Il est observé à partir de la figure 5.13 que l'augmentation de la dose de PCAP a augmenté le pourcentage d'élimination du COT de la solution aqueuse, de 58,310% à 83,910%. D'autre part, la quantité de COT adsorbée par unité de masse de PCAP a également augmenté avec la dose de biosorbants de 44.200 à 63.600 mg g⁻¹ (Figure 5.13). En augmentant la dose de PCAP-20%, le nombre de sites de sorption pouvant être obtenus pour l'interaction sorbant-soluté est augmenté, ce qui entraîne une augmentation du pourcentage d'élimination du COT de la solution aqueuse (Ofomaja *et al.*, 2009); (Dawood & Sen, 2012).

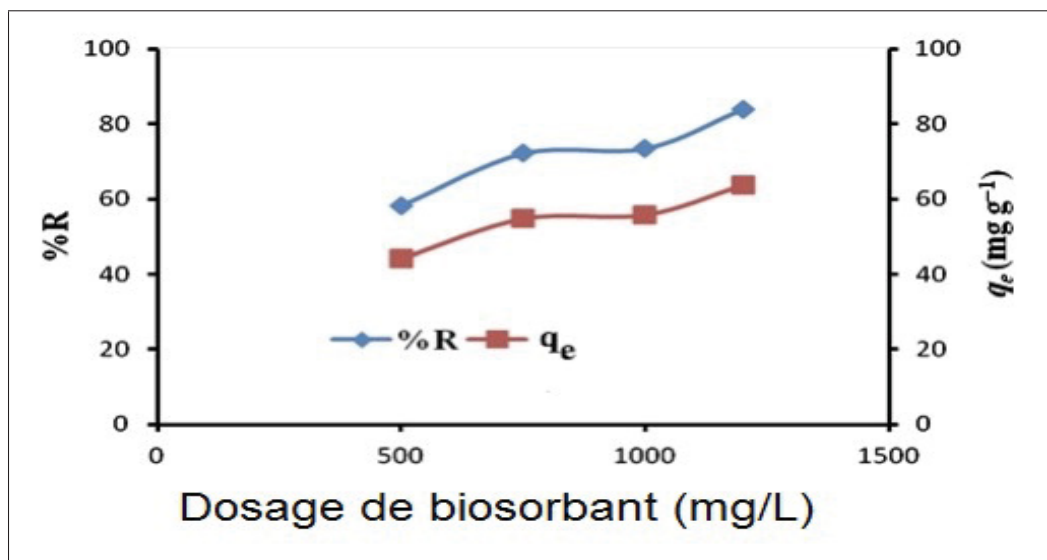


Figure 5.13 Effets du dosage du biosorbant sur l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption de PCAP-20% pour l'élimination du COT (758 mg L^{-1}) de la solution aqueuse, concentration en acide 20% en poids, temps d'irradiation 4 min, pH 10.

5.3 Cinétique d'adsorption du COT

Une étude de la cinétique d'adsorption est importante car elle fournit des informations sur la vitesse de réaction, ce qui est essentiel pour l'aspect pratique du processus et utile pour sélectionner les conditions de fonctionnement optimales pour le processus par lots à grande échelle (Zhang *et al.*, 2017); (Emami & Azizian, 2014).

Dans notre cas, deux modèles cinétiques différents, des modèles cinétiques pseudo-premier-ordre et pseudo-deuxième-ordre, à deux niveaux de concentration différents, ont été appliqués afin de déterminer lequel d'entre eux correspond le mieux aux données obtenues expérimentalement (Meroufel *et al.*, 2013); (Momčilović *et al.*, 2011); (Emami & Azizian, 2014).

5.3.1 Modèle de Pseudo-premier ordre

L'équation du taux de pseudo-premier ordre, qui dépend de la capacité d'adsorption, est l'une des équations les plus dynamiques (Meroufel *et al.*, 2013); (Ilomuanya *et al.*, 2017); (Zhan *et al.*, 2010); (Emami & Azizian, 2014)).

Pour différencier les équations cinétiques dépendant de la capacité d'adsorption de la concentration de la solution, l'équation du taux de premier ordre de Lagergren a été appelée pseudo-premier-ordre (Puchana-Rosero *et al.*, 2016). Ces dernières années, elle a été généralement utilisée pour expliquer l'adsorption de polluants provenant des eaux usées dans différents domaines (Qiu *et al.*, 2009).

La forme intégrée de ce modèle peut être donnée comme suit dans l'équation 5.1 :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2.303 \quad (5.1)$$

Avec :

$k_1(\text{min}^{-1})$ est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre et le temps est t .

Le taux initial d'adsorption, h ($\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), à $t = 0$ est défini à partir de l'équation 5.2 (Hameed & El-Khaiary, 2008) :

$$h = k_1 q_e^2 \quad (5.2)$$

Où :

Les valeurs k_1 et h ont été déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des tracés de $\log(q_e - q_t)$ par rapport à t , conformément à la Figure 5.14.

Les valeurs des paramètres et du coefficient de corrélation sont également présentées dans le tableau (5.2). Le coefficient de corrélation des données examinées s'est révélé élevé ($R^2 >$

0,93). Il a été observé que l'équilibre est atteint en 7 heures pour le COT. Cela montre que l'adsorption du COT sur PCAP-20% a suivi le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. Les constantes de vitesse globales pour l'adsorption ont été déterminées à partir des pentes des parcelles et répertoriées dans les tableaux (5.2 & 5.3). La constante de vitesse était plus élevée à des concentrations plus élevées.

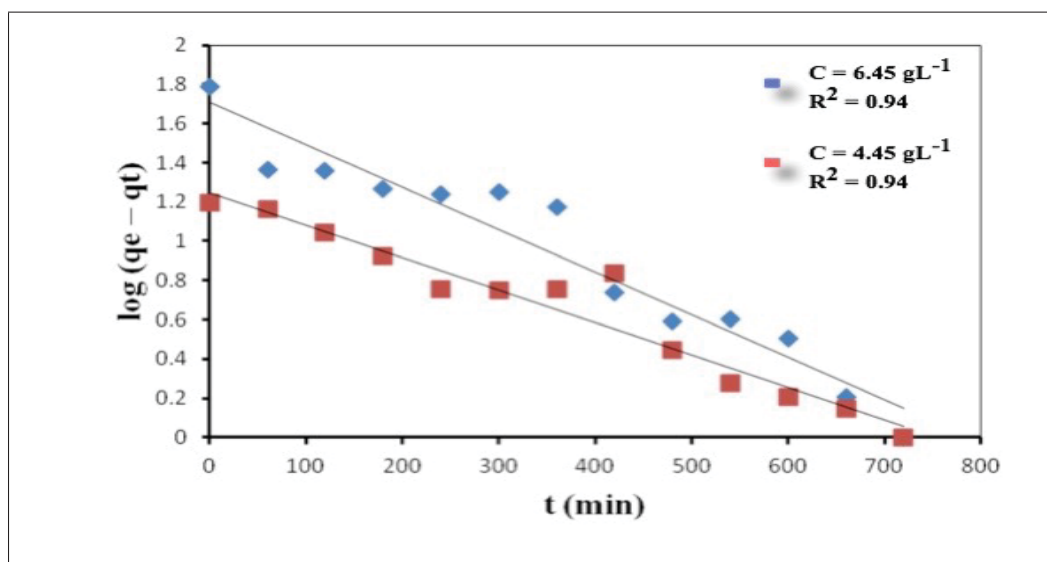


Figure 5.14 Diagramme de pseudo-premier ordre pour l'adsorbant de COT sur PCAP à différentes concentrations de savon Tide de 4,45 et 6,45 g L^{-1} .

Tableau 5.2 Constantes de vitesse du modèle de Pseudo-premier ordre pour PCAP-20%

R^2	h	K_1	q_e mg g^{-1}	Concentration COT mgL^{-1}	Concentration savon Tide gL^{-1}
0.936	13.25	0.005	51.48	616	6.45
0.926	1.26	0.004	17.76	381	4.45

5.3.2 Modèle de pseudo-second ordre

Qiu *et al.* (2009) ont illustré un processus cinétique d'adsorption d'ions métalliques divalents sur la tourbe (Qiu *et al.*, 2009), où la liaison chimique se faisait entre les ions métalliques divalents et les groupes fonctionnels polaires sur la tourbe. De plus, l'équation de taux de second ordre de Qiu *et al.* (2009) a été appelée équation de taux de pseudo-second ordre pour distinguer

les équations cinétiques basées sur la capacité d'adsorption de la concentration de la solution (Puchana-Rosero *et al.*, 2016). Cette équation a été efficacement appliquée à l'adsorption d'ions métalliques, de colorants, d'herbicides, d'huiles et de substances organiques à partir de solutions aqueuses (Qiu *et al.*, 2009).

L'équation 5.3 suivante est la forme intégrée de l'équation de taux de pseudo-second ordre :

$$t/q_t = 1/k_2q_e^2 + t/q_e \quad (5.3)$$

Où :

k_2 ($g\ mg^{-1}.min^{-1}$) est la constante de taux de pseudo-second ordre (Ofomaja *et al.*, 2009); (Meroufel *et al.*, 2013); (Ilomuanya *et al.*, 2017); (Zhan *et al.*, 2010); (Emami & Azizian, 2014).

Le taux d'adsorption initial, h ($mg\ g^{-1}.min^{-1}$), à $t = 0$ est défini comme suit dans l'équation 5.4 (Hameed & El-Khaiary, 2008) :

$$h = k_2q_e^2 \quad (5.4)$$

En appliquant un modèle cinétique de pseudo-premier ordre, la valeur de la constante de vitesse d'adsorption k_1 pour l'adsorption de COT sur PCAP a été déterminée à partir du tracé linéaire de $\log(q_e - q_t)$ contre t , comme le montre la figure 5.15.

Ces résultats indiquent que l'augmentation de la concentration en COT a augmenté les constantes du taux d'adsorption. Les données ont été ajustées avec un faible coefficient de corrélation, selon le Tableau 5.3, indiquant que le taux d'élimination du COT sur PCAP-20% ne suit pas l'équation du pseudo-second ordre. La valeur de la constante de taux d'adsorption k_1 pour l'adsorption du COT sur PCAP-20% a été dérivée du tracé linéaire de t/q_t contre t , comme le montre la Figure 5.15.

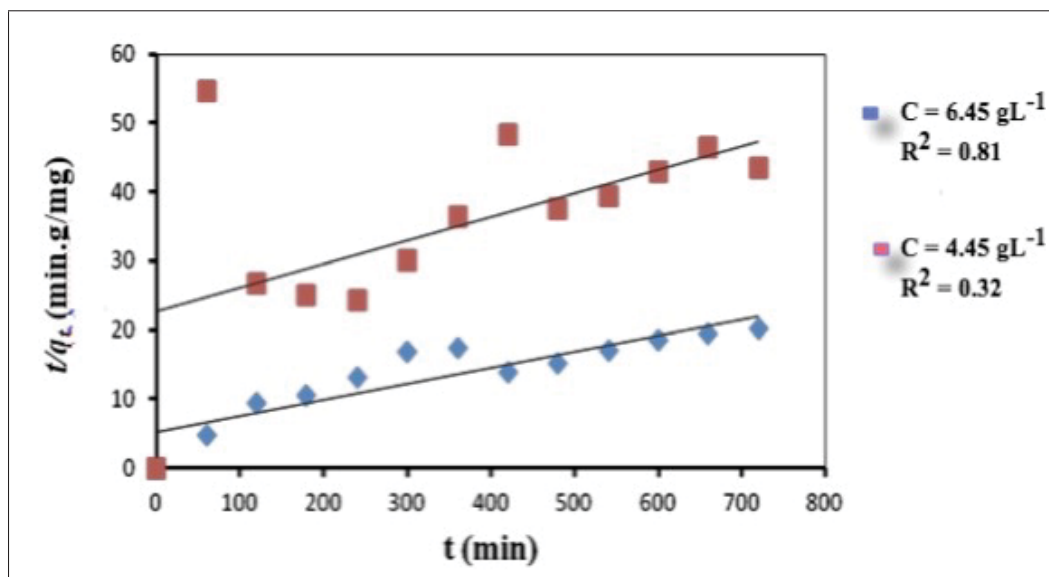


Figure 5.15 Diagramme de pseudo-second ordre pour l'adsorbat de COT sur PCAP à différentes concentrations de savon Tide 4,45 et 6,45 $g L^{-1}$.

Tableau 5.3 Constantes de vitesse du modèle de pseudo-second ordre pour PCAP-20%

R^2	h	K_2	q_e $mg g^{-1}$	Concentration TOC $mg L^{-1}$	Concentration savon Tide $g L^{-1}$
0.809	0.0045	$1.02 \cdot 10^{-4}$	43.29	616	6.45
0.320	0.0045	$5.13 \cdot 10^{-5}$	29.33	381	4.45

Un coefficient de corrélation a été ajouté pour correspondre au tableau de données 5.3, montrant que le taux d'élimination du COT sur PCAP-20% n'est pas conforme à l'équation de pseudo-second ordre. Par conséquent, le modèle de Lagergren pourrait être utilisé pour la prédiction de la cinétique d'adsorption du COT sur PCAP-20%.

5.4 Isothermes d'adsorption du COT

La relation entre les quantités d'espèces adsorbées et la concentration d'équilibre est identifiée comme isotherme d'adsorption. Les données expérimentales d'équilibre ont été analysées en appliquant les deux modèles les plus utilisés, y compris Langmuir et les isothermes de Freund-

lich (Emami & Azizian, 2014). Ces modèles ont été appliqués pour étudier une interaction des molécules d'adsorbat et de la surface d'adsorbant (Meroufel *et al.*, 2013).

5.4.1 Modèle isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir renferme plusieurs hypothèses, qui sont l'homogénéité de surface de caractère, et possède des sites d'adsorption identiques et équivalents sur le plan énergétique, et l'absence d'interactions entre les molécules adsorbées à la surface. De plus, la formation d'une monocouche se produit à la surface de l'adsorbant, indiquant qu'une seule molécule de COT pourrait être adsorbée sur un site d'adsorption et que les forces intermoléculaires diminuent avec la distance (Meroufel *et al.*, 2013); (Emami & Azizian, 2014).

L'équation de Langmuir peut être écrite comme dans l'équation 5.5 :

$$q_e = (q_{max}K_L C_e)/(1 + K_L C_e) \quad (5.5)$$

Où :

q_{max} (mg g^{-1}) et K_L (L mg^{-1}) sont connus sous le nom de constantes de Langmuir et font référence à la capacité de sorption maximale et à l'affinité de sorption, respectivement (Ofomaja *et al.*, 2009); (Meroufel *et al.*, 2013); (Ilomuanya *et al.*, 2017); (Zhan *et al.*, 2010); (Emami & Azizian, 2014).

Une isotherme d'adsorption linéaire de Langmuir est représentée dans la figure 5.16. Les valeurs de q_{max} et K_L d'expression linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir ont été calculées à partir des pentes et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de C_e/q_e contre C_e (Terechova *et al.*, 2014) dans la Figure 5.16 et le Tableau (5.5), selon l'équation 5.6 :

$$1/q_e = 1/q_m + (1/k_L q_m)(1/C_e) \quad (5.6)$$

La linéarité de l'isotherme à travers toutes les études de plage de concentration, avec un bon coefficient de corrélation linéaire ($R^2 = 0.9113$) selon le tableau (5.4), montre que l'équation de Langmuir est la mieux adaptée aux données expérimentales par rapport à l'autre équation isotherme. Cela confirme la couverture monocouche du COT sur les particules PCAP-20% ($q_m = 8.56 \text{ mg g}^{-1}$) ainsi que la distribution homogène des sites actifs sur l'adsorbant, étant donné que l'équation de Langmuir suppose l'homogénéité de la surface (Meroufel *et al.*, 2013).

Les principales caractéristiques de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées dans les expressions d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation (R_L , également appelée paramètre d'équilibre) (Debnath *et al.*, 2017), qui est déterminée par l'équation 5.7 :

$$R_L = 1/(1 + k_L 1/C_e) \quad (5.7)$$

La valeur de R_L indique que la forme des isothermes est soit défavorable ($R_L > 1$), soit linéaire ($R_L = 1$), soit favorable ($0 < R_L < 1$) soit irréversible ($R_L = 0$).

L'impact de la forme isotherme sur l'adsorption étant favorable ou défavorable a été considéré.

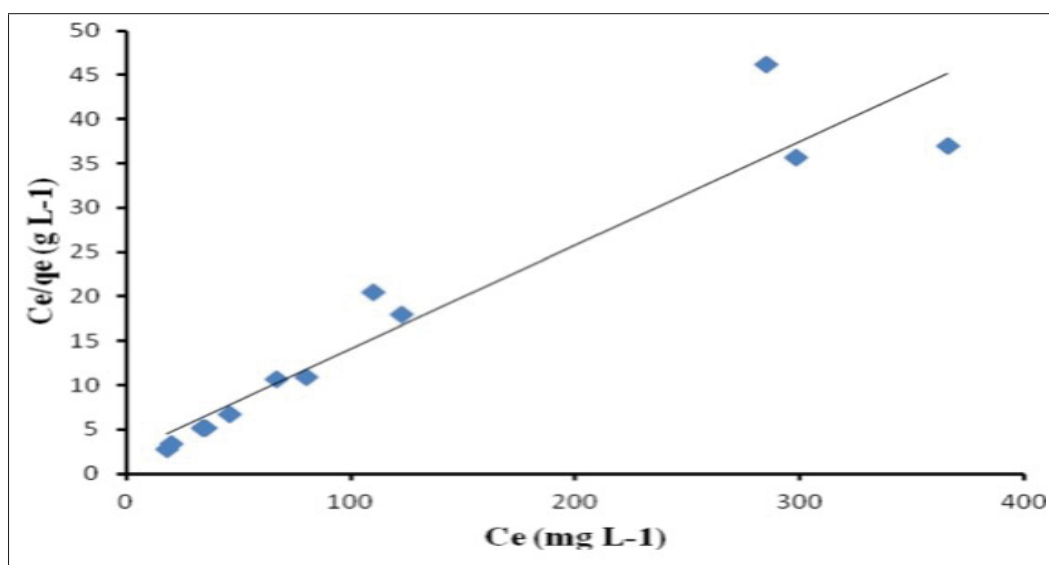


Figure 5.16 Isotherme d'adsorption linéaire de Langmuir.

Tableau 5.4 Isotherme d'adsorption de Langmuir et Freundlich

Langmuir			Freundlich		
q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R_2	n	K_f	R_2
8.560	0.049	0.91	4.190	2.180	0.35

Un procédé d'adsorption de type Langmuir permet de classer la forme isotherme classée par une mesure moins un facteur de séparation constant (R_L), donné via l'Eq. (5,7). Les valeurs de R_L calculées en tant que différentes concentrations initiales de COT sont présentées dans la figure (5.17). Il a été observé que la valeur de R_L dans l'intervalle (0 -1) confirme l'adoption favorable du processus TOC.

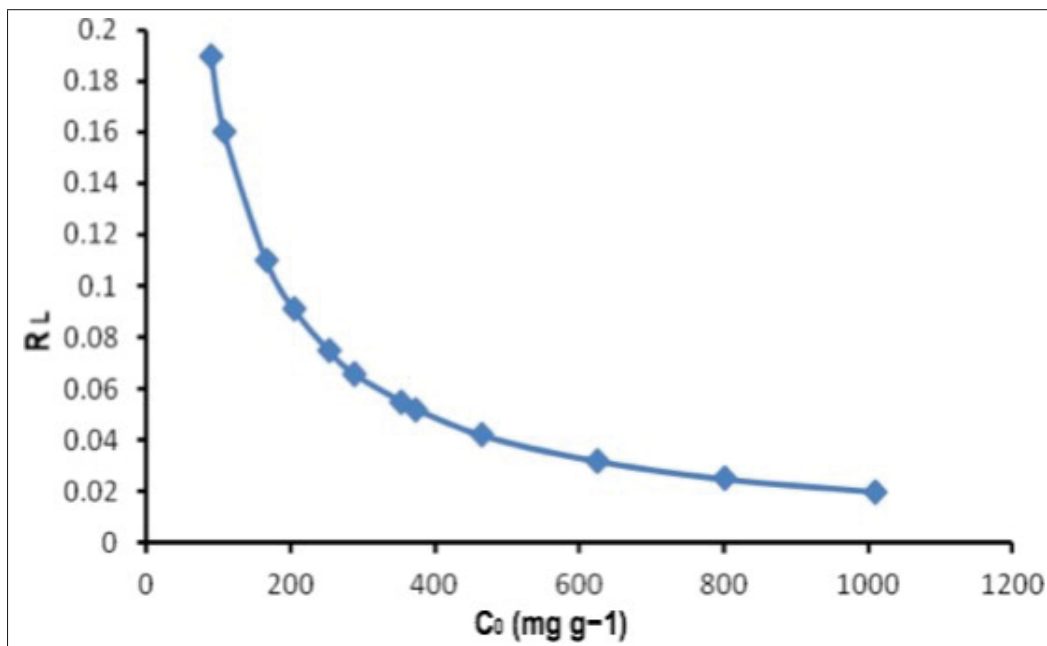


Figure 5.17 Tracé du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale de COT

De plus, des valeurs de R_L plus faibles à des concentrations initiales de COT plus élevées ont montré que l'adsorption était plus appropriée à des concentrations plus élevées. Le degré de favorabilité est principalement lié à l'irréversibilité du système, donnant une estimation qualitative des interactions ACPP-20 % - COT. Les degrés tendaient vers zéro (le cas irréversible

complètement idéal) plutôt que vers l'unité (qui caractérise un cas complètement réversible) (Meroufel *et al.*, 2013).

5.4.2 Modèle isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une équation expérimentale, utilisée pour les surfaces hétérogènes (Meroufel *et al.*, 2013); (Emami & Azizian, 2014). L'isotherme de Freundlich est donné comme suit :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5.8)$$

Où :

K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n}/\text{g}$) est la constante de Freundlich et n indique l'hétérogénéité de sorption (Ofomaja *et al.*, 2009); (Momčilović *et al.*, 2011); (Zhang *et al.*, 2017); (Emami & Azizian, 2014). L'équation 5.8 peut être réorganisée pour obtenir une forme linéaire en prenant les logarithmes de l'équation 5.9 :

$$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e \quad (5.9)$$

La pente et l'ordonnée correspondent à $(1/n)$ et k_f , respectivement. Il a été révélé que le tracé de $(\ln q_e)$ et $(\ln C_e)$ produit une figure en ligne droite 5.18. Les résultats sont indiqués dans le tableau (5.4). L'adsorption appropriée de ce modèle peut être décrite de telle sorte que si une valeur pour n est supérieure à l'unité, l'adsorption et le processus physique sont tous deux appropriés (Meroufel *et al.*, 2013). Dans la présente étude, la valeur de n ($n = 4.190$) est supérieure à 1, ce qui indique que le processus d'adsorption est approprié. Cependant, la valeur du coefficient de corrélation ($R^2 = 0.3498$) est bien inférieure à la valeur isotherme de Langmuir.

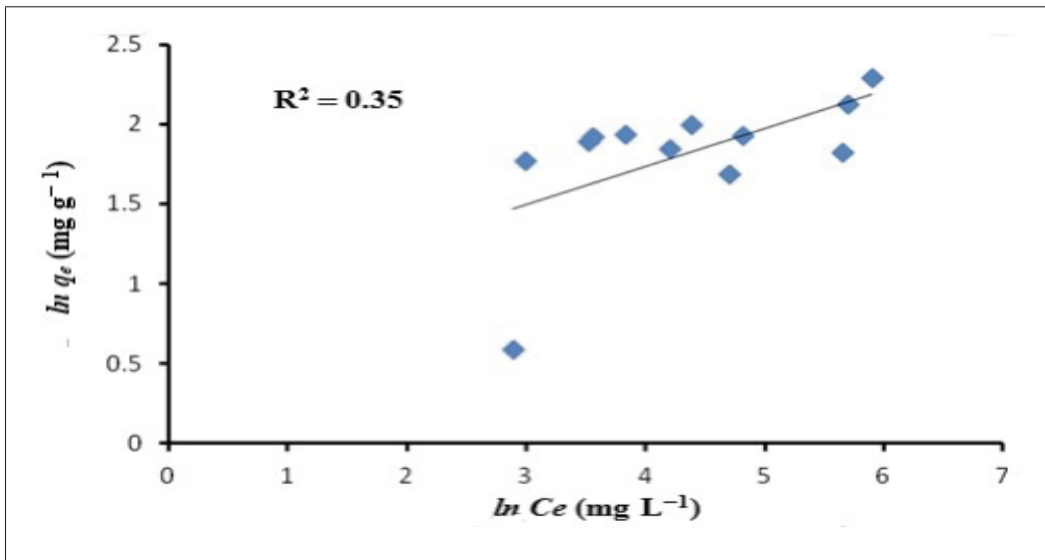


Figure 5.18 Isotherme d'adsorption linéaire de Freundlich

5.5 Etude thermodynamique

L'effet de la température sur l'adsorption thermodynamique du COT sur le PCAP-20% a été étudié de 12°C à 50°C, selon la Figure 5.19.

Les paramètres thermodynamiques, y compris le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG° ($K_J mol^{-1}$), l'enthalpie, ΔH° ($K_J mol^{-1}$) et l'entropie, ΔS° ($J mol^{-1} K^{-1}$), ont été déterminées au moyen des équations suivantes et représentées dans le tableau 5.5 :

$$K_c = q_e \setminus C_e \quad (5.10)$$

$$\Delta G = -RT(\ln K_c) \quad (5.11)$$

$$\ln K_c = (\Delta S)/R - (\Delta H)/RT \quad (5.12)$$

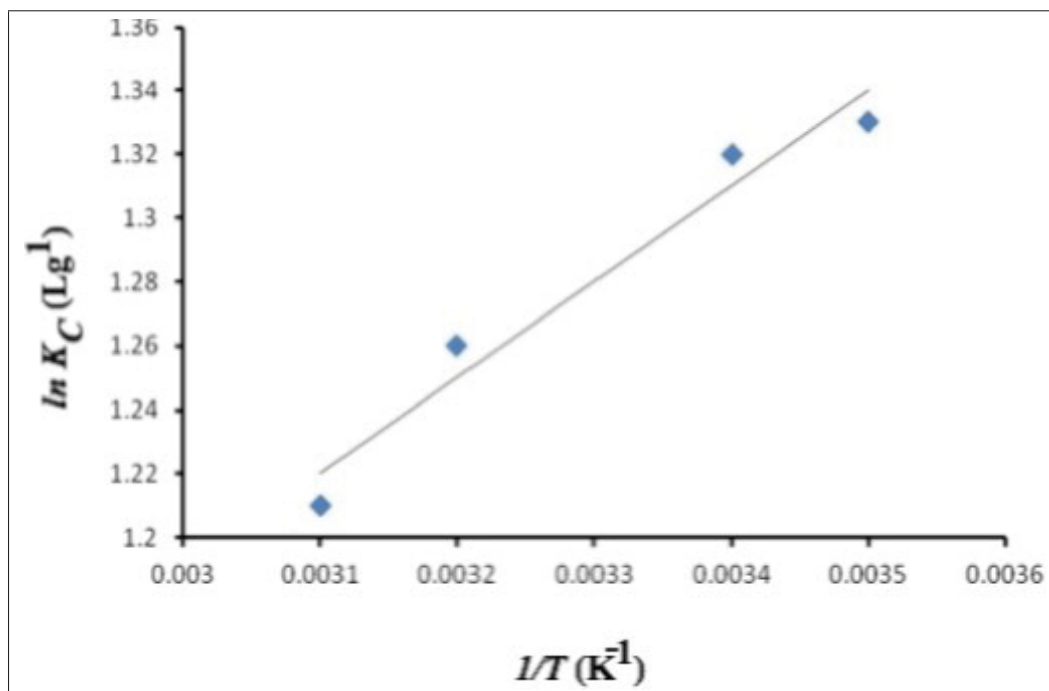


Figure 5.19 Un tracé de $\ln K_C$ contre $1/T$ pour l'adsorption du COT sur PCAP-20% pour 758 mgL^{-1} de concentration initiale (savon Tide 6.45 gL^{-1}) à dose constante d'adsorbants : 0.01 gmL^{-1} .

Où :

R = la constant de gaz, K_c = la constante d'équilibre, représente la capacité de l'adsorbant à retenir l'adsorbat et l'étendue du mouvement de l'adsorbat (COT) dans la solution (Ha-meed & El-Khaiary, 2008); (Babakhouya *et al.*, 2010); (Debnath *et al.*, 2017).

Le K_c est le rapport de la concentration finale ou d'équilibre du COT (q_e) attaché à l'adsorbant par rapport à l'équation de Van't Hoff en tant que concentration d'équilibre du COT dans la solution (C_e), Eq. 5.10. On lui a donné le tracé de $\ln K_c$ contre $1/T$ à l'équation 5.12 et la Figure 5.19. ΔH° et ΔS° ont été calculés à partir de ce tracé (tracés de Van't Hoff) (Meroufel *et al.*, 2013); (Babakhouya *et al.*, 2010); (Wanees *et al.*, 2013).

Les paramètres thermodynamiques obtenus sont donnés dans le tableau 5.5. K_c indique la capacité de PCAP-20% à retenir un soluté ainsi que l'étendue de son mouvement dans une phase de solution (Dawood & Sen, 2012). Comme le montre le tableau 5.5, ΔG° augmente

Tableau 5.5 Valeur de la thermodynamique de l'adsorption du COT par PCAP-20% à différentes températures et à différentes compositions de mélange

$-\Delta G^\circ$ (KJ mol^{-1})				ΔH° (KJ mol^{-1})	ΔS° (J $mol^{-1} K^{-1}$)
50°C	37°C	22°C	12°C		
3.280	3.240	3.210	3.190	-2.500	2.410

légèrement avec la température augmentant de 12 à 50°C. Les valeurs négatives de ΔG° à différentes températures indiquent la faisabilité du processus et la nature spontanée de l'adsorption (Moawed & El-Shahat, 2016); (Wanees *et al.*, 2013).

Le changement d'enthalpie d'adsorption pour la physisorption se situe entre -20 et 40 kJ mol^{-1} , mais la chimisorption se situe entre -400 et -80 kJ mol^{-1} (Meroufel *et al.*, 2013).

Le ΔH° négatif (-2.500 kJ mol^{-1}) révèle que l'adsorption est de nature exothermique et physique (Meroufel *et al.*, 2013); (Babakhouya *et al.*, 2010). De plus, un ΔS° légèrement positif du processus d'adsorption de COT indique une augmentation irrégulière du caractère aléatoire de la solution d'interface PCAP-20% pendant l'adsorption.

CHAPITRE 6

DISCUSSION

L'eau de lessive contient de nombreux composés chimiques organiques et groupes de composés différents, tels que des détergents. Dans la présente étude, nous examinons la possibilité de traiter l'eau de lessive à l'aide de pommes de pin. Le charbon actif obtenu à partir de pommes de pin devient un nouveau matériau de rechange pour l'élimination du COT.

6.1 Évaluation et efficacité du PPN par différentes méthodes d'élimination du COT

L'élimination du carbone organique total (COT) à l'aide d'échantillons de pommes de pin naturelles (PPNe) a été testée avec différents paramètres et composés chimiques, comme décrit au chapitre 4, y compris le traitement par différents acides et bases tels que l'acide nitrique (HNO_3) et l'hydroxyde de sodium (NaOH). Par conséquent, le COT a augmenté à chaque étape, comme indiqué au chapitre 4, par rapport à l'échantillon d'eau synthétique utilisé à chaque étape. De plus, les échantillons de PPN ont été testés à haute température, à partir de 250°C jusqu'à 550°C , et il a été constaté que le matériau d'adsorption a un faible impact sur l'élimination du COT. Ce résultat a été comparé à l'échantillon standard. Dans cette évaluation, il a été constaté que la pomme de pin contient du carbone naturel, tel que le bois, comme le confirment les résultats de tous les traitements. Cependant, ce résultat a été pris en compte et nous nous y sommes fiés. Par la suite, les échantillons de PPN ont été modifiés en utilisant de l'acide phosphorique (H_3PO_4) et une irradiation aux micro-ondes, pour obtenir de la poudre de charbon actif de pommes de pin (PCAP).

6.2 Efficacité d'élimination du COT par PCAP par modification du PPN

Les concentrations initiales d'acide phosphorique (10–60% en poids) ont été étudiées à l'aide de deux types de traitement thermiques ; de traitement au micro-ondes et de traitement au chauffage électrique (CE). Les résultats expérimentaux ont montré que tous les PCAP, qui

utilisaient l'irradiation aux micro-ondes avec de l'acide phosphorique, avaient une efficacité d'élimination améliorée élevée du COT par rapport au PPN et PPN-CE.

La pomme de pin naturelle a été broyée en poudre pour vérifier les matériaux d'adsorption par DRX, IRTF, MEB et EDS, la surface et l'analyse des pores. La concentration de COT adsorbé sur PCAP est directement liée au pourcentage de chargement de H_3PO_4 adsorbé sur PPN.

La concentration optimale d'acide de PCAP par H_3PO_4 s'est produite à 20% en poids (PCAP-20%), une valeur qui a été précédemment utilisée dans la caractérisation, puis utilisée plus tard dans les études cinétiques et de modélisation de PCAP-20%. Le PCAP-20% présentait l'efficacité d'élimination ($\%R$) et la capacité d'adsorption (q_e) les plus élevées du COT, entre autres échantillons modificateurs.

Ceci peut être attribué à deux raisons : l'irradiation aux micro-ondes est un facteur critique qui peut affecter la capacité d'adsorption et l'efficacité d'élimination (Cheng *et al.*, 2016); (Emami & Azizian, 2014).

Les méthodes de chauffage du PPN par micro-ondes avec de l'acide phosphorique conduisent à une adsorption croissante du COT, qui recouvre la surface de la pomme de pin avec la (PCAP), permettant ainsi une augmentation de la capacité d'adsorption d'une pomme de pin. Alors que l'application de chaleur électrique provoque des dommages au carbone et aux structures poreuses, également en raison d'un chauffage externe qui ne fournit pas une température homogène pour différentes formes et tailles de PPN. Par conséquent, le PPN-C.E n'a montré aucune suppression du COT. L'irradiation par micro-ondes a été mise en œuvre avec succès dans la production et la modification du charbon actif. Il peut être normal de conclure que, en raison de la vitesse de chauffage élevée et du contact direct de l'énergie avec la couche de carbone, une porosité du charbon actif s'est produite efficacement (Dehdashti *et al.*, 2011a); (Emami & Azizian, 2014).

Le schéma d'adsorption décrit peut expliquer pourquoi les meilleures performances ont eu lieu avec une concentration d'acide égale à 20% en poids. Sur la base du tableau (4.7), l'efficacité

d'élimination (%R) et la capacité d'adsorption (q_e , mg g^{-1}) de la PCAP sont les plus élevées pour PCAP-20%, soit près de 73.480% et 55.700 mg g^{-1} , respectivement, supérieurs à ceux de PPN et PCAP-CE (Emami & Azizian, 2014).

6.3 Comparaison de la PCAP avec d'autres bio-adsorbants

Différents types d'adsorbants naturels et modifiés ont été utilisés pour éliminer le COT de l'eau. L'adsorption du COT sur une variété d'adsorbants a été largement mentionnée dans la littérature. Le tableau 6.1 présente une comparaison de l'efficacité d'élimination du COT avec divers adsorbants d'adsorbants naturels, modifiés et synthétiques. L'efficacité d'élimination du COT dépend des types de COT et des conditions d'adsorption.

Tableau 6.1 Comparaison de l'efficacité d'élimination du COT avec divers bio-adsorbants

Adsorbant	Efficacité d'élimination (%R)	Références
PCAP-20%	87.71	Cette étude
D-glucose	44–58%	(Huong <i>et al.</i> , 2016)
1.2 mm dia.	21	(Hatt <i>et al.</i> , 2013)
Calgon F820, 1 mm dia	50	(Hatt <i>et al.</i> , 2013)
CAG 0.3 mm	81-87.5	(Hatt <i>et al.</i> , 2013)
CAG de 0.3-2.38 mm	99	(Mohammed <i>et al.</i> , 2011)
CAP	Plus de 60	(Hatt <i>et al.</i> , 2013)

D'après le tableau 6.1, l'efficacité d'élimination la plus élevée du charbon actif granulaire (0,3-2,38 mm de diamètre) est due à la surface spécifique la plus élevée (1000 mg mg^{-1}) (Hatt *et al.*, 2013); (Santhi *et al.*, 2014). La capacité d'adsorption de PCAP-20% est comparable à celle d'autres adsorbants (Hatt *et al.*, 2013); (Santhi *et al.*, 2014); (Huong *et al.*, 2016).

L'efficacité d'élimination maximale du COT (%R) obtenue avec PCAP-20% est de 87,71%, ce qui convient pour que PCAP-20% soit un adsorbant, avec l'avantage d'une manipulation facile et de la rentabilité. La pomme de pin naturelle modifiée avec $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{MO}$ s'avère être une alternative intéressante pour l'adsorption du COT.

6.4 Concept d'un système de traitement de l'eau de lessive utilisant PCAP

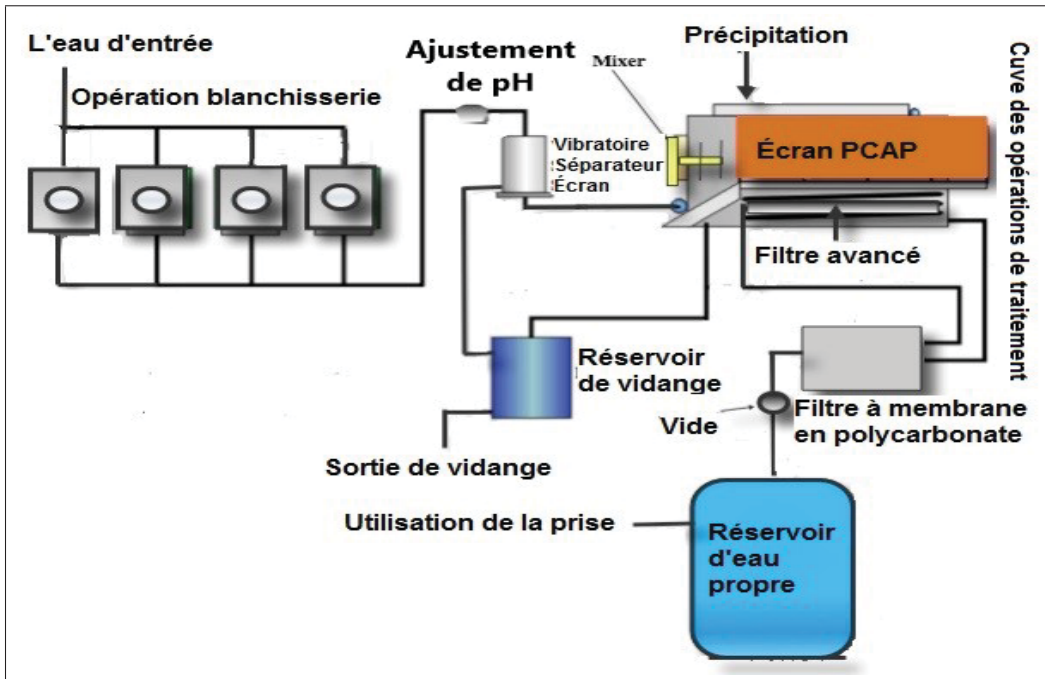


Figure 6.1 Diagramme de gestion initiale du système de traitement de l'eau de lessive à l'aide de PCAP

Habituellement, lors du nettoyage du linge, de l'eau polluée est rejetée dans les égouts municipaux, alors que l'eau du linge devrait en fait se décharger dans le système de traitement (Engel *et al.*, 1993); (Šostar-Turk *et al.*, 2005). L'application pratique de l'idée de gestion initiale pour traiter l'eau de lessive avec la PCAP comme matériau d'adsorption implique plusieurs étapes, comme le montre la figure 6.1. L'élimination des huiles et les graisses est obtenue par criblage, y compris la sédimentation des solides par conditionnement chimique; puis les métaux solubilisés sont précipités par ajustement du pH; et enfin le COT peut être éliminé avec adsorption de poudre de charbon actif de pommes de pin (PCAP). Le résidu des pommes de pin utilisées peut être éliminé par l'échange de l'écran PCAP après expiration et s'il y a quelques petites particules de pomme de pin qui sont passées et qui peuvent rester dans le filtre avancé. Ces étapes obtiennent fréquemment de bons résultats pour l'eau de lessive. Alors que l'efficacité d'élimination (%R) du charbon de pomme de pin était de 87.71%, il a été observé que l'équilibre

est atteint en 7 heures pour le COT. La méthode utile typique pour traiter l'eau du linge et la recycler en utilisant la PCAP est la suivante :

- **Étape 1** : Opération de lessive et réseau de lessive ;
- **Étape 2** : Réglage du pH à l'aide du contrôleur de pH et d'acide ;
- **Étape 3** : L'écran de l'agitateur utilisé comme vibreur et séparateur ;
- **Étape 4** : Le réservoir des opérations de traitement comprend plusieurs étapes de traitements physico-chimiques tels que le réservoir de précipitation / coagulation, le mélangeur et l'écran PCAP avec filtre avancé ;
- **Étape 5** : Filtre en cellulose ou filtre à membrane en polycarbonate (FMP), y compris l'aspirateur, pour contrôler le débit ;
- **Étape 6** : Réservoir d'eau et réservoir de drainage propres.

Ces opérations peuvent être effectuées par des ingénieurs chimistes avec davantage d'étapes et de criblage afin d'obtenir une conception appropriée.

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Conclusion

La présente enquête a montré que la «pomme de pin», qui est le produit d'un arbre largement planté de la région du Mont Royal à Montréal, au Québec, peut être utilisée efficacement comme matière première pour la préparation de charbon actif par activation chimique. Les résultats présentés démontrent que le chauffage par micro-ondes est une méthode efficace, facile et rentable pour la production de charbon actif ayant une capacité d'adsorption et une efficacité d'élimination élevées. Le charbon actif le plus efficace a été obtenu avec : concentration d'acide phosphorique (H_3PO_4) de 20%, pH initial de 4 de la solution, temps de trempage de 12 heures, basse température de 12°C et temps de rayonnement de 4 min. La théorie de Freundlich décrit bien les résultats obtenus de cette étude; cependant, l'équation de Langmuir représentait la meilleure adéquation des données expérimentales.

Comme indiqué par les données cinétiques, le processus d'adsorption suit l'équation du premier ordre. Des études thermodynamiques ont indiqué que l'adsorption du COT sur PCAP-20% était stable sur une large plage de températures; elle était également exothermique et s'est produite spontanément dans la nature. Le charbon actif préparé est un adsorbant efficace et à faible coût pour l'élimination du COT des milieux aqueux de lessive. La réutilisation de la PCAP dépensée et la récupération du COT adsorbé, et les caractérisations peuvent également constituer un domaine additionnel de recherche.

Recommandations

Dans cette étude, plusieurs points de recherche supplémentaires pourraient être proposés comme suit :

- L'eau de lessive renferme de nombreux nouveaux détergents différents chaque année, de sorte que les caractéristiques de l'eau de lessive doivent être analysées mensuellement ou annuellement pour confirmer tout nouveau composé chimique trouvé dans l'eau de lessive ;
- La PCAP mélangée à différents matériaux de charbon actif pourrait être plus utile pour l'élimination des contaminants ;
- Des méthodes analytiques peuvent être utilisées pour plus d'investigations, telles que le spectrophotomètre UV / visible et le potentiomètre Zeta ;
- Des matériaux tensioactifs, comme le (bromure d'hexadécyltriméthylammonium) peuvent utiliser le PPN avec la même méthode ;
- Nous devons valider les résultats avec de l'eau de lavage réelle dans les conditions réelles ;
- Il est possible de mélanger la poudre de charbon actif de pomme de pin (PCAP) et les zéolithes, ou tout autre matériau d'adsorption, pour obtenir un mélange optimal basé sur ses propriétés adsorbantes pour éliminer les polluants dans l'eau de lessive, principalement le COT, ainsi que pour éliminer les métaux, les ions ou d'autres types de polluants de l'eau présents dans la partie hydrophile de la chaîne carbonée.

Enfin, la surface considérable ou les capacités d'adsorption élevées obtenues à partir de la pomme de pin encouragent à l'utiliser avec les eaux usées municipales ou les eaux industrielles, sachant que cela nécessite une analyse expérimentale pour être sûr de suivre les mêmes étapes méthodologiques que l'eau de lessive avant d'investiguer et de tester l'utilisation de la PCAP.

BIBLIOGRAPHIE

- Abdel-Ghani, N., Hefny, M. & El-Chaghaby, G. (2008). Removal of metal ions from synthetic wastewater by adsorption onto Eucalyptus camaldulensis tree leaves. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 53(3), 1585–1587.
- Al-Hamaiedeh, H. & Bino, M. (2010). Effect of treated grey water reuse in irrigation on soil and plants. *Desalination*, 256(1-3), 115–119.
- Allen, L., Christian-Smith, J., Palaniappan, M. et al. (2010). Overview of greywater reuse : the potential of greywater systems to aid sustainable water management. *Pacific Institute*, 654, 19–21.
- Altundoğan, H. S., Topdemir, A., Çakmak, M. & Bahar, N. (2016). Hardness removal from waters by using citric acid modified pine cone. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 219–225.
- Argun, M., Dursun, S., Gur, K., Ozdemir, C., Karatas, M. & Dogan, S. (2005). Nickel adsorption on the modified pine tree materials. *Environmental technology*, 26(5), 479–488.
- Ayandiran, T., Fawole, O., Adewoye, S., Ogundiran, M. et al. (2009). Bioconcentration of metals in the body muscle and gut of Clarias gariepinus exposed to sublethal concentrations of soap and detergent effluent. *Journal of Cell and Animal Biology*, 3(8), 113–118.
- Ayrlimis, N., Buyuksari, U., Avci, E. & Koc, E. (2009). Utilization of pine (Pinus pinea L.) cone in manufacture of wood based composite. *Forest Ecology and Management*, 259(1), 65–70.
- Babakhouya, N., Boughrara, S., Abad, F. et al. (2010). Kinetics and thermodynamics of Cd (II) ions sorption on mixed sorbents prepared from olive stone and date pit from aqueous solution. *American Journal of Environmental Sciences*, 6(5), 470–476.
- Bello, A., Manyala, N., Barzegar, F., Khaleed, A. A., Momodu, D. Y. & Dangbegnon, J. K. (2016). Renewable pine cone biomass derived carbon materials for supercapacitor application. *Rsc Advances*, 6(3), 1800–1809.
- Blaszczak, R. (1999). Choosing an adsorption system for VOC : Carbon, Zeolite, or Polymers. In *EPA-456/F-99-004*.
- Boyles, W. (1997). Chemical Oxygen Demand. *Technical information series, Booklet*,(9), 24.
- Brady, N. C., Weil, R. R. & Weil, R. R. (2008). *The nature and properties of soils*. Prentice Hall Upper Saddle River, NJ.

- Brady, N. C., Weil, R. R. & Brady, N. C. (2010). *Elements of the nature and properties of soils*.
- Braga, J. & Varesche, M. (2011). Commercial laundry water characterization for anaerobic treatment in fluidized bed reactor. *X Oficina e Seminario Latino Americano de Digestão Anaeróbia (DAAL), Ouro Preto*.
- Braga, J. K. & Varesche, M. B. A. (2014). Commercial laundry water characterisation. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2014.
- Buckman, H. O. & Brady, N. C. (1960). The nature and properties of soils. *Soil Science*, 90(3), 212.
- Calvete, T., Lima, E. C., Cardoso, N. F., Dias, S. L. & Ribeiro, E. S. (2010). Removal of brilliant green dye from aqueous solutions using home made activated carbons. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 38(5-6), 521–532.
- Cheng, S., Wu, J., Xia, H., Peng, J., Wang, S. & Zhang, L. (2016). Microwave-assisted regeneration of spent activated carbon from paracetamol wastewater plant using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*, 57(40), 18981–18991.
- Chiou, M.-S. & Li, H.-Y. (2002). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *Journal of hazardous materials*, 93(2), 233–248.
- Christmann, K. (2012). Thermodynamics and kinetics of adsorption. *IMPRS-Lecture Series*.
- Christova-Boal, D., Eden, R. E. & McFarlane, S. (1996). An investigation into greywater reuse for urban residential properties. *Desalination*, 106(1-3), 391–397.
- Das, N., Vimala, R. & Karthika, P. (2008). Biosorption of heavy metals—an overview.
- Dawood, S. & Sen, T. K. (2012). Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent : equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water research*, 46(6), 1933–1946.
- Dawood, S., Sen, T. K. & Phan, C. (2014). Synthesis and characterisation of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of congo red dye from aqueous solution by adsorption. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(1), 1818.
- Dawson, C., Vincent, J. F. & Rocca, A.-M. (1997). How pine cones open. *Nature*, 390(6661), 668–668.
- Debnath, S., Ballav, N., Maity, A. & Pillay, K. (2017). Competitive adsorption of ternary dye mixture using pine cone powder modified with β -cyclodextrin. *Journal of Molecular*

Liquids, 225, 679–688.

- Dehdashti, A., Khavanin, A., Rezaee, A., Assilian, H. & Motalebi, M. (2011a). Application of microwave irradiation for the treatment of adsorbed volatile organic compounds on granular activated carbon.
- Dehdashti, A., Khavanin, A., Rezaee, A. & ASSILIAN, H. (2011b). Regeneration of granular activated carbon saturated with gaseous toluene by microwave irradiation. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 35(1), 49–58.
- DEMİRRAK, A., KESKİN, F., ŞAHİN, Y. & KALEMCİ, V. (2015). Removal of ammonium from water by pine cone powder as biosorbent. *Mugla Journal of Science and Technology*, 1(1), 5–12.
- Dormeshkin, O. (2019). Interactions between components of complex fertilizers. Chemical and physico-chemical interactions at the stages of mixing, granulating and drying during their production. LAP LAMBERT Academic Publishing.
- Duman, G., Onal, Y., Okutucu, C., Onenc, S. & Yanik, J. (2009). Production of activated carbon from pine cone and evaluation of its physical, chemical, and adsorption properties. *Energy & fuels*, 23(4), 2197–2204.
- El-Sayed, G. O., Yehia, M. M. & Asaad, A. A. (2014). Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources and Industry*, 7, 66–75.
- Emami, Z. & Azizian, S. (2014). Preparation of activated carbon from date sphate using microwave irradiation and investigation of its capability for removal of dye pollutant from aqueous media. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 108, 176–184.
- Engel, R. B., Gallo, J. B., Bladen, D. H., Engel Jr, R. B. & Schneider, K. R. (1993). Laundry waste water treatment and wash process. Google Patents. US Patent 5,241,720.
- Eriksson, E. (2002). *Potential and problems related to reuse of water in households*. (Ph.D. thesis, Environment & Resources DTU. Technical University of Denmark).
- Eriksson, E., Auffarth, K., Eilersen, A. M., Henze, M. & Ledin, A. (2003). Household chemicals and personal care products as sources for xenobiotic organic compounds in grey wastewater. *Water Sa*, 29(2), 135–146.
- Florescu, D., Iordache, A. M., Costinel, D., Horj, E., Ionete, R. E. & Culea, M. (2013). Validation procedure for assessing the total organic carbon in water samples. *Rom. Journ. Phys.*, 58(1-2), 211–219.

- Foo, K. Y. & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2–10.
- Gong, G., Liu, D. & Huang, Y. (2010). Microwave-assisted organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of rice straw. *Biosystems engineering*, 107(2), 67–73.
- Gupta, V. K., Carrott, P., Ribeiro Carrott, M. & Suhas. (2009). Low-cost adsorbents : growing approach to wastewater treatment—a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, 39(10), 783–842.
- Hameed, B. & El-Khaiary, M. (2008). Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre : equilibrium isotherms and kinetic studies. *Journal of hazardous materials*, 154(1-3), 237–244.
- Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z. & Tang, M. (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 145(3), 496–504.
- Hatt, J., Germain, E. & Judd, S. (2013). Granular activated carbon for removal of organic matter and turbidity from secondary wastewater. *Water science and technology*, 67(4), 846–853.
- Huong, P.-T., Lee, B.-K., Kim, J., Lee, C.-H. & Chong, M. N. (2016). Acid activation pine cone waste at differences temperature and selective removal of Pb²⁺ ions in water. *Process Safety and Environmental Protection*, 100, 80–90.
- Huston, R. J., Marquez, R. R. & Waite, K. H. Total Organic Carbon (TOC) Guidance Manual. *Water Supply Division Texas Commission on Environmental*.
- Iloмуanya, M. O., Nashiru, B., Ifudu, N. D. & Igwilo, C. I. (2017). Effect of pore size and morphology of activated charcoal prepared from midribs of *Elaeis guineensis* on adsorption of poisons using metronidazole and *Escherichia coli* O157 : H7 as a case study. *Journal of microscopy and ultrastructure*, 5(1), 32–38.
- Izzati, T., Suprihatiningsih, W., Kristovorov, M. & Andrian, A. G. (2016). An Initial Study Of Laundry Industrial Effects To The Water Pollution In East Jakarta. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 10(9), 35–37.
- Jameel, A. T., Muyubi, S. A., Karim, M. I. A., Alam, M. Z. et al. (2011). Removal of oil and grease as emerging pollutants of concern (EPC) in wastewater stream. *IIUM Engineering Journal*, 12(4).

- Karthikeyan, K., Amaresh, S., Lee, S. N., Sun, X., Aravindan, V., Lee, Y.-G. & Lee, Y. S. (2014). Construction of high-energy-density supercapacitors from pine-cone-derived high-surface-area carbons. *ChemSusChem*, 7(5), 1435–1442.
- Kaur, K., Mor, S. & Ravindra, K. (2016). Removal of chemical oxygen demand from landfill leachate using cow-dung ash as a low-cost adsorbent. *Journal of colloid and interface science*, 469, 338–343.
- Kim, K.-J. & Ahn, H.-G. (2012). The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, 152, 78–83.
- Kruk, M. & Jaroniec, M. (2001). Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials. *Chemistry of materials*, 13(10), 3169–3183.
- Kumar, A. & Jena, H. M. (2016). Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. *Results in Physics*, 6, 651–658.
- Kumar, K., Kothari, R., Saxena, R., Kaushik, N. & Bohra, J. (1998). Effect of soaking time at maximum heat treatment temperature on the pore structure of chars derived from viscose rayon cloth.
- Larson, M. M. & Schubert, G. H. (1970). *Cone crops of ponderosa pine in central Arizona, including the influence of Abert squirrels*. Rocky Mountain Forest and Range Experiment Station.
- Lebron, I., McGiffen Jr, M. E. & Suarez, D. L. (2012). The effect of total carbon on microscopic soil properties and implications for crop production. *Journal of Arid Land*, 4(3), 251–259.
- Lee, H.-B. & Peart, T. E. (2002). Organic contaminants in Canadian municipal sewage sludge. Part I. Toxic or endocrine-disrupting phenolic compounds. *Water Quality Research Journal*, 37(4), 681–696.
- Li, K., Tian, S., Jiang, J., Wang, J., Chen, X. & Yan, F. (2016). Pine cone shell-based activated carbon used for CO₂ adsorption. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(14), 5223–5234.
- Lim, A. P. & Aris, A. Z. (2014). A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 13(2), 163–181.
- Mabaso, N., Naidoo, E., Ofomaja, A. et al. (2018). Synthesis, structural and morphological studies of Pine Cone powder by fenton oxidation and grafting with acrylic acid using

ammonium ceric nitrate as initiator. *Nat Prod Ind J*, 14(1), 116.

Matsuo, T. & Nishi, T. (2000). Activated carbon filter treatment of laundry waste water in nuclear power plants and filter recovery by heating in vacuum. *Carbon*, 38(5), 709–714.

Meroufel, B., Benali, O., Benyahia, M., Benmoussa, Y. & Zenasni, M. (2013). Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin : Characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *J. Mater. Environ. Sci*, 4(3), 482–491.

Micales, J., Han, J., Davis, J. & Young, R. (1994). Chemical composition and fungitoxic activities of pine cone extractives. In *Mycotoxins, Wood Decay, Plant Stress, Biocorrosion, and General Biodeterioration* (pp. 317–332). Springer.

Michaelson, S. M. (1983). Biological effects and health hazards of RF and MW energy : fundamentals and overall phenomenology. In *Biological effects and dosimetry of nonionizing radiation* (pp. 337–357). Springer.

Misra, R. K. & Sivongxay, A. (2009). Reuse of laundry greywater as affected by its interaction with saturated soil. *Journal of hydrology*, 366(1-4), 55–61.

Moawed, E. & El-Shahat, M. (2016). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the removal of triphenyl methane dyes from wastewater using iodopolyurethane powder. *Journal of Taibah University for Science*, 10(1), 46–55.

Mohammed, T., Vigneswaran, S. & Kandasamy, J. (2011). Biofiltration as pre-treatment to water harvesting and recycling. *Water Science and Technology*, 63(10), 2097–2105.

Momčilović, M., Purenović, M., Bojić, A., Zarubica, A. & Randelović, M. (2011). Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *Desalination*, 276(1-3), 53–59.

Momčilović, M. Z., Onjia, A. E., Purenović, M. M., Zarubica, A. R. & Randelović, M. S. (2012). Removal of cationic dye from water by activated pine cones. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 77(6), 761–774.

Moriyama, K., Mori, T., Arayashiki, H., Saitot, H. & Chino, M. (1988). The amount of heavy metals derived from domestic wastewater. In *Water Pollution Research and Control Brighton* (pp. 1913–1916). Elsevier.

Noble, R. D., Noble, R. D. & Terry, P. A. (2004). *Principles of chemical separations with environmental applications*. Cambridge University Press.

- Nunell, G. V., Fernandez, M. E., Bonelli, P. R. & Cukierman, A. L. (2015). Nitrate uptake improvement by modified activated carbons developed from two species of pine cones. *Journal of colloid and Interface Science*, 440, 102–108.
- Ofomaja, A. & Naidoo, E. (2011). Biosorption of copper from aqueous solution by chemically activated pine cone : a kinetic study. *Chemical Engineering Journal*, 175, 260–270.
- Ofomaja, A., Naidoo, E. & Modise, S. (2009). Removal of copper (II) from aqueous solution by pine and base modified pine cone powder as biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 909–917.
- Organization, W. H. (2006). *WHO guidelines for the safe use of wastewater excreta and greywater*. World Health Organization.
- Özhan, A., Şahin, Ö., Küçük, M. M. & Saka, C. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from pine cone by microwave-induced ZnCl₂ activation and its effects on the adsorption of methylene blue. *Cellulose*, 21(4), 2457–2467.
- Pakula, C. & Stamminger, R. (2010). Electricity and water consumption for laundry washing by washing machine worldwide. *Energy efficiency*, 3(4), 365–382.
- Park, S.-J. & Kim, K.-D. (1999). Adsorption Behaviors of CO₂ and NH₃ on Chemically Surface-Treated Activated Carbons. *Journal of colloid and Interface Science*, 212(1), 186–189.
- Pendleton, Y. J. & Allamandola, L. J. (2002). The organic refractory material in the diffuse interstellar medium : Mid-infrared spectroscopic constraints. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 138(1), 75.
- Press-Kristensen, K., Ledin, A., Schmidt, J. E. & Henze, M. (2007). Identifying model pollutants to investigate biodegradation of hazardous XOCs in WWTPs. *Science of the total environment*, 373(1), 122–130.
- Puchana-Rosero, M., Adebayo, M. A., Lima, E. C., Machado, F. M., Thue, P. S., Vaghetti, J. C., Umpierrez, C. S. & Gutierrez, M. (2016). Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 504, 105–115.
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m. & Zhang, Q.-x. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5), 716–724.
- Quek, S.-Y. & Al-Duri, B. (2007). Application of film-pore diffusion model for the adsorption of metal ions on coir in a fixed-bed column. *Chemical Engineering and Processing* :

Process Intensification, 46(5), 477–485.

Reyssat, E. & Mahadevan, L. (2009). Hygromorphs : from pine cones to biomimetic bilayers. *Journal of the Royal Society Interface*, 6(39), 951–957.

Rivera, J., Fetter, G. & Bosch, P. (2006). Microwave power effect on hydrotalcite synthesis. *Microporous and mesoporous materials*, 89(1-3), 306–314.

Salimian, S., Moghaddam, M. K., Safi, S. & Mortazavi, S. M. (2016). Properties of wool dyed with pinecone powder as a by-product colorant.

Santhi, T., Prasad, A. L. & Manonmani, S. (2014). A comparative study of microwave and chemically treated *Acacia nilotica* leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 7(4), 494–503.

Schumacher, B. A. (2002). Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments.

Simonin, J.-P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 300, 254–263.

Šostar-Turk, S., Petrinić, I. & Simonič, M. (2005). Laundry wastewater treatment using coagulation and membrane filtration. *Resources, Conservation and Recycling*, 44(2), 185–196.

Stalmans, M., Matthijs, E. & De Oude, N. (1991). Fate and effect of detergent chemicals in the marine and estuarine environment. *Water Science and Technology*, 24(10), 115–126.

Stephenson, R. J. & Duff, S. J. (1996). Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent—I. Removal of carbon, colour and turbidity. *Water research*, 30(4), 781–792.

Sutton, A., Staniforth, R. J. & Tardif, J. (2002). Reproductive ecology and allometry of red pine (*Pinus resinosa*) at the northwestern limit of its distribution range in Manitoba, Canada. *Canadian Journal of Botany*, 80(5), 482–493.

Sze, F. F. (2009). *Enhanced abatement of aqueous organic compounds using stratified activated carbon adsorption columns*. Hong Kong University of Science and Technology (Hong Kong).

Terechova, E., Zhang, G., Chen, J., Sosnina, N. & Yang, F. (2014). Combined chemical coagulation–flocculation/ultraviolet photolysis treatment for anionic surfactants in laundry wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(4), 2111–2119.

- Velten, S., Knappe, D. R., Traber, J., Kaiser, H.-P., Von Gunten, U., Boller, M. & Meylan, S. (2011). Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. *Water research*, 45(13), 3951–3959.
- Victor, R., Kotter, R., O'Brien, G., Mitropoulos, M. & Panayi, G. (2008). WHO guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater, Volumes 1–4. Taylor & Francis.
- Wanees, S. A., Ahmed, A. M. M., Adam, M. S., Mohamed, M. A. et al. (2013). Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium-contaminated wastewater using activated carbon and bentonite. *Asian Journal of Chemistry*, 25(15), 8245–8252.
- Warne, M. S. J. & Schifko, A. (1999). Toxicity of laundry detergent components to a freshwater cladoceran and their contribution to detergent toxicity. *Ecotoxicology and environmental safety*, 44(2), 196–206.
- Wu, L., Zhang, X., Liu, D., Peng, H. & Long, T. (2014). Activated carbons derived from livestock sewage sludge and their absorption ability for the livestock sewage. *Ieri Procedia*, 9, 33–42.
- Xiong, C., Yao, C., Wang, L. & Ke, J. (2009). Adsorption behavior of Cd (II) from aqueous solutions onto gel-type weak acid resin. *Hydrometallurgy*, 98(3-4), 318–324.
- Yagub, M. T., Sen, T. K. & Ang, M. (2014). Removal of cationic dye methylene blue (MB) from aqueous solution by ground raw and base modified pine cone powder. *Environmental Earth Sciences*, 71(4), 1507–1519.
- Yakout, S. & El-Deen, G. S. (2016). Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1155–S1162.
- Zhan, Y., Zhu, Z., Lin, J., Qiu, Y. & Zhao, J. (2010). Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite. *Journal of Environmental Sciences*, 22(9), 1327–1334.
- Zhang, T., Mao, J., Liu, X., Xuan, M., Bi, K., Zhang, X. L., Hu, J., Fan, J., Chen, S. & Shao, G. (2017). Pinecone biomass-derived hard carbon anodes for high-performance sodium-ion batteries. *RSC advances*, 7(66), 41504–41511.
- Zhang, Y., Zheng, R., Zhao, J., Ma, F., Zhang, Y. & Meng, Q. (2014). Characterization of treated rice husk adsorbent and adsorption of copper (II) from aqueous solution. *BioMed research international*, 2014.
- Zou, W., Han, P., Li, Y., Liu, X., He, X. & Han, R. (2009). Equilibrium, kinetic and mechanism study for the adsorption of neutral red onto rice husk. *Desalination and Water Treatment*,

12(1-3), 210–218.