



*République Algérienne Démocratique Et
Populaire Université ABDELHAMID IBN BADIS
DE MOSTAGANEM Faculté des Sciences et de la
Technologie
Département de Génie
des Procédés*

N° D'ORDRE :/2025

THESE

Présentée par

M^{me} Yamina BENMERZOUKA Épouse AIACHI

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

Filière : Génie des procédés.

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement.

**Elaboration d'un adsorbant bio-sourcé à base de fibre naturel
:application au traitement des eaux**

Date de soutenance 13/11/2025 Devant le jury :

Président :	KHELIFA Amine	Professeur	Univ. Mostaganem
Examineurs :	DEBAB Abdelkader	Professeur	USTO Oran
	AZIZ Abdellah	Professeur	Univ. Mostaganem
	MAROUF Kheira	Professeur	Univ. Mostaganem
Rapporteur :	DRIOUCH Aouatef	Professeur	Univ. Mostaganem
Invité :	AGUEDAL Hakim	Professeur	ESASA Adrar
	MEROUANI Rédha Djillali	Professeur	Univ. Mostaganem

Année Universitaire 2025/2026

Remerciements

Avant toute chose, je rends grâce à Dieu Tout-Puissant, source de toute sagesse, de force et de persévérance, qui m'a guidé et soutenu tout au long de ce travail de thèse.

Je remercie très sincèrement ma directrice de thèse Madame DRIOUCH Aouatef, Professeur à l'université de Mostaganem, pour avoir dirigé cette thèse avec une grande bienveillance. Sa disponibilité, ses conseils avisés, sa patience et sa confiance m'ont été précieux tout au long de ce travail. J'ai énormément appris à ses côtés, tant sur le plan scientifique qu'humain, et je lui suis profondément reconnaissante pour son accompagnement constant, particulièrement dans les moments les plus difficiles.

Je souhaite également adresser mes remerciements les plus sincères à Monsieur KHELIFA Amine, Professeur à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse et d'évaluer ce travail ; qu'il trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur DEBAB Abdelkader, Professeur à l'université de l'UST-Oran ; Directeur du Laboratoire de Génie des Procédés et de l'Environnement (LIPE). En acceptant d'examiner ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Mes remerciements les plus chaleureux sont adressés à Madame MAROUF Kheira, Professeur à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'examiner mon travail de thèse.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur AZIZ Abdellah, Professeur à l'université de Mostaganem et Directeur du laboratoire de valorisation des matériaux (LVM), pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur AGUEDAL Hakim, Professeur à l'École Supérieure d'Agriculture Saharienne à Adrar (ESASA) , membre du jury invité, pour son aide précieuse lors de la soumission de notre article ainsi que pour sa collaboration scientifique remarquable.

Je remercie sincèrement Monsieur MEROUANI Rédha Djillali Professeur à la faculté de médecine, membre du jury invité, pour son accompagnement et ses conseils avisés. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet PRFU placé sous sa direction, dont l'encadrement scientifique et le suivi attentif ont largement contribué à la qualité de cette étude.

Je remercie sincèrement l'ensemble des techniciens des laboratoires du département de génie des procédés pour leur aide précieuse tout au long des manipulations.

Je suis également très reconnaissante envers mes collègues de recherche pour leur bienveillance, leur soutien de tous les jours et leurs conseils toujours utiles.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance à l'ensemble des enseignants qui m'ont encadrée durant la première année de la formation doctorale, pour la qualité de leurs enseignements, leurs précieux conseils et leur disponibilité. J'adresse mes remerciements particuliers au Professeur KHELIFA Amine, responsable de notre formation doctorale à l'Université de Mostaganem, pour sa bienveillance, son accompagnement constant et la valeur de ses conseils tout au long de ce parcours.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail, en particulier celles qui m'ont apporté leur aide dans les analyses, les caractérisations, la mise en œuvre des expériences, ainsi que dans l'ensemble des étapes techniques et scientifiques de cette recherche. À toutes celles et ceux qui ont apporté leur pierre à l'édifice, j'adresse mes remerciements les plus sincères.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à mon mari **Hichem**, pour son soutien constant et sa patience.*

*À mes deux fils, **Taher et Nouh**, qui sont ma plus belle source de motivation.*

*À **mes parents**, pour leur amour inestimable et leurs prières.*

*À mon frère **Abderahmane**, à mes sœurs **Noria et Asma**, ainsi qu'à ma belle-sœur **Aouicha** et
ses enfants, pour leur présence et leur affection.*

*À ma grand-mère **Mofida**, pour sa douceur et sa sagesse.*

*À toute **ma belle-famille** pour leur bienveillance, et à mes très chères amies **Dalila et Kheira**
pour leur amitié sincère*

Résumé

La pollution de l'eau constitue aujourd'hui un défi majeur en raison du rejet de métaux lourds toxiques, de colorants synthétiques, de pesticides, de produits chimiques provenant de diverses industries. Ces composés et spécifiquement les colorants sont considérés comme hautement toxiques en raison de leur caractère cancérigène et des divers troubles de santé qu'ils peuvent engendrer. Les principales sources de pollution en colorants incluent les effluents issus de l'industrie des textiles, des cosmétiques, des plastiques et d'autres procédés industriels. Parmi les différentes technologies disponibles, l'élimination des colorants par adsorption à l'aide de divers adsorbants s'avère être une méthode plus prometteuse et économique. Parmi les adsorbants utilisés, le charbon actif (AC) est bien connu pour sa capacité d'adsorption élevée, grâce à sa grande surface spécifique et son volume poreux important. Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été consacrées à la conversion des déchets agricoles ou lignocellulosiques en charbon actif, une technologie qui permet non seulement de résoudre le problème de la gestion des déchets, mais aussi de transformer un déchet potentiel en un produit de valeur pouvant être utilisé pour le traitement des effluents.

La sciure de bois, un matériau lignocellulosique, a été sélectionnée comme précurseur pour l'extraction thermochimique de la lignine en présence de l'éthylène glycol (EG). La préparation de charbon actif à base de lignine-EG a été réalisée par activation chimique à l'aide d'acide phosphorique. L'effet de divers paramètres du procédé tels que le rapport d'imprégnation, le temps d'imprégnation, la température de carbonisation et le temps de maintien sur les caractéristiques poreuses du charbon actif a été étudié. La caractérisation des charbons actifs a été réalisée par isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K. La surface spécifique totale, les surfaces spécifiques micro et mésoporeuses, le volume total des pores, les volumes microporeux et mésoporeux, ainsi que la distribution de taille des pores ont été déterminés.

Les échantillons LEGH350 et LEGH400 préparés dans les conditions optimales (1 : 1 rapport d'imprégnation, 350°C et 400 °C de température de carbonisation et 120 minutes de maintien) présentent une structure hautement microporeuse avec une surface microporeuse de 1230 m²/g et 1323 m²/g et un volume total de 0,5639 cm³/g et 0,6327cm³/g pour LEGH350 et LEGH400 respectivement. La distribution de taille des pores des échantillons dans les conditions optimisées montre une dominance des micropores, avec un diamètre moyen de pore inférieur à 2 nm. L'analyse au microscope électronique à balayage (MEB) a révélé une surface hétérogène ornée de cavités dont la forme et la taille varient ; tandis que l'analyse EDX a mis en évidence la prédominance des éléments carbone et oxygène dans les échantillons. Les groupes fonctionnels présents à la surface des charbons actifs ont été déterminés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les analyses immédiates ont été effectuées à l'aide de méthodes standards. Des études d'adsorption en batch colorants synthétiques Basic Blue 9 (BB9) et du Remazol Brilliant Blue R (RBBR) ont été réalisées sur les charbons activés préparés avec H₃PO₄. L'effet de divers paramètres comme le pH, la concentration initiale des colorants, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la température sur l'efficacité d'élimination des colorants a été étudié. L'analyse des données d'adsorption a été réalisée à l'aide des isothermes de Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich–Peterson, permettant d'évaluer les mécanismes d'adsorption et la capacité maximale d'adsorption. Les cinétiques d'adsorption ont été modélisées selon les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. En complément, les mécanismes de diffusion intraparticulaire et de diffusion à travers le film limite ont été étudiés pour mieux comprendre les étapes limitantes du transfert de masse. Enfin, l'effet de la température sur l'adsorption a été évalué, et les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , ΔS°) ont été calculés.

Mots clés: Adsorption ; Charbon active ; Sciure de bois; Lignine ; Ethylène glycol, Conversion thermochimique ; BB9; RBBR ; Micropores.

Abstract

Water pollution is currently a major challenge due to the discharge of toxic heavy metals, synthetic dyes, pesticides, and chemicals from various industries. These compounds, and especially dyes, are considered highly toxic because of their carcinogenic nature and the various health disorders they can cause. The main sources of dye pollution include effluents from the textile, cosmetic, plastic, and other industrial processes. Among the various available technologies, dye removal by adsorption using different adsorbents proves to be a more promising and cost-effective method. Among the adsorbents used, activated carbon (AC) is well known for its high adsorption capacity, due to its large specific surface area and significant pore volume. In recent years, extensive research has focused on converting agricultural or lignocellulosic waste into activated carbon—a technology that not only addresses waste management problems but also transforms a potential waste material into a valuable product usable for effluent treatment.

Sawdust, a lignocellulosic material, was selected as a precursor for thermochemical lignin extraction in the presence of ethylene glycol (EG). The preparation of lignin-EG-based activated carbon was carried out by chemical activation using phosphoric acid. The effect of various process parameters such as impregnation ratio, impregnation time, carbonization temperature, and holding time on the porous characteristics of the activated carbon was studied. Characterization of the activated carbons was performed using nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K. Total specific surface area, micro- and mesoporous specific surface areas, total pore volume, micropore and mesopore volumes, as well as pore size distribution were determined.

The samples LEGH350 and LEGH400, prepared under optimal conditions (1:1 impregnation ratio, carbonization temperatures of 350°C and 400°C, and 120 minutes holding time), exhibited a highly microporous structure with micropore surface areas of 1230 m²/g and 1323 m²/g and total pore volumes of 0.5639 cm³/g and 0.6327 cm³/g for LEGH350 and LEGH400, respectively. The pore size distribution of the samples under optimized conditions showed a dominance of micropores, with an average pore diameter of less than 2 nm. Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis revealed a heterogeneous surface adorned with cavities of varying shapes and sizes; while EDX analysis showed a predominance of carbon and oxygen elements in the samples. The functional groups present on the surface of the activated carbons were determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Proximate analyses were performed using standard methods. Batch adsorption studies of synthetic dyes Basic Blue 9 (BB9) and Remazol Brilliant Blue R (RBBR) were carried out on activated carbons prepared with H₃PO₄. The effect of various parameters such as pH, initial dye concentration, adsorbent dose, contact time, and temperature on dye removal efficiency was studied. Adsorption data analysis was carried out using Langmuir, Freundlich, Sips, and Redlich–Peterson isotherms to assess the adsorption mechanisms and maximum adsorption capacity. Adsorption kinetics were modeled using pseudo-first-order and pseudo-second-order models. Additionally, intraparticle diffusion and film diffusion mechanisms were investigated to better understand the mass transfer limiting steps. Finally, the effect of temperature on adsorption was evaluated, and thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° , ΔS°) were calculated.

Keywords: Adsorption; Activated Carbon; Sawdust; Lignin; Ethylene Glycol; Thermochemical Conversion; BB9; RBBR; Micropores

ص خلما

تيعانطصلا غابصلاو ،ماسلا تليقتلا نداعملا فيرصت تجيبتد ىربكلا تايدحتلا نم رضاخلا تقولا في مايملا توتد دعت اهتعيبط ببسب تيمسلا ديدش ،غابصلا تصاخو ،تابكرما هذهر بتعتو .تاعانصلا فلتخم نم تينايميكلا داوملاو ،تاديملماو ،ل يمجتلماو ،جيسنلا تاعانصلا تيجتانا يانصلا فرصلا مايم دعتو .ددعتم تيجصد تبارطضا نم هيبست امو تظرسلا زاز تملماو قيرطن غابصلا تلامز دعت ،تحاتملا تاينقتلا نيينم .غابصلا توتد تيسيئرلا رداصلا نم ما هريغو ،كيتسلا بلاو اما دختسا داوملا رتكا نم طشمنلا نوبركلا دعيو .تفلكتلا ثيدنم تاعفلاو دعاولا قرطلا رتكا نم تفلتخم تصام داوم مادختساب رييكلما يماسلا همجحو قرييكلما تيحطسلا متحاسم نم تيجتانا تيلاعلا تيزاز تملما متاردقا ارظن ،ل اجملا اذه في

نيليثيلا دوجو في في ناييميكلا يرار حلال يوحنلا تقيير طبن ينجلا صلاختسلا تيلوا دتامك بشخلا تراشدر ايتخا مت ،ل معلا اذه في ضمد مادختساب يثايميكلا طيشنتلا تيلمع ل لاخ نم لو كياغ نيليثيا-نينجلا يلا دنتسلا طشمنلا نوبركلا ريضحة مت .لو كياغ يلعظافتحلا دموم ،تبيركلا قرار د تجردو ،بيرشنتلا دموم ،بيرشنتلا تيسنل ثمل ماوع ددع ريثأت تسارد مت دقو .كبير وفسولفا 77 قرار د تجرد دذع نيجورتلا تلامز-زاز تما تينقتد مادختساب تانيعلا فيصوت متو .طشمنلا نوبركلا تيماسلا صلاختسا ،ماسلا يلكلا مجحلا ،تطسوتما تاماسملاو روبركيملا تيحطسلا تاحاسملا ،تيلكلا تيحطسلا تاحاسملا ديدحت متو ،ن فلدا ماسملا مجد عيزوت يلا تفاضلاب ،تطسوتماو تقييدلا ماسملا ماجداو

أظهرت العينتان LEGH350 و LEGH400، المحضرتان في ظروف مثلى (نسبة تشريب 1:1، درجات حرارة كربنة 350 °C و 400 °C، ومدة احتفاظ 120 دقيقة)، بنية ميكرو بورية عالية بمساحة سطحية بلغت 1230 م²/غ و 1323 م²/غ، وحجم مسام إجمالي بلغ 0.5639 سم³/غ و 0.6327 سم³/غ على التوالي.

وأظهر توزيع حجم المسام غلبة واضحة للمسام الدقيقة بقطر متوسط أقل من 2 نانومتر. كما أظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح وجود سطح غير متجانس مليء بالتجاويف بأشكال وأحجام متنوعة، بينما أظهر تحليل EDX غلبة عنصري الكربون والأكسجين في العينات. وتم تحديد المجموعات الوظيفية على سطح الكربون المنشط باستخدام تقنية FTIR ، وأجريت التحاليل التقريبية وفقاً للطرق القياسية.

تمت دراسة امتزاز الأصباغ الصناعية Basic Blue 9 (BB9) و Remazol Brilliant Blue R (RBBR) على الكربونات المنشطة المحضرة باستخدام حمض الفوسفوريك، وتم تحليل تأثير عدة عوامل مثل الرقم الهيدروجيني، تركيز الصبغة الابتدائي، جرة المادة الممتز، زمن التلامس، ودرجة الحرارة على كفاءة الإزالة .

كما تم تحليل بيانات الامتزاز باستخدام نماذج لانغمير، فريندلخ، سيبس، وريدليتش-بيترسون لتحديد آليات الامتزاز وسعة الامتزاز القصوى. وتمت دراسة بيانات الحركية الامتزازية باستخدام نماذج الرتبة الأولى والثانية الكاذبة. كما تم دراسة آليات الانتشار داخل الجزيئات وانتشار الغشاء لفهم مراحل نقل الكتلة المحددة. وأخيراً، تم تقييم تأثير درجة الحرارة على عملية الامتزاز، وحساب المعاملات الديناميكية الحرارية (ΔG° ، ΔH° ، ΔS°).

الكلمات المفتاحية: الامتزاز؛ الكربون المنشط؛ نشارة الخشب؛ اللجنين؛ الإيثيلين غليكول؛ التحويل الحراري الكيميائي؛ RBBR؛ BB9؛ المسام الدقيقة.

TABLE DES MATIERS

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Revue Bibliographique	6
I.1. Introduction	7
I.2.La biomasse lignocellulosique	7
I.2.1. Composition de la lignocellulose.....	7
I.2.2. La cellulose.....	8
I.2.3. L'hémicellulose	9
I.2.4. La lignine.....	9
I.2.4.1. Les groupes fonctionnels réactifs de la lignine.....	11
I.2.4.2. Caractéristiques.....	12
I.3. Lignines techniques et procédés d'extraction	13
I.3.1. Fractionnement basé sur la délignification.....	13
I.3.2. Méthode de délignification alcaline.....	13
I.3.2.1. Le procédé Kraft	14
I.3.2.2. Le procédé sulfite	15
I.3.2.3. Le procédé soda	15
I.3.3. Méthodes de délignification acide	16
I.3.3.1. Le procédé organosolv	16
I.3.4. Valorisation de la lignine	17
I.4. La lignine : un adsorbant naturel	19
I.5. La lignine précurseur de charbons actifs	19
I.6. Charbon actif	22
I.6.1. Activation des charbons actifs.....	23
I.6.2. Activation physique	23
I.6.3. Activation chimique.....	24
I.7. Matériaux dérivés de la lignine pour l'adsorption des colorants	25
I.7.1. Remazol Brilliant Blue R (RBBR)	25

I.7.2. Le Blue Basic 9 (BB9)	27
I.7.3. Mécanisme d'interaction des colorants	28
I.8. Méthodes de régénération du charbon actif	29
I.9. Conclusion	30
CHAPITRE II : Matériels et méthodes	32
II.1. Introduction	33
II.2. Matériaux et Méthodes	33
II.2.1. Préparation de la sciure de bois	33
II.2.2. Extraction de la lignine de la sciure de bois	34
II .2.2.1. Choix du procédé d'extraction	34
II .2.2.2. Extraction de la lignine par éthanol/eau	35
II.2.2.3. Extraction de la lignine par l'éthylène glycol (LEG)	37
II.2.3. Caractérisations de la sciure de bois	38
II.2.3.1. L'extraction des extractibles	38
II.2.4. Composition chimique de la lignine et la lignine-EG	38
II .2.4.1. Teneur en eaux et matières sèches	38
II.2.4.2. Teneur en matières minérales et organiques	39
II .2.4.3. Composition chimique de la sciure de bois	39
II.2.4.4. Teneur en graisses et les cires	40
II .2.4.5 Teneur en pectine	40
II .2.4.6 . Teneur en Holocellulose (comprend la cellulose et l'hémicellulose)	41
II .2.4.7. Teneur en cellulose	41
II .2.5. Détermination de la teneur et la pureté de la lignine	42
II .2.5. 1. Lignine de Klason (lignine insoluble dans l'acide)	42
II .2.5.2. La lignine soluble	44
II.3. Préparation de charbon actif	44
II.3.1. Rendement d'activation	45
II.4. Caractérisations des matériaux préparés	46
II.4.1. Analyse proximale	46
II.4.1.1. Teneur en humidité	46
II.4.1.2. Pourcentage de matières volatiles	47

II.4.1.3. Teneur en cendres	47
II.4.1.4. Teneur en carbone fixe (CF).....	47
II.4.2. Détermination du point zéro charge (pHpzc).....	48
II.4.3. Caractérisation de la porosité	48
II.4.3.1. Surface spécifique par la méthode BET.....	48
II.4.3.2. Étude de la microporosité.....	49
II.4.3.3. Distribution de rayon des pores :.....	51
II.4.4. Détermination de la pureté en lignine par UV	52
II.4.5. Analyse par spectroscopie IR-TF	52
II.4.6. Microscopie MEB/EDX	53
II.4.7. Analyse thermogravimétrique	53
II.5. Expériences d'adsorption.....	54
II.5.1 Colorants étudiés	54
II.5.2. Adsorbants	54
II.5.3. Choix de l'adsorbant.....	55
II.5.3.1. Essais d'adsorption	55
II.5.3.2. L'étude de l'équilibre d'adsorption	56
II.5.4. Conditions opératoires	56
II.5.5. Effet des paramètres du procédé	57
II.5.5.1. Effet du pH	57
II.5.5.2. Effet du rapport solide/liquide.....	57
II.5.5.3. Effet de la concentration initiale de colorant.....	57
II.5.5.4. Effet de la température	58
II.5.6. Isothermes d'adsorptions.....	58
II.6. Etude cinétique.....	59
II.6.1. Mécanisme d'adsorption :.....	59
II.6.1.1. La diffusion intraparticulaire	60
II.6.1.2. Le modèle de Boyd	61
II.7. Étude thermodynamique de l'adsorption.....	61
II.8. Etude de réutilisation des adsorbants	62

CHAPITRE III : Préparation et caractérisation des charbons actifs

III.1. Introduction	64
III.2. Caractérisation des matériaux	64
III.2.1. Caractérisation de la Sciure de bois	64
III.2.2. Composition Chimique de la sciure de bois	66
III.2.3. Caractérisation chimique de la lignine et la lignine-EG.....	68
III.2.4. Détermination de la lignine Klason.....	68
III.2.5. Pureté de la lignine	69
III.2.5.1. Méthode Klason	69
III.2.5.2. Méthode UV-vis	71
III.2.6. Caractérisations des charbons actifs.....	73
III.2.6.1. Analyses proximales des charbons actifs	73
III.2.7. Rendement des AC.....	74
III.2.8. Effet de la température de carbonisation sur le rendement des AC	74
III.2.9. Effet du rapport d'imprégnation sur le rendement de l'AC.....	75
III.2.10. Effet de temps d'imprégnation sur le rendement de AC	76
III.2.11. Effet de temps de carbonisation sur le rendement de AC.....	78
III.2.12. La récupération chimique	79
III.2.13. Détermination du pH point zéro charge (pHpzc).....	80
III.3. Caractérisations spectrales des matériaux	82
III.3.1. Analyse par ATR-FTIR	82
III.3.1. 1. FTIR de la sciure de bois	82
III.3.1. 2. FTIR de la lignine/lignine-EG.....	84
III.3.1. 3. IRTF des charbons actifs.....	85
III.3.2. Analyse BET	87
III.3.2.1. Types d'isotherme.....	87
III.3.2.2. Effet de la température d'activation sur la surface spécifique	91
III.3.2.3. Effet de la température sur le volume des pores	92
III.3.2.4. Effet du rapport d'imprégnation.....	93
III.3.2.5. Effet sur le volume des pores	96

III.3.2.6. Distribution de la taille des pores (PSD)	97
III.3.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse EDX	99
III.3.4. Analyse thermogravimétrique.....	101
III.3.4.1. Etude thermogravimétrique des lignines	101
III.3.4.2. Etude thermogravimétrique des charbons actifs	103
III.4. Conclusions	105
CHAPITRE IV : Adsorption de BB9 et RBBR sur deux charbons actifs LEGH350 et LEGH400	106
IV.1. Introduction	107
IV.2. Matériels et méthodes	107
IV.2. 1. Colorants étudiés.....	107
IV.2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	108
IV.2.3. Détermination du point isobésitique	110
IV.3. Etude de l'élimination des colorants	111
IV.3.1. Essai d'adsorption.....	112
IV.3.1.1. Choix du charbons actifs	112
IV.3.1.2. Optimisation du temps d'imprégnation du charbons actifs :.....	113
IV.3.2. Conditions opératoires.....	115
IV.3.2.1 Effet du pH	116
IV.3.2.2 Effet du rapport solide/liquide	118
IV.3.2.3 Effet de la concentration initiale de colorant.....	121
IV.4. Isotherme d'adsorption	123
IV.5. Etude cinétique	129
IV.5. 1. Mécanisme d'adsorption	137
IV.6. Effet de la température.....	144
IV.7. Comparaison des adsorbants à base de lignine	146
IV.8. Régénération et stabilité des charbons activés de lignine.....	148
IV .9. Conclusion.....	150
Références	152
Conclusion Générale.....	171

Liste Des Figures

CHAPITRE I : Revue bibliographique

Figure I-1: structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique (Mogni, 2015).	8
Figure I-2: structure moléculaire de l'hémicellulose	9
Figure I-3: Structure d'une lignine native de conifère	10
Figure I-4: Structures des sous-unités monolignols H, G et S de la lignine	11
Figure I-5: La lignine et ses principaux groupements fonctionnels	12
Figure I-6: Structure de charbon actif	22
Figure I-7: Processus d'adsorption	29

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

Figure II-1: Morphologie superficielle de la sciure de bois brute (a) et sciure de bois broyé 200 μm (b).	34
Figure II-2: Traitement organosolv de la lignine par montage reflux.	35
Figure II-3: Organigramme de l'extraction de la lignine organosolv par Ethanol/eau.	36
Figure II-4: Organigramme de l'extraction de la lignine par l'Éthylène glycol.	37
Figure II-5: Extraction par soxhlet.	40
Figure II-6: Organigramme pour la détermination de lignine soluble (ASL) et insoluble (AIL).	43
Figure II-7: Classification de la porosité en fonction du diamètre des pores selon (UICPA). .51	

CHAPITRE III : Préparation et caractérisation des charbons actif.

Figure III-1: Spectres UV-visible : a) Lignine-EG et b) Lignine organosolv.....	72
Figure III-2: Groupe des trois alcools : synapylique, coniférylique et p-coumarylique.	72
Figure III-3: Rendement d'activation des charbons actifs en fonction de la température.....	75
Figure III-4: Effet du rapport d'imprégnation sur le rendement.	76
Figure III-5: Effet du temps d'imprégnation sur le rendement de l'activation.	77
Figure III-6: Effet de temps de calcination sur le rendement.	78
Figure III-7: pH _{pzc} de la lignin-EG.	81
Figure III-8: pH _{pzc} du charbon LEG300 et des charbons actifs préparés.	82
Figure III-9: Spectre IR-TF de la sciure de bois.	83

Liste Des Figures

Figure III-10: Spectre IR-TF de la lignine organosolv et la lignine-EG.	85
Figure III-11: spectres IRTF des charbons activés par H_3PO_4	86
Figure III-12: les isothermes d'adsorptions-désorptions de N_2 de LEG, LEG300, LEGH300, LEGH350, LEGH400 et LEGH500, rapport d'imprégnation 1 ; temps de calcination 2h.	89
Figure III-13: Effet de la température d'activation finale sur les surfaces BET (rapport d'imprégnation de 1 ; temps d'activation 2h).	91
Figure III-14: Effet de la température d'activation sur le volume des pores.	93
Figure III-15: les isothermes d'adsorptions-désorptions de N_2 LEGH350 à différent rapport d'imprégnation.	94
Figure III-16: les isothermes d'adsorptions-désorptions de N_2 LEGH400 à différent rapport d'imprégnation.	94
Figure III-17: Effet du rapport d'imprégnation sur la surface spécifique.	95
Figure III-18: Effet du rapport d'imprégnation sur le volume des pores dans LEGH350.	96
Figure III-19: Effet du rapport d'imprégnation sur le volume des pores dans LEGH400.	97
Figure III-20: Distribution de la taille des pores pour les échantillons LEGH300, LEGH350, LEGH400 et LEGH500.	98
Figure III-21: Micrographe MEB du charbon actif LEGH350.....	99
Figure III-22: Micrographe MEB du charbon actif LEGH400.....	100
Figure III-23: Analyse EDX du charbon actif LEGH350.	101
Figure III-24: Analyse EDX du charbon actif LEGH400.	101
Figure III-25: l'analyse thermique (ATG/DTG) sous azote pour la lignine et la lignine-EG (LEG).	102
Figure III-26: l'analyse thermique (ATG/DTG) sous azote pour les charbons actif LEGH350, LEGH400 et LEG350.	104

CHAPITRE IV : Adsorption de BB9 et RBBR sur les deux charbons actifs

Figure IV-1: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.	108
Figure IV-2: les isothermes d'adsorptions-désorptions de N_2 LEGH400 à différent rapport d'imprégnation.	109
Figure IV-3: spectres des adsorptions du BB9 et RBBR à différents pH.....	110

Liste Des Figures

Figure IV-4: Rendement d'adsorption des LEGH's sur le BB9 en fonction de la température d'activation et le rapport d'imprégnation. (C0 : 500 mg/L ; Temps : 24h ; rapport S/L : 1 g/L ; pH(BB9) : 6,4 ; température ambiante).....	112
Figure IV-5: Rendement d'adsorption des LEGH's sur le RBBR en fonction de la température d'activation et le rapport d'imprégnation. (C0 : 500 mg/L ; Temps : 24h ; rapport S/L : 1 g/L ; pH(RBBR) : 2 ; température ambiante).....	113
Figure IV-6: Rendement d'adsorption des charbons actifs sur le BB9 et RBBR en fonction du temps d'imprégnation.	114
Figure IV-7: Effet du pH sur l'adsorption de colorant BB9 sur LEGH350 et LEGH400.	116
Figure IV-8: Effet du pH sur l'adsorption de colorant RBBR sur LEGH350 et LEGH400. ...	118
Figure IV-9: Effet du rapport sur la capacité d'adsorption du colorant BB9 sur LEGH350 et LEGH400. (C0: 300 mg/L ; pH : 6,47 ; température : 25°C ; temps de contact : 24h)..	119
Figure IV-10: Effet du rapport sur la capacité d'adsorption du colorant RBBR sur LEGH350 et LEGH400. (C0 : 600 mg/L ; pH : 6,4 ; température : 25°C ; temps de contact : 24h)..	120
Figure IV-11: Effet de la concentration initiale du colorant BB9 et RBBR sur la capacité d'adsorption de LEGH350 et LEGH400. (pHi (BB9) : 6,4 ; pHi (RBBR) : 2 ; Temps : 24h, rapport S/L : 1 g/L, température : 25°C).....	122
Figure IV-12: Données d'adsorption à l'équilibre et modèle d'ajustement de l'isotherme d'adsorption de BB9 sur le charbon actif LEGH350 et LEGH400 (C0 :10-1000 mg.L-1, temps de contact :24h, dosage d'adsorbant :1 g.L-1, pH : 6,4).	125
Figure IV-13: Données d'adsorption à l'équilibre et modèle d'ajustement de l'isotherme d'adsorption de RBBR sur le charbon actif LEGH350 et LEGH400 (C0 :10-1000 mg.L-1, temps de contact :24h, dosage d'adsorbant :1 g.L-1).....	126
Figure IV-14: Modèle cinétique pseudo-premier ordre de l'adsorption du BB9 et RBBR sur le LEGH350.	130
Figure IV-15: Modèle cinétique pseudo-premier ordre de l'adsorption du BB9 et RBBR sur le LEGH40	131
Figure IV-16: Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du BB9 et RBBR sur le LEGH350.	132
Figure IV-17: Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du BB9 et RBBR sur le LEGH400.	133
Figure IV-18: Diffusion intra particulaire de l'adsorption du colorant BB9 sur le LEGH350 et LEGH400.	138

Liste Des Figures

Figure IV-19: Diffusion intra particulaire de l'adsorption du colorant RBBR sur le LEGH350 et LEGH400.	139
Figure IV-20: Bold diffusion intra particulaire de l'adsorption du colorant RBBR sur le LEGH350 et LEGH400.	141
Figure IV-21: Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BB9 et RBBR sur LEGH350 et LEGH400.....	145
Figure IV-22: Pourcentage de désorption des colorants BB9 et RBBR à partir des matériaux LEGH350 et LEGH400.....	147
Figure IV-23. Régénération de LEG350 à l'aide de HCl pendant 5 cycles adsorption-désorption.....	148

Liste Des Tableaux

CHAPITRE I : Revue bibliographique

Tableau I-1: Proportions moyennes des unités H (alcool p-coumarylique), G (alcool coniférylique) et S (alcool sinapylique) dans la lignine des bois résineux, de feuillus et chez les herbacées	11
Tableau I-2: Différents procédés de délignification.....	13
Tableau I-3: Différents solvants utilisés pour le procédé Organosolv.	17

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

Tableau II-1: Les conditions de préparations du AC et les domaines des différents paramètres.	45
Tableau II-2: Caractéristiques et structure du BB9 (Sci et al., 2011) et RBBR	54
Tableau II-3: Résumés de toutes les expériences d'adsorption de BB9.....	56
Tableau II-4: Résumés de toutes les expériences d'adsorption de RBBR.....	57
Tableau II- 5: Isothermes d'adsorptions.	58
Tableau II- 6: Modèles cinétiques.	59

CHAPITRE III : Préparation et caractérisation des charbons actif

Tableau III-1: Résultats de l'humidité, de la matière sèche, minérale, organique de la sciure de bois.....	65
Tableau III-2: Composition chimiques de la sciure de bois sur la base du poids sec.	67
Tableau III-3: Résultats d de la lignine et la lignine -EG.....	68
Tableau III-4: Résultats de pureté de la lignine et la lignine -EG.....	70
Tableau III-5: Analyses proximales des charbons actifs.	73
Tableau III-6: la récupération chimique des différents charbons actifs LEGH300-LEGH900.	80
Tableau III-7: conditions de préparation de charbons actifs.....	87
Tableau III-8: propriétés texturales des charbons actifs.	90

Liste des Tableaux

CHAPITRE IV : Adsorption de BB9 et RBBR sur les deux charbons actifs

Tableau IV-1: Caractéristiques et structure du BB9 (Sci et al., 2011) et RBBR	108
Tableau IV-2: Résumés de toutes les expériences d'adsorption de BB9.	115
Tableau IV-3: Résumés de toutes les expériences d'adsorption de RBBR.	115
Tableau IV-4: Paramètres des équations de Langmuir, de Freundlich, Sips et de Redlich-Peterson du BB9 par LEGH350 et LEGH400 (à 25 °C).	127
Tableau IV-5: Paramètres des équations de Langmuir, de Freundlich, Sips et de Redlich-Peterson du RBBR par LEGH350 et LEGH400 (à 25 °C).	128
Tableau IV-6: Paramètres cinétiques pour l'adsorption du BB9 sur LEGH350- non linéaire.	135
Tableau IV-7: Paramètres cinétiques pour l'adsorption du BB9 sur LEGH400- non linéaire.	135
Tableau IV-8: Paramètres cinétiques pour l'adsorption du RBBR sur LEGH350- non linéaire.	136
Tableau IV-9: Paramètres cinétiques pour l'adsorption du RBBR sur LEGH400- non linéaire.	136
Tableau IV-10: Constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BB9 sur LEGH350 à différentes concentrations initiales à 25 (°C).	142
Tableau IV-11: Constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BB9 sur LEGH400 à différentes concentrations initiales à 25 (°C).	142
Tableau IV-12: Constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du RBBR sur LEGH350 à différentes concentrations initiales à 25 (°C).	143
Tableau IV-13: Constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du RBBR sur LEGH400 à différentes concentrations initiales à 25 (°C).	143
Tableau IV- 14: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BB9 sur LEGH350 et LEGH400.	145
Tableau IV-15: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de RBBR sur LEGH350 et LEGH400.	145
Tableau IV-16: Comparaison entre les lignines modifiées et natives pour l'adsorption du BB9.	146
Tableau IV-17: Comparaison entre matériaux pour l'adsorption du RBBR.	148

Introduction générale

La biomasse lignocellulosique, principalement composée de cellulose, d'hémicellulose et de lignine, constitue une source renouvelable, biodégradable et non toxique de biopolymères aromatiques. Ces biopolymères sont riches en groupements fonctionnels tels que les hydroxyles, méthoxyles, hydroxyles phénoliques, carbonyles, carboxyles et doubles liaisons conjuguées. Ces groupements leur conférant un potentiel chimique élevé. Cette composition complexe a favorisé le développement de divers matériaux fonctionnels à base de lignine, notamment des biofloculants, des composites, des résines époxy, des fibres de carbone, des nanoparticules, des tensioactifs, les charbons actifs (CAs) et des hydrogels (Dahmane et al., 2024; Ma et al., 2021; Takahashi et al., 2020; Yousuf et al., 2020)

Parmi les matériaux biosourcés à haute valeur ajoutée, le charbon actif (CA) se distingue par sa capacité d'adsorption élevée, attribuée à sa structure hautement poreuse et à sa grande surface spécifique (Gioia et al., 2020; S. Wang et al., 2022; Zhao Zhang, 2021). Face à la demande croissante en CAs dans de nombreux secteurs industriels et aux préoccupations environnementales liées à l'utilisation de charbons actifs d'origine fossile, la recherche s'oriente vers des précurseurs renouvelables, abondants et peu coûteux (Benmerzouka et al., 2024; Maazouzi et al., 2023). Le charbon actif peut ainsi être produit à partir de divers types de précurseurs organiques, notamment les résidus agricoles (coques de noix de coco, tiges de maïs, noyaux d'olives, les noyaux d'abricots, coquilles de noix, balles de riz), les déchets lignocellulosiques issus de l'industrie forestière (sciure de bois, copeaux, écorce), ainsi que d'autres biomasses telles que la bagasse, les coques de graines de tournesol, les pelures de manioc, les bois de paulownia et d'épicéa, ou encore la lignine issue de différents procédés de traitement du bois (Domínguez-Robles et al., 2018; Fu et al., 2013; Q. Xu et al., 2021; Yu et al., 2022). Ces matières premières sont privilégiées en raison de leur faible coût, de leur abondance, de leur haute teneur en carbone et de leur faible teneur en cendres. La production de CA repose généralement sur deux voies : l'activation physique, par gazéification à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à haute température, et l'activation chimique, à l'aide d'agents tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'hydroxyde de potassium (KOH), le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4). Ces agents permettent de développer une microstructure poreuse adaptée aux processus d'adsorption.

INTRODUCTION GENERALE

Dans ce contexte, la gestion durable des déchets lignocellulosiques, en particulier ceux issus de l'exploitation forestière, revêt un intérêt croissant. La sciure de bois, biomasse abondante et peu valorisée, riche en carbone et à faible coût, apparaît comme un excellent candidat pour l'obtention de la lignine et pour la fabrication de charbons actifs à haute valeur ajoutée. En plus de réduire l'impact environnemental des déchets, sa valorisation contribue au développement de l'économie circulaire tout en contribuant à la réduction des coûts de fabrication (TihamerTibor & Grande, 2022).

De nombreuses études ont examiné la valorisation de la lignine sous différentes formes (kraft, lignosulfonates, lignine hydrolytique, ou organosolv) à travers des procédés thermochimiques impliquant des alcools et des catalyseurs acides (Jasiukaityt et al., 2010; Jasiukaityte-Grojzdek et al., 2012). Ces procédés ont permis la production de polymères, de résines, de fibres de carbone ou encore d'adhésifs à partir de la lignine (W. Jiang et al., 2018; Lee et al., 2015; Xiaojun & Guangjie, 2010). Néanmoins, malgré les avancées réalisées dans la transformation de la lignine en matériaux à haute valeur ajoutée, son application dans le domaine de l'adsorption demeure modérément étudiée et encore peu approfondie. Les recherches actuelles, bien qu'encourageantes, restent souvent limitées à l'échelle de laboratoire, avec des performances d'adsorption qui varient fortement en fonction de la nature du précurseur ligninique et des conditions de traitement. Cette variabilité, associée à un manque de standardisation des procédés, freine la valorisation industrielle de la lignine en tant qu'adsorbant. Il devient ainsi essentiel de poursuivre les investigations afin d'optimiser les protocoles de modification et d'activation, dans le but de révéler tout le potentiel de la lignine comme alternative durable et performante aux adsorbants conventionnels.

La lignine peut être extraite de la biomasse lignocellulosique selon plusieurs procédés, chacun ayant ses spécificités et implications environnementales. Les méthodes les plus couramment utilisées incluent l'extraction kraft, le procédé au sulfite (donnant les lignosulfonates), l'extraction hydrolytique (par hydrolyse enzymatique ou acide) et le procédé organosolv. Parmi ces techniques, le procédé organosolv se distingue par son approche plus respectueuse de l'environnement : il repose sur l'utilisation de solvants organiques (tels que l'éthanol, l'acétone ou les glycols) en conditions acides ou basiques douces, permettant l'extraction de lignine relativement pure, sans générer de sous-produits soufrés comme dans le procédé kraft. Cette méthode offre l'avantage de produire une lignine de haute qualité, moins

INTRODUCTION GENERALE

condensée et plus facilement modifiable, ce qui la rend particulièrement adaptée à des applications à haute valeur ajoutée telles que la production de matériaux adsorbants.

Le processus de liquéfaction par conversion thermochimique souvent intégré à l'approche organosolv, joue un rôle crucial dans la valorisation de la lignine. En fragmentant partiellement la structure polymérique de la lignine grâce à des solvants comme l'éthylène glycol, ce procédé facilite l'introduction de groupements fonctionnels et prépare efficacement la lignine à des traitements ultérieurs, comme l'activation chimique pour la production de charbon actif. Ainsi, l'extraction organosolv combinée à la liquéfaction représente une voie prometteuse, à la fois durable et performante, pour la transformation de la lignine en matériaux fonctionnels adaptés aux enjeux environnementaux actuels (Chen et al., 2018; Lee et al., 2015; Xiaojun & Guangjie, 2010).

La lignine est un biopolymère aromatique tridimensionnel très réactif, représentant une ressource prometteuse pour la fabrication de matériaux adsorbants. Grâce à sa structure complexe et riche en groupements fonctionnels (hydroxyles, méthoxyyles, carbonyles, carboxyles), elle présente un fort potentiel pour l'adsorption de divers polluants présents dans les eaux usées, tels que les colorants organiques (bleu de méthylène, rouge congo, Remazol Brilliant Blue R), les métaux lourds (plomb, cadmium, cuivre), les composés phénoliques, les pesticides ou encore certains produits pharmaceutiques (Ludvik & Zuman, 2000; Sellaoui et al., 2023; Taleb et al., 2020; Tan et al., 2021; S. Zhang et al., 2016). Toutefois, dans son état brut, la lignine présente une faible capacité d'adsorption, ce qui limite son utilisation directe comme adsorbant. Afin d'optimiser ses propriétés, des modifications structurales sont nécessaires (Jin et al., 2011; Yao et al., 2014). Parmi les approches innovantes de valorisation, la liquéfaction de la lignine à l'aide de solvants tels que l'éthylène glycol, suivie d'une activation chimique au moyen de l'acide phosphorique (H_3PO_4), s'est révélée particulièrement efficace. Ce procédé permet de générer une structure microporeuse développée, enrichie en groupements oxygénés, qui améliore significativement la capacité d'adsorption des polluants organiques (Jasiukaityte-Grojzdek et al., 2012; Jin et al., 2011).

La conversion thermochimique de la lignine en charbon actif via ce procédé présente plusieurs avantages : utilisation de ressources renouvelables, amélioration des propriétés physico-chimiques du matériau final, coûts réduits, scalabilité et respect de l'environnement. L'éthylène glycol agit comme un agent de liquéfaction efficace, facilitant la dépolymérisation

INTRODUCTION GENERALE

de la biomasse, tandis que l'acide phosphorique induit le développement d'une porosité fine et active ([Benmerzouka et al., 2024](#)).

Dans cette optique, la présente étude vise à combler les lacunes identifiées dans la valorisation de la lignine en proposant une méthode rentable et évolutive pour la production de charbons activés à haute surface spécifique et forte capacité d'adsorption, appelés LEGHs, à partir de la lignine. Pour ce faire, la lignine a d'abord été extraite par voie organosolv, liquéfiée à l'éthylène glycol avant d'être soumise à une activation chimique à l'aide de l'acide phosphorique. Cette approche a permis d'obtenir des matériaux aux propriétés physico-chimiques remarquables. Les LEGHs ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie EDX (SEM-EDX), spectroscopie infrarouge (FTIR), l'analyse termogravimétrique (TGA) et adsorption d'azote à 77 K.

L'efficacité de ces charbons actifs a ensuite été évaluée pour l'élimination de deux colorants synthétiques largement utilisés dans l'industrie textile : le Basic Blue 9 (BB9), un colorant cationique de type oxazine, et le Remazol Brilliant Blue R (RBBR), un colorant réactif anthraquinonique. Ces composés sont connus pour leur toxicité aiguë, leur faible biodégradabilité et leur résistance aux procédés conventionnels de traitement des eaux, ce qui en fait des polluants majeurs des effluents industriels. Leur rejet dans le milieu aquatique peut perturber la photosynthèse, altérer la qualité de l'eau et introduire des substances potentiellement cancérigènes ou mutagènes dans l'environnement ([Olusakin et al., 2022](#); [Parimelazhagan et al., 2022](#)).

L'utilisation de charbons actifs biosourcés à base de lignine pour leur adsorption constitue une solution durable et efficace, réduisant à la fois la charge polluante des eaux usées et la dépendance aux charbons actifs d'origine fossile. Les résultats obtenus démontrent que les LEGHs présentent une forte capacité d'adsorption vis-à-vis du BB9 et du RBBR, ce qui valide leur potentiel en tant qu'alternatives écologiques et économiques aux adsorbants commerciaux.

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres :

Le chapitre 1 explore la structure, la composition et le potentiel de valorisation de la biomasse lignocellulosique, en mettant l'accent sur la lignine et ses applications émergentes dans le domaine des adsorbants

INTRODUCTION GENERALE

Le chapitre 2 présente les différentes étapes de mise en œuvre liées à l'extraction, la valorisation et la caractérisation de la lignine issue de la sciure de bois. Plusieurs méthodes analytiques et spectroscopiques, telles que le dosage gravimétrique, la quantification des cendres, la mesure du taux d'humidité, du carbone fixe, ainsi que la spectroscopie UV-visible, ont été utilisées pour évaluer la composition et la pureté des lignines extraites. Ce chapitre décrit également le protocole de préparation des charbons actifs à base de lignine-EG, en précisant les conditions opératoires, notamment la température, le temps d'activation, ainsi que le temps et le rapport d'imprégnation. Par ailleurs, diverses techniques de caractérisation ont été brièvement présentées, telles que la méthode BET, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la détermination du pH au point de charge zéro, la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse dispersive en énergie des rayons X (SEM-EDX), ainsi que l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Le chapitre 3 traite des résultats relatifs à la caractérisation des lignines extraites et des charbons actifs préparés. L'influence de divers paramètres de préparation des charbons actifs (tels que le rapport d'imprégnation, la température de carbonisation et le temps de maintien) sur le rendement, la récupération chimique et les caractéristiques texturales des LEGHs a été étudiée. Les conditions optimales de préparation du charbon actif ont été déterminées en évaluant la surface spécifique des micropores, le volume microporeux, ainsi que leur contribution respective à la surface totale et au volume total des pores.

Dans le chapitre 4, l'adsorption des colorants synthétiques Basic Blue 9 (BB9), un colorant cationique, et Remazol Brilliant Blue R (RBBR), un colorant réactif anionique, a été étudiée en utilisant deux charbons actifs dérivés de lignine : LEGH350 et LEGH400, préparés respectivement à 350 °C et 400 °C. L'influence de plusieurs paramètres sur la capacité d'adsorption a été évaluée, notamment le pH de la solution, la concentration initiale en colorant, la dose d'adsorbant et la température. L'analyse des données d'adsorption a été réalisée à l'aide des isothermes de Langmuir, Freundlich, Sips et Redlich–Peterson, permettant d'évaluer les mécanismes d'adsorption et la capacité maximale d'adsorption. Les cinétiques d'adsorption ont été modélisées selon les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. En complément, les mécanismes de diffusion intraparticulaire et de diffusion à travers le film limite ont été étudiés pour mieux comprendre les étapes limitantes du transfert de masse. Enfin, l'effet de la température sur l'adsorption a été évalué, et les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° , ΔS°) ont été calculés. Enfin, la capacité de désorption et de régénération des adsorbants a également été examinée afin d'évaluer leurs potentiels de réutilisation.

CHAPITRE I : Revue Bibliographique

I.1. Introduction

La biomasse lignocellulosique constitue une ressource renouvelable abondante et largement disponible à l'échelle mondiale, issue principalement des résidus agricoles, forestiers et des déchets organiques industriels. Composée de trois principaux constituants (la cellulose, l'hémicellulose et la lignine) elle représente une matière première de choix pour la valorisation énergétique et la production de matériaux à haute valeur ajoutée. Parmi ses composants, la lignine se distingue comme un précurseur particulièrement intéressant pour la fabrication de charbons actifs en raison de sa richesse en carbone aromatique, de sa structure tridimensionnelle complexe et de sa stabilité thermique. Extraite principalement par des procédés tels que le procédé kraft, le procédé organosolv ou encore le procédé à la soude, la lignine peut être récupérée à partir des sous-produits de l'industrie papetière ou de la transformation de la biomasse. Des charbons actifs à base de lignine ont ainsi été élaborés avec de grandes surfaces spécifiques, favorisant leur performance dans les processus d'adsorption. Utiliser la lignine permet non seulement de valoriser un sous-produit souvent sous-exploité de l'industrie papetière ou de la bioénergie, mais aussi de produire des charbons actifs performants, adaptés à diverses applications telles que la purification de l'eau, le traitement des gaz ou l'adsorption de composés organiques. Grâce à sa disponibilité locale, son faible coût et son caractère biosourcé, la lignine s'inscrit pleinement dans une démarche de développement durable et d'économie circulaire.

I.2. La biomasse lignocellulosique

I.2.1. Composition de la lignocellulose

À l'échelle moléculaire, la paroi végétale est un assemblage polymérique complexe (figure I-1) constitué principalement de deux grandes fractions : une fraction holocellulosique, de nature glucidique, comprenant la cellulose (40–60 %) et les hémicelluloses (10–40 %), et une fraction ligneuse, de nature phénolique, appelée lignine (15–30 %), ou protolignine dans son état natif. Cette structure composite est également enrichie en quantités mineures de pectines, protéines et minéraux (Schutyser et al., 2018)

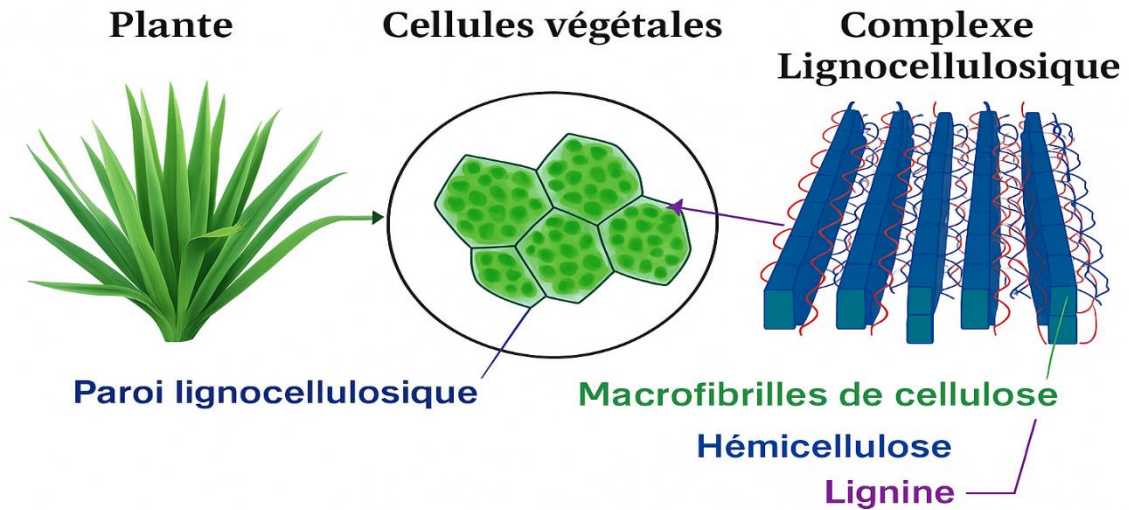


Figure I-1: structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique (Mogni, 2015).

I.2.2. La cellulose

La cellulose est un polysaccharide homogène à structure bien ordonnée (Figure I-2), exclusivement constitué d'unités de D-glucose liées linéairement par des liaisons β -1,4-glycosidiques. Ces chaînes polymériques peuvent atteindre un degré de polymérisation allant jusqu'à 10 000 unités. Les chaînes de cellulose interagissent fortement entre elles via des liaisons hydrogène et des forces de Van der Waals, formant ainsi des fibres semi-cristallines rigides. Ces interactions confèrent à la cellulose une insolubilité dans la plupart des solvants, y compris dans l'eau (Schutyser et al., 2018).

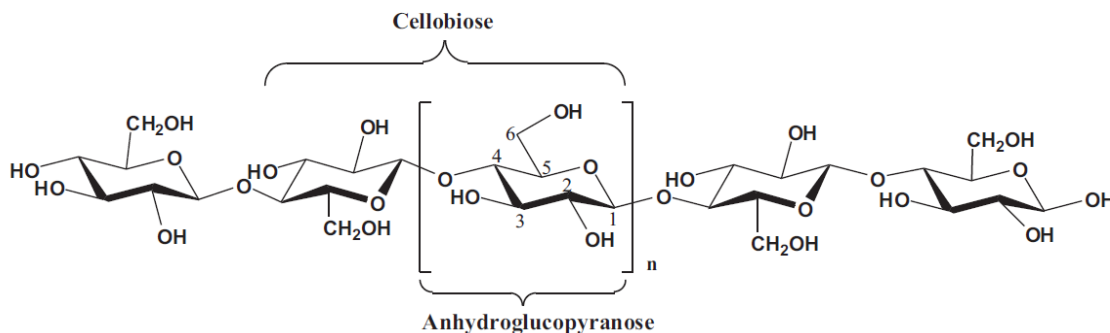


Figure: structure moléculaire de la cellulose

I.2.3. L'hémicellulose

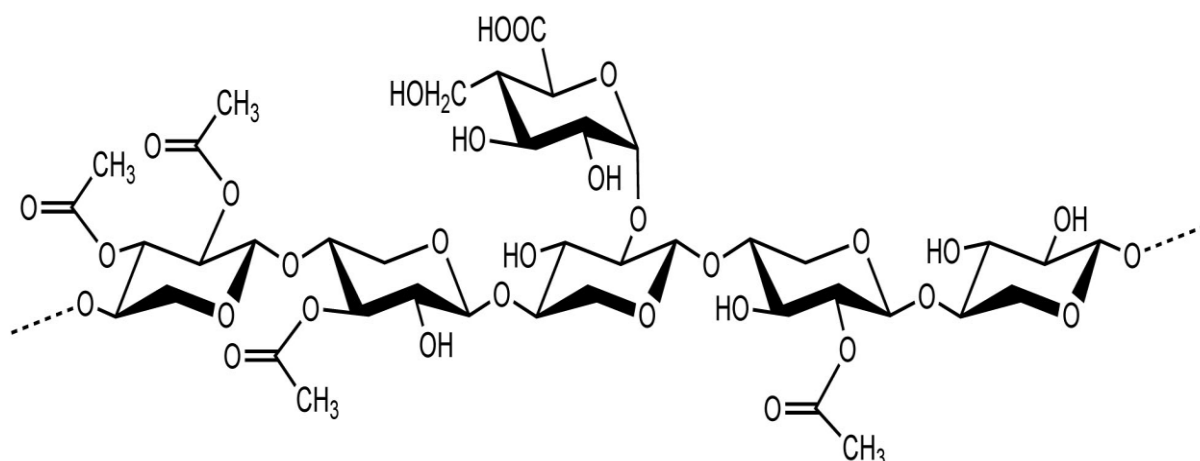


Figure I-2: structure moléculaire de l'hémicellulose (Hu et al., 2020).

Les hémicelluloses représentent le deuxième polymère glucidique majeur de la biomasse lignocellulosique. Ce sont des polysaccharides hétérogènes et ramifiés, caractérisés par une grande diversité structurale et fonctionnelle (Figure I-3). Contrairement à la cellulose, elles sont moins cristallines, ce qui les rend plus sensibles chimiquement. La définition la plus communément admise les décrit comme « l'ensemble des polysaccharides, autres que la cellulose et les substances pectiques, présents dans les parois cellulaires des plantes terrestres, solubles dans l'eau et extraits par des solutions alcalines » (Joseleau, 1980). Ces polymères sont facilement hydrolysés par des acides ou des bases dilués, et présentent une solubilité élevée dans les milieux alcalins, ce qui facilite leur extraction à l'aide de solutions basiques. Cette solubilité accrue et leur structure moins ordonnée les distinguent nettement de la cellulose.

I.2.4. La lignine

La lignine est un polymère phénolique tridimensionnel (Figure I-3), hydrophobe et partiellement amorphe, synthétisé naturellement dans les parois cellulaires des plantes supérieures. Découverte en 1865 par F. Schulze, elle tire son nom du latin *lignum*, signifiant bois. Elle joue un rôle crucial dans la rigidité, la résistance mécanique et la protection contre les agressions biologiques des tissus végétaux. Sa structure complexe résulte du couplage oxydatif de trois types de monolignols : le p-hydroxyphényl (H), le gaiacyle (G) et le syringyle (S) (Figure I-4), dont les proportions varient selon la source de biomasse.

Elle est classée en trois grandes catégories en fonction de l'origine végétale : lignine de bois tendre (résineux), lignine de bois dur (feuillus), et lignine de graminées (herbacées). La

teneur en lignine varie selon ces types : environ 25 à 31 % pour les bois tendres, 16 à 24 % pour les bois durs, et peut atteindre jusqu'à 45 % dans certains matériaux comme la coque de coco.

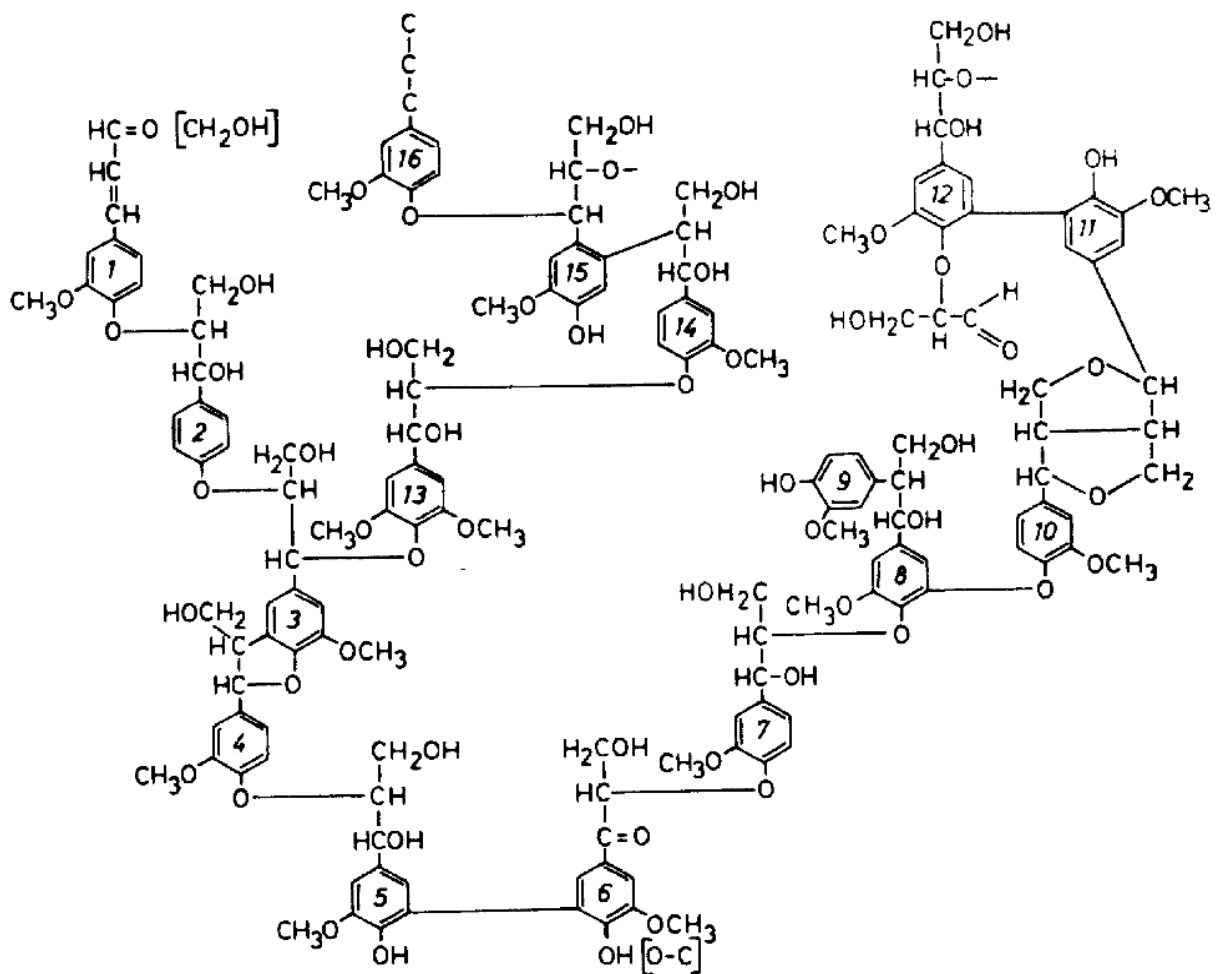


Figure I-3: Structure d'une lignine native de conifère (Marchand, 2018).

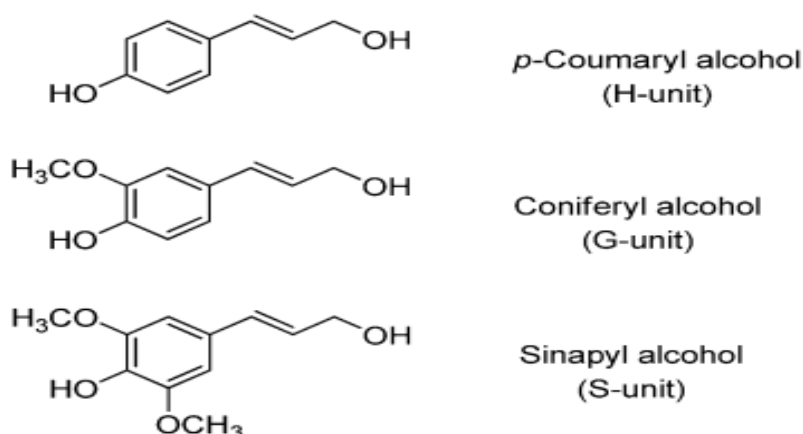


Figure I-4: Structures des sous-unités monolignols H, G et S de la lignine (Liguori et al., 2020).

Il est à noter que ces monolignols (H, G et S) se retrouvent dans des proportions différentes en fonction des espèces. En général, la lignine des résineux (par exemple, le pin, l'épicéa) contient exclusivement des unités G, tandis que la lignine des feuillus (par exemple, le bouleau, le peuplier, eucalyptus) est composée à la fois d'unités G et S. La lignine provenant de la biomasse herbacée contient les trois unités (tableau I-1).

Tableau I-1: Proportions moyennes des unités H (alcool p-coumarylique), G (alcool coniférylique) et S (alcool sinapylique) dans la lignine des bois résineux, de feuillus et chez les herbacées (Tribot, 2020).

Origines	Unités H (%)	Unités G (%)	Unités S (%)
Bois résineux (<i>softwood</i>)	< 5	> 95	~ 0
Bois feuillus (<i>hardwood</i>)	0 – 8	25 – 50	46 – 75
Herbacées	5 – 33	33 – 80	20 – 54

I.2.4.1. Les groupes fonctionnels réactifs de la lignine

La lignine est un polymère complexe et hétérogène, riche en groupes fonctionnels tels que les hydroxyles aliphatiques et phénoliques (–OH), les groupes carboxyles (–COOH), méthoxyles (–OCH₃), carbonyles (–C=O), ainsi que des structures guaiacyles non condensées (figure I-6). Ces fonctions influencent fortement ses propriétés chimiques et physiques, ainsi

que sa réactivité. Les groupes méthoxyles, par exemple, augmentent les distances intermoléculaires en raison de leur encombrement stérique, tandis que les groupes hydroxyles favorisent les interactions hydrogène, réduisant ainsi ces distances (Janshekar & Fiechter, 1983)

Grâce à cette richesse fonctionnelle, la lignine se prête à de nombreuses réactions de fonctionnalisation. Les méthodes explorées comprennent des approches électrochimiques, biologiques, photochimiques et, plus particulièrement, chimiques. La fonctionnalisation chimique suscite un intérêt croissant et peut être réalisée via la dépolymérisation, le fractionnement, la modification des groupes actifs ou encore le greffage de polymères.

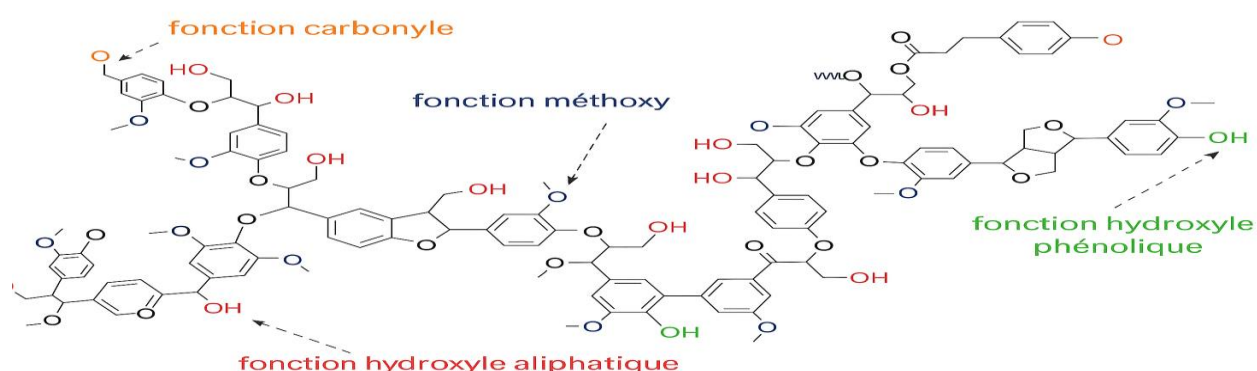


Figure I-5: La lignine et ses principaux groupements fonctionnels (Mogni, 2015)

I.2.4.2. Caractéristiques

En tant que composant majeur de la paroi cellulaire, la lignine confère une certaine rigidité à la paroi cellulaire de la plante, le transport interne de l'eau et des éléments nutritifs, qui va également avoir un rôle de barrière physique contre l'humidité et la protection contre les attaques des microorganismes et les différents pathogènes (Liu et al., 2018) et contribue ainsi à la récalcitrance de la biomasse.

La lignine se caractérise par sa solubilité dans les solutions alcalines mais également dans certains solvants organiques : dioxane, DMSO (diméthylsulfoxyde), pyridine, THF (tétrahydrofurane) et DMF (diméthylformamide) (Mogni, 2015; Schutyser et al., 2018).

I.3. Lignines techniques et procédés d'extraction

I.3.1. Fractionnement basé sur la délignification

La délignification du bois est une technique principalement utilisée par l'industrie papetière (Permata et al., 2021), qui vise à séparer les fibres de cellulose de la matrice lignocellulosique composée de lignine et d'hémicelluloses. Pour cela, divers procédés chimiques ont été développés afin de rompre les liaisons entre ces trois biopolymères.

Quatre procédés de délignification sont majoritairement utilisés (Tableau I-2) :

- Deux procédés soufrés : Kraft et Sulfite, qui font appel à des réactifs contenant du soufre.
- Deux procédés sans soufre : Organosolv et Soda, qui permettent d'obtenir des lignines dépourvues de composés soufrés ou de résidus inorganiques.

Les procédés Kraft et Soda se déroulent en milieu alcalin, généralement en présence de soude (NaOH). Une fois isolées, les lignines extraites sont appelées lignines techniques (ou industrielles). Chaque procédé de délignification produit une lignine ayant des caractéristiques structurales et physico-chimiques différentes, souvent distinctes de celles de la lignine native.

Tableau I-2: Différents procédés de délignification.

Type de procédé	Nom du procédé	Conditions	Réactifs utilisés	Produit final
Procédés soufrés	Sulfite	pH 1-2, 125-175°C	$\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$	Lignosulfonates
	Kraft	pH 13, 150-170°C	NaOH/Na ₂ S	Lignines Kraft
Procédés sans soufre	Organosolv	Température 150-200°C	Solvants organiques	Lignines organosolv
	Soda	pH 11-13, température 150-170°C	NaOH	Lignines soda

I.3.2. Méthode de délignification alcaline

Les milieux alcalins favorisent la délignification de la biomasse et la solubilisation de la lignine, et sont donc fréquemment utilisés dans l'industrie de la pâte à papier.

I.3.2.1. Le procédé Kraft

Le procédé Kraft ([Henriksson et al., 2024](#)), mis au point en 1879 par le chimiste allemand Carl Dahl, est aujourd'hui le procédé de délignification le plus utilisé dans l'industrie papetière. Le terme "Kraft", qui signifie "fort" en allemand, reflète les excellentes propriétés mécaniques de la pâte obtenue par ce procédé.

Ce procédé représente environ 90 % de la production mondiale de lignines. Sa prédominance s'explique par :

- La haute qualité de la pâte produite,
- L'intégration d'un système de récupération chimique efficace,
- L'autosuffisance énergétique du procédé.

Le bois est traité dans une liqueur blanche, un mélange aqueux de soude caustique (NaOH) et de sulfure de sodium (Na₂S).

À l'issue de plusieurs heures de traitement, deux phases sont obtenues :

- Une phase solide : principalement de la cellulose,
- Une phase liquide : appelée liqueur noire, contenant la lignine dissoute.

La lignine est ensuite récupérée par acidification de cette liqueur noire, généralement à l'aide d'un acide fort comme l'acide sulfurique. Une méthode plus écologique, LignoBoost, permet d'utiliser le CO₂ à la place de l'acide fort pour la précipitation ([Tomani, 2015](#)).

La lignine Kraft ainsi obtenue est très condensée, pauvre en liaisons β -O-4, et contient du soufre sous forme de groupes thiol, ce qui peut nuire à certaines applications (ex. : empoisonnement de catalyseurs). Elle est insoluble dans l'eau et possède un poids moléculaire inférieur à celui de la lignine native.

Bien que ses applications commerciales restent limitées, la lignine Kraft est utilisée dans :

- Les additifs pour ciment,
- Les charbons actifs,

- Les résines phénoliques,
- La synthèse de vanilline,
- Et à plus petite échelle dans la fibre de carbone ou comme support d'engrais.

I.3.2.2. Le procédé sulfite

La fabrication de pâte au sulfite constitue le deuxième procédé de production de pâte chimique le plus utilisé après le procédé Kraft (Lobato-Peralta et al., 2021). Elle conduit à la formation de lignines sulfonées, appelées lignosulfonates, caractérisées par la présence de groupes sulfonate (notamment benzyl sulfonate) qui leur confèrent une grande solubilité dans l'eau, y compris à faible pH, contrairement aux autres lignines techniques. Ce procédé peut être réalisé en milieu acide, neutre ou alcalin, selon le sel de (bi)sulfite utilisé (Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Malgré cette flexibilité, sa part de marché a fortement chuté à environ 5 %, notamment en raison de la montée en puissance du procédé Kraft, plus efficace et polyvalent.

Les lignosulfonates obtenus peuvent être isolés par des méthodes telles que l'ultrafiltration, l'extraction ou la précipitation, et sont généralement obtenus sous forme de sels. Ces lignines sont plus hydrosolubles en raison des groupements sulfonates, mais présentent également une teneur en soufre plus élevée (4 à 8 % en masse) que la lignine Kraft, ainsi qu'un taux de dégradation plus important, avec une réduction significative des liaisons β -O-4 et une formation de liaisons C-C. Cependant, la délignification au sulfite est considérée comme moins agressive que le procédé Kraft, ce qui permet de conserver une masse molaire plus proche de celle des lignines natives. En revanche, les lignines issues de ce procédé présentent une teneur relativement élevée en sucres résiduels, ce qui peut affecter certaines applications en aval.

I.3.2.3. Le procédé soda

Le procédé Soda, développé en Angleterre en 1851 par Burgess et Watts, fut le premier procédé chimique industrialisé pour la fabrication de pâte à papier (Bajpai, 2016). À l'origine, il visait principalement le traitement de ressources non ligneuses, telles que la paille, le miscanthus, le lin, la bagasse ou le kenaf (Tribot, 2020). Ce procédé repose sur un traitement alcalin, généralement avec une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à une concentration comprise entre 13 et 16 %, sous des températures modérées (souvent inférieures à 160 °C), adaptées aux plantes herbacées qui présentent une teneur en lignine plus faible et une structure plus ouverte. Contrairement au procédé Kraft, le procédé Soda n'utilise pas de sulfure de

sodium (Na_2S), ce qui permet d'obtenir une lignine sans soufre ; un avantage considérable pour certaines applications industrielles.

La lignine Soda, souvent isolée par précipitation acide, est caractérisée par une faible teneur en liaisons β -O-4 et une meilleure pureté en raison de l'absence de soufre. Elle se distingue des lignines Kraft et sulfite, notamment en termes de structure et de réactivité chimique. Ce type de lignine est valorisé dans diverses applications industrielles, notamment dans la formulation de résines phénoliques (Tejado et al., 2007), en nutrition animale (Baurhoo et al., 2008), et comme agent dispersant (Chen et al., 2018).

I.3.3. Méthodes de délignification acide

I.3.3.1. Le procédé organosolv

Le procédé Organosolv est une méthode de mise en pâte reposant sur l'utilisation de solvants organiques pour dégrader sélectivement la biomasse lignocellulosique sans recourir à des réactifs soufrés (Nitsos et al., 2018). Ce procédé, initialement breveté en 1971 par Kleinert, vise à fractionner efficacement les parois végétales pour isoler la lignine tout en préservant la cellulose. Il est aujourd'hui reconnu comme une technique prometteuse pour la valorisation de la lignine, notamment dans un contexte de bioraffinerie durable

Les solvants utilisés sont généralement des alcools à bas point d'ébullition comme le méthanol ou l'éthanol, choisis pour leur faible coût et leur facilité de récupération. D'autres solvants sont également étudiés : polyols (éthylène glycol, glycérol), éthers cycliques (THF, dioxane), acides organiques (acétique, formique) ou encore des cétones (acétone, MIBK) (Tableau I-3). Le traitement peut être réalisé avec ou sans catalyseur acide, bien que l'ajout d'acides minéraux comme le HCl , H_2SO_4 ou H_3PO_4 améliore significativement la délignification et la récupération des xyloses. Dans ce cadre, la fraction hémicellulosique est co-extraite et peut être séparée de la lignine par précipitation.

Le procédé Organosolv permet donc de séparer la biomasse en trois fractions : une pâte solide riche en cellulose, une lignine précipitée, et un flux aqueux riche en hémicelluloses. Cette lignine, appelée lignine Organosolv, est exempte de soufre, possède une masse molaire faible (~ 5000 g/mol), et conserve une structure proche de celle de la lignine native, notamment grâce à la rupture majoritaire des liaisons β -O-4. Parmi les variantes de ce procédé, le plus couramment étudié est le procédé Alcell, qui utilise un mélange eau/éthanol sous pression (28 bar) et température élevée (190 °C) pour extraire la lignine des copeaux de bois, offrant ainsi

une méthode efficace et relativement douce pour l'obtention d'une lignine de haute qualité (Pye & Lora, 1991; Schutyser et al., 2018).

Tableau I-3: Différents solvants utilisés pour le procédé Organosolv (Nitsos et al., 2018).

Type de lignines Organosolv	Solvants
Alcell	Éthanol/eau
Alcetocell	Acide acétique/eau
Acetosolve	Acide acétique/solution de HCl
ASAM	Sulfite alcaline/Anthraquinone/méthanol /Phénol/Acide/Eau
Batelle/Geneva phénol	Phénol/Acide/Eau
Formacell	Acide acétique/Acide formique/Eau
Milox	Acide formique/Péroxyde d'hydrogène
Organocell	Procédé de mise en pâte avec méthanol, suivi par méthanol et NaOH avec ajout d'anthraquinone dans le procédé

I.3.4. Valorisation de la lignine

La lignine, polymère aromatique naturel abondant dans la biomasse lignocellulosique, a longtemps été considérée comme un sous-produit peu valorisable en raison de sa structure complexe, hydrophobe et récalcitrante. Pourtant, elle suscite aujourd'hui un intérêt croissant dans le cadre d'une bioéconomie circulaire, en tant que ressource renouvelable prometteuse. Les divers types de lignine (kraft, lignosulfonates, organosolv, entre autres) sont désormais exploités ou modifiés chimiquement pour diverses applications industrielles et environnementales.

La valorisation de la lignine s'étend à plusieurs domaines industriels et technologiques, reflétant son potentiel comme matière première renouvelable riche en motifs aromatiques. Voici les principaux secteurs d'application

- ❖ **Production d'énergie et bioénergie** : La lignine est traditionnellement utilisée comme combustible solide dans les papeteries pour produire de la chaleur et de l'électricité (Nitsos et al., 2018; Tian et al., 2017), ainsi que pour générer du gaz de synthèse.
- ❖ **Matériaux composites et polymères** : La lignine est valorisée dans la fabrication de fibres de carbone, de polymères, d'élastomères, de mousses, membranes, résines

phénol-formaldéhyde, colles, liants, et matériaux de friction. Elle sert aussi d'agent de charge ou liant dans les panneaux de bois (MDF, contreplaqué) (Obasa et al., 2022; Singh et al., 2022; S. Wang et al., 2021; W. Zhang et al., 2013).

- ❖ **Produits chimiques aromatiques** : Par dépolymérisation, la lignine peut être convertie en monomères aromatiques tels que benzène, toluène, xylènes (BTX), vanilline, phénol, qui sont des molécules plateformes pour la pétrochimie renouvelable (Arrigo et al., 2024; Huang et al., 2021; Lonchay et al., 2022).
- ❖ **Additifs industriels** : Utilisation comme additif dans le ciment (retardateur de prise), dans l'asphalte (propriétés antioxydantes), dans les caoutchoucs (antioxydants, agents tackifiants), lubrifiants, additifs alimentaires pour animaux, et adjuvants pour béton (super-plastifiants) (Fangueiro et al., 2023; Giles et al., 1974; Ouyang et al., 2010)
- ❖ **Applications émergentes à haute technologie** : La lignine est étudiée pour ses propriétés anti-UV, antioxydantes, retardatrices de flamme, et ses fonctionnalités électriques, notamment dans la fabrication de batteries, catalyseurs, nanotubes et fibres de carbone à haute performance (Haqiqi et al., 2021; Sadeghifar et al., 2017)(Dizhbite et al., 2004)
- ❖ **Agriculture et environnement** : Usage dans la dépollution des eaux usées, amélioration des sols, et comme agent fonctionnel dans des formulations.
- ❖ **Adsorption et traitement des eaux** : La lignine comme adsorbant ou comme charbon actif lignine est efficace pour éliminer des polluants comme les colorants, les composés phénoliques, ou les ions métalliques toxiques des eaux usées grâce à sa forte capacité d'adsorption (Albadarin et al., 2017; Bhuyan & Luukkonen, 2024; Brazil et al., 2020)
- ❖ **Stockage et capture des gaz** : Grâce à sa porosité, il est utilisé pour la capture du CO₂, le stockage d'hydrogène, ou comme support catalytique dans diverses réactions chimiques (Barker-Rothschild et al., 2025)
- ❖ **Supercondensateurs et électrodes**: Le charbon actif lignine est un matériau prometteur pour les électrodes super-condensatrices, offrant une alternative durable aux carbones fossiles (P. Li et al., 2022; Muddasar et al., 2024; S. Wang et al., 2021; Zeng et al., 2019)
- ❖ **Supercondensateurs et électrodes**: Le charbon actif lignine est un matériau prometteur pour les électrodes supercondensatrices, offrant une alternative durable aux carbones fossiles (P. Li et al., 2022; Muddasar et al., 2024; L. Wang et al., 2021).(Zeng et al., 2019)

I.4. La lignine : un adsorbant naturel

La lignine, sous-produit abondant de l'agriculture et de l'industrie papetière, suscite un intérêt croissant en tant qu'adsorbant naturel à faible coût, biodégradable et respectueux de l'environnement. Particulièrement, la lignine issue des déchets agricoles représente une alternative écologique prometteuse aux adsorbants traditionnels, grâce à sa large disponibilité et à son efficacité démontrée dans l'élimination de divers polluants (Jin et al., 2019; Meng et al., 2020). Les matériaux ligniniques, en raison de leurs structures poreuses, offrent de nombreux sites de fixation qui favorisent l'interaction avec les contaminants,

Via des liaisons hydrogène et des forces électrostatiques (J. Li et al., 2019; Paul et al., 2020). Bien que les études sur son utilisation en tant qu'adsorbant soient encore à un stade préliminaire, les résultats obtenus sont encourageants, notamment dans la perspective de développer des matériaux de super-adsorption aux performances supérieures à celles des produits commerciaux actuellement disponibles. Plusieurs travaux ont montré que la lignine peut adsorber une grande variété de polluants, notamment des colorants, des métaux lourds, des acides biliaires, du cholestérol, des surfactants, des pesticides et des phénols (Feng et al., 2016; F. Liang et al., 2013; Ludvik & Zuman, 2000; Nasrullah et al., 2016; Zuman et al., 1988). Toutefois, ses performances restent globalement inférieures à celles du charbon actif, en particulier pour les ions métalliques en solution aqueuse. À l'état brut, la lignine présente une capacité d'adsorption relativement limitée, notamment envers les colorants (Feng et al., 2016; Filho et al., 2007; S. Zhang et al., 2016), mais après modification chimique (oxydation, sulfonation, activation thermique...), ses performances augmentent de manière significative (Jin et al., 2019; Yao et al., 2014). Ainsi, la valorisation de la lignine modifiée, notamment celle issue de déchets agricoles, s'inscrit dans une démarche durable et innovante de traitement des eaux usées, capable de répondre aux enjeux environnementaux actuels.

I.5. La lignine précurseur de charbons actifs

La lignine, polymère aromatique complexe issu de la biomasse lignocellulosique, est particulièrement prometteuse pour la production de charbons actifs (ACs) en raison de sa richesse en carbone et de sa capacité d'adsorption bien documentée (Albadarin et al., 2017; Carrott & Carrott, 2007; Ghane et al., 2023; Gonzalez-Serrano et al., 2004; Hu & Hsieh, 2017; Tan et al., 2021; Z. Yang et al., 2020). Cette valorisation s'inscrit dans une démarche de

développement durable visant à transformer un coproduit abondant en un matériau à haute valeur ajoutée.

Les premières recherches ont montré des résultats encourageants. En 1978, Del Bagno et ses collaborateurs (Del Bagno et al., 1978) ont conçu une installation pilote pour produire du charbon actif à partir de lignine kraft via un procédé d'hydropyrolyse. Le produit final présentait des propriétés comparables à celles des charbons commerciaux.

Rodríguez-Mirasol et ses collaborateurs (Rodríguez-Mirasol et al., 1993) ont obtenu une surface spécifique de 1400 m²/g en activant la lignine à 800 °C pendant 40 heures sous CO₂. Malgré ces performances, le temps de traitement élevé témoigne de la faible réactivité de la lignine.

Gonzalez-Serrano et ses collaborateurs (Gonzalez-Serrano et al., 1997) ont activé la lignine précipitée des liqueurs noires kraft avec du ZnCl₂, atteignant une surface maximale à 500 °C avec un ratio lignine/ZnCl₂ de 1:2,3. Toutefois, l'utilisation du ZnCl₂ est aujourd'hui limitée pour des raisons environnementales.

Hayashi et ses collaborateurs (Hayashi et al., 2000) ont comparé plusieurs agents d'activation, observant que le ZnCl₂ et le H₃PO₄ à 600 °C donnaient des surfaces similaires à celles des ACs commerciaux, tandis que le K₂CO₃ permettait d'atteindre jusqu'à 2000 m²/g, contrairement au Na₂CO₃, dont les performances étaient inférieures.

Zou (Zou & Han, 2001) a montré que la carbonisation est essentielle pour obtenir une forte surface spécifique, en favorisant les réactions de réticulation de la lignine avec le KOH. Il obtient un charbon actif avec une surface spécifique BET (N₂) de l'ordre de 2400 m²/g, une microporosité importante et un volume total de pores supérieur à 1,40 cm³/g

Baklanova (Baklanova et al., 2003) ont utilisé de la lignine hydrolytique et montré qu'une activation vapeur post-carbonisation permettait d'atteindre une surface de 865 m²/g et un volume microporeux de 0,37 cm³/g. Fierro et son équipe (Fierro et al., 2008) ont précisé que la température (400–650 °C), le temps (1–48 h) et le taux d'imprégnation (0,7–1,75) influencent fortement la microporosité, qui provient majoritairement de la lignine. Les charbons actifs préparés par activation chimique de la lignine kraft avec de l'hydroxyde de sodium, de l'hydroxyde de potassium ou de l'acide phosphorique sont des matériaux hautement

microporeux, présentant des surfaces spécifiques apparentes élevées variant entre 940 et 2340 m²/g.

En 2004, Gonzalez-Serrano et ses collaborateurs ([Gonzalez-Serrano et al., 2004](#)) ont utilisé H₃PO₄ comme agent d'activation et obtenu des surfaces spécifiques allant de 1000 à 1500 m²/g à des températures de 350 à 427 °C, avec un ratio optimal H₃PO₄/lignine de 2.

Des recherches plus récentes ont permis d'élargir ces travaux. Imane Moulefera ([Moulefera et al., 2020](#)) ont valorisé directement les liqueurs noires issues du procédé organosolv (Alcell), obtenant un charbon actif avec une surface exceptionnelle de 2550 m²/g et un volume poreux de 1,30 cm³/g à un ratio H₃PO₄/Lignine de 2.

Davide Bergna et ses collaborateurs ([Bergna et al., 2022](#)) ont étudié l'effet des prétraitements acides (HCl, HNO₃, H₃PO₄) et de divers agents d'activation (ZnCl₂, Na₂CO₃, KOH), atteignant jusqu'à 2054 m²/g de surface spécifique, soulignant la grande adaptabilité de la lignine comme précurseur de charbons actifs avancés. En 2024, Cao et al ont préparé des charbons actifs à base de lignine en utilisant deux types d'activation : l'activation physique à la vapeur d'eau et l'activation chimique avec K₂CO₃ et KOH.

L'activation physique a permis d'atteindre une surface spécifique maximale de 1065 m²/g à 800 °C. En activation chimique, les deux agents ont atteint leur performance optimale à 800 °C, mais le K₂CO₃ a permis d'obtenir une surface BET plus élevée (1723,8 m²/g) que le KOH (1523,3 m²/g), tout en favorisant la formation de micropores et de groupes fonctionnels oxygénés. Ces caractéristiques améliorent l'adsorption de polluants tels que le phénol, confirmant ainsi l'efficacité supérieure de l'activation chimique par K₂CO₃ ([Cao et al., 2024](#)).

Dans la même année, Dans l'étude de Yun, un charbon actif a été préparé à partir de lignine sulfatée (KL) par activation chimique utilisant KOH, combinée à un traitement thermique assisté par micro-ondes. Cette approche a permis d'obtenir un matériau avec une surface spécifique de 1342,79 m²/g, tout en réduisant fortement la consommation énergétique par rapport aux méthodes classiques ([Yun et al., 2024](#)). Perezdrienko et son équipe ([Perezdrienko et al., 2001](#)) ont confirmé l'effet des traitements thermique (400–800 °C) et à la vapeur sur l'état d'oxydation des groupes fonctionnels de surface formés lors de la préparation de charbons granulés à partir de lignine de coton. L'étude a été réalisée par spectroscopie infrarouge (IR) et par titration avec des bases de forces variées.

En 2025, Alvarez-Montero et ses collaborateurs ([Alvarez-Montero et al., 2025](#)) ont montré que des charbons actifs ont été préparés à partir de lignine par activation chimique en utilisant trois agents différents : FeCl₃, H₃PO₄ et KOH. L'activation avec KOH a donné la plus grande surface spécifique BET (1389 m²/g) avec une contribution importante de mésopores.

L'activation avec FeCl_3 a produit un solide principalement microporeux avec une surface spécifique de $1063 \text{ m}^2/\text{g}$. Enfin, l'activation avec H_3PO_4 a abouti à la plus faible surface spécifique, soit $467 \text{ m}^2/\text{g}$, essentiellement sous forme de micropores.

Dans la même année, sheng et son équipe développèrent un charbon actif mésoporeux à haute surface spécifique a été synthétisé à partir de lignine comme source de carbone, via un prétraitement hydrothermal suivi d'une activation alcaline. Le charbon actif obtenu, désigné HL-4-200-800, a présenté une surface spécifique élevée de $3057 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $2,80 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Sheng et al., 2025).

I.6. Charbon actif

Les charbons actifs (CA) comptent parmi les plus anciens adsorbants connus. Grâce à leur structure hautement poreuse, ils présentent une très grande surface spécifique, généralement comprise entre 500 et $2000 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui leur confère d'excellentes capacités d'adsorption pour une grande variété de substances. Ils sont couramment utilisés pour l'élimination de nombreux polluants, qu'ils soient organiques ou inorganiques, présents dans les phases liquides ou gazeuses (Acemioğlu et al., 2003; X. Guo et al., 2008; Jin et al., 2019; Ludvík & Zuman, 2000; Mohan et al., 2006).

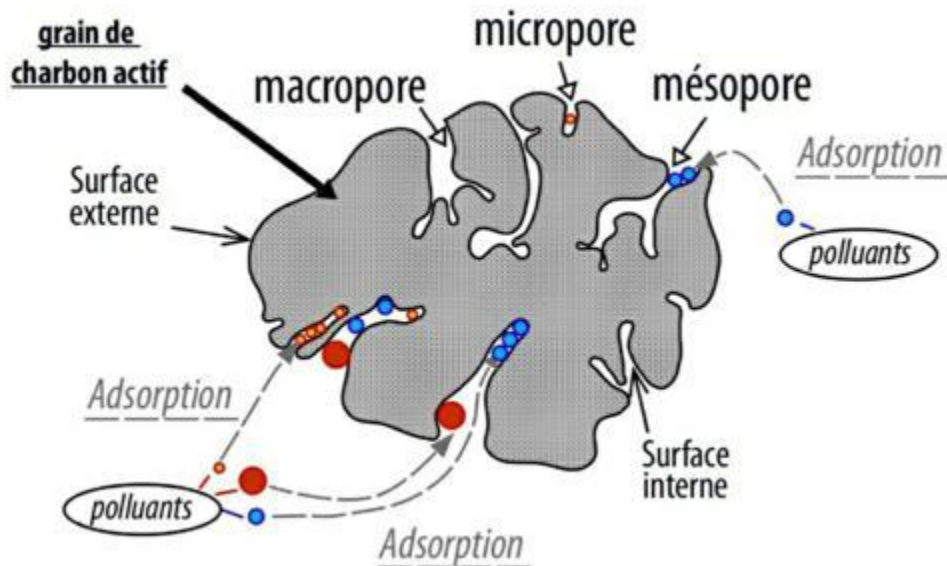


Figure I-6: Structure de charbon actif (Jeanne-Rose et al., 2017).

Les charbons actifs se présentent sous deux formes principales : le charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG). Le CAP, constitué de fines particules de

diamètre inférieur à 0,2 mm, possède une surface spécifique élevée et offre une faible résistance à la diffusion, ce qui permet un taux d'adsorption très rapide. En revanche, le CAG est composé de particules plus grosses, pouvant atteindre 5 mm de diamètre, avec une surface externe plus faible.

Il est généralement privilégié pour l'adsorption de gaz et de vapeurs, ainsi que pour les systèmes à lit fixe, où sa forme granulaire favorise le contact en continu. De plus, le CAG peut être régénéré, contrairement au CAP, dont la régénération est souvent difficile en raison de la complexité de séparation de la poudre du fluide (Sahas, 2007).

I.6.1. Activation des charbons actifs

Il existe essentiellement deux méthodes pour préparer du charbon activé : l'activation physique et l'activation chimique. L'activation physique comprend deux étapes : la carbonisation du matériau de départ et l'activation du charbon obtenu à l'aide de dioxyde de carbone ou de vapeur. Dans l'activation chimique, la carbonisation et l'activation se déroulent simultanément.

I.6.2. Activation physique

L'activation physique est une méthode en deux étapes permettant de transformer un précurseur en charbon actif (CA) à l'aide de gaz oxydants. La première étape, appelée carbonisation, consiste à pyrolyser le précurseur à des températures comprises entre 600 et 900 °C dans une atmosphère inerte,

Généralement à base d'azote. Ce traitement thermique produit un charbon initialement peu poreux. La seconde étape, l'activation, implique le traitement de ce charbon avec un gaz oxydant tel que le dioxyde de carbone (CO₂) ou la vapeur d'eau à des températures variant de 600 à 1200 °C. Ce processus permet l'élimination sélective du carbone amorphe et désorganisé, favorisant ainsi le développement d'une microstructure poreuse (Carrott & Carrott, 2007). L'augmentation de la surface spécifique et du volume des pores est obtenue par l'évacuation de la matière carbonée interne et des composés volatils (Subramanian et al., 2007). Parmi les précurseurs testés, la lignine hydrolytique a permis d'obtenir les matériaux les plus poreux, avec des surfaces spécifiques atteignant 1400 à 1600 m²/g. Toutefois, ces performances élevées ont nécessité des temps d'activation très longs (900 à 1200 minutes) à 750 °C, ce qui engendre une consommation énergétique importante et soulève des questions quant à la viabilité économique et environnementale du procédé (Carrott & Carrott, 2007; Supanchaiyamat et al., 2018).

I.6.3. Activation chimique

L'activation chimique est une méthode efficace de production de charbons actifs, reposant sur l'imprégnation du précurseur lignocellulosique avec des agents chimiques tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'hydroxyde de potassium (KOH) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH), suivie d'un chauffage sous atmosphère inerte (azote) à des températures entre 450 et 900 °C, selon l'agent utilisé. Contrairement à l'activation physique, la carbonisation et l'activation ont lieu simultanément, ce qui permet de générer une structure poreuse plus développée, caractérisée par un volume et une taille de micropores accrus. Ces propriétés rendent les charbons activés par voie chimique particulièrement adaptés aux applications en phase liquide (Barker-Rothschild et al., 2025).

Le rôle de l'agent chimique ne se limite pas à la simple activation : il agit également comme déshydratant, éliminant l'oxygène et l'hydrogène sous forme d'eau, ce qui favorise la formation de porosité dans le matériau carboné. Toutefois, l'impact de l'atmosphère gazeuse durant l'activation reste controversé. Si certaines études (Laine et al., 1989) indiquent que l'activation sous air améliore la surface spécifique (S_{BET}), d'autres, comme celle de Benaddi et al. (1998), ne rapportent aucune influence notable de l'atmosphère sur les caractéristiques texturales lors de l'activation chimique au H_3PO_4 (Benaddi et al., 2000).

Comparée à l'activation physique, l'activation chimique offre de nombreux avantages :

- ✓ Elle permet d'obtenir des rendements plus élevés,
- ✓ Une plus grande surface spécifique et une microporosité importante à des températures modérées, le tout en une seule étape. Les agents les plus couramment utilisés incluent H_3PO_4 , ZnCl_2 , et des composés alcalins (NaOH, KOH, Na_2CO_3 , K_2CO_3). L'activation alcaline au KOH, bien que très efficace pour générer des surfaces BET supérieures à 2000 m^2/g et des réseaux de micropores et mésopores, présente des inconvénients majeurs en termes de rendement en carbone, de toxicité et d'impact environnemental. En revanche, H_3PO_4 , utilisé à des températures plus basses (400–600 °C) avec un rapport d'imprégnation modéré (1,2,3) permet d'obtenir des surfaces spécifiques de 1000 à 1500 m^2/g , principalement mésoporeuses. Il favorise aussi la formation de structures stabilisées via la formation d'esters et polyphosphates, ce qui protège la porosité interne contre une combustion excessive. Grâce à ses performances équilibrées et son faible impact environnemental, H_3PO_4 est devenu l'un des agents d'activation

privilegiés pour la production industrielle de charbon actif ces dernières décennies (Yang et al., 2020).

I.7. les colorants

La couleur est souvent le premier indicateur visible de pollution dans les eaux usées. Même à de très faibles concentrations (moins de 1 ppm), la présence de colorants peut rendre l'eau visuellement inacceptable. Les colorants ou pigments sont largement utilisés dans de nombreuses industries, telles que la fabrication de colorants, la production de papier et de pâte, la coloration alimentaire, la finition textile et les cosmétiques. On estime qu'il existe environ 100 000 colorants commerciaux, avec une production annuelle dépassant 700 000 tonnes métriques, dont environ 2 à 3 % se retrouvent dans les eaux usées industrielles (Demirbas, 2009; Nigam et al., 2000). La pollution de l'eau causée par ces substances, en particulier celles issues de l'industrie textile, constitue un problème environnemental majeur à l'échelle mondiale, en raison des volumes importants d'effluents colorés rejetés dans les milieux aquatiques.

Les colorants utilisés (anioniques, cationiques, neutres ou réactifs) présentent souvent une toxicité élevée et des risques pour la vie aquatique ainsi que pour la santé humaine. Leur structure chimique complexe et leur faible biodégradabilité rendent leur élimination particulièrement difficile. Par conséquent, l'élimination de ces colorants toxiques est devenue une priorité environnementale, motivant de nombreux efforts pour développer des méthodes de traitement à la fois efficaces et économiquement viables. Dans ce contexte, divers matériaux à base de lignine ont été explorés comme adsorbants potentiels.

I.7.1. Remazol Brilliant Blue R (RBBR)

Les colorants synthétiques anioniques sont couramment utilisés dans l'industrie textile, le Remazol Brilliant Blue R (RBBR) étant l'un des exemples les plus notables. Ce colorant est apprécié pour sa capacité à produire une couleur bleue vive et durable sur les tissus. Toutefois, le RBBR appartient à la famille des colorants réactifs, connus pour leur toxicité envers les écosystèmes aquatiques, leur dangerosité pour les organismes vivants, ainsi que pour leurs propriétés cancérigènes, mutagènes et leur potentiel à provoquer des maladies de la peau (Chavan, 2013). Le traitement des eaux usées contenant ce type de colorant vise à éliminer ou à réduire significativement sa concentration, afin de préserver la santé humaine et protéger l'environnement.

Bien que de nombreux travaux aient exploré l'adsorption de colorants synthétiques à l'aide de divers matériaux biosourcés (Kurnia et al., 2024), les études portant spécifiquement

sur l'utilisation de la lignine et de ses dérivés pour l'adsorption du Remazol Brilliant Blue R (RBBR) restent encore limitées. La majorité des recherches se concentrent sur des colorants couramment utilisés tels que le méthylène bleu ou le rouge congo. En comparaison, les investigations sur le RBBR, un colorant réactif largement utilisé dans l'industrie textile et connu pour sa toxicité et sa persistance dans les milieux aquatiques, sont peu nombreuses lorsqu'il s'agit d'adsorbants à base de lignine. Cette lacune dans la littérature scientifique suggère un potentiel de recherche important, notamment dans le développement de matériaux adsorbants lignocellulosiques à faible coût et à haute efficacité pour le traitement des effluents contenant ce colorant.

En 2014, un composite chitosane-lignine alcaline (50 :50) a été synthétisé et utilisé pour l'élimination du Remazol Brilliant Blue R (RBBR), un colorant anthraquinonique présent dans les eaux usées. Le matériau a été caractérisé par des interactions faibles entre les groupes fonctionnels du chitosane (amide, hydroxyle) et ceux de la lignine (éther, hydroxyle). L'adsorption du RBBR sur le composite a suivi le modèle isotherme de Langmuir, avec une capacité d'adsorption maximale de 111,11 mg/g, et a obéi à une cinétique de pseudo-second ordre. Le mécanisme proposé inclut des interactions électrostatiques entre les groupes amine/hydroxyle protonés du composite et les groupes sulfonates (SO_3^-) du colorant, ainsi que des interactions chimiques entre les groupes carbonyles du RBBR et les fonctions actives du composite (Nair et al., 2014).

En 2024, Liang et ses collaborateurs ont présenté une étude présente la transformation de lignine industrielle en un matériau composite à base de charbon microporeux et de polypyrrole (LPC@PPy) destiné à l'adsorption du colorant toxique bleu réactif 19 (H. Liang et al., 2024) Grâce à une stratégie combinée d'activation hydrothermale et de polymérisation in situ, le matériau obtenu présente une structure poreuse enrichie en groupes fonctionnels oxygénés et azotés, favorables à l'adsorption. Le LPC@PPy atteint une capacité d'adsorption élevée de 537,52 mg/g, nettement supérieure à celle des matériaux non modifiés. Il conserve plus de 92 % de son efficacité après 8 cycles. Ce travail démontre l'importance des groupes N-pyridiniques et oxygénés dans le mécanisme d'adsorption et offre une nouvelle voie pour la valorisation de la lignine dans le traitement des eaux usées industrielles.

I.7.2. Le Blue Basic 9 (BB9)

Le bleu Basic 9, également appelé Blue de méthylène (BM), est un colorant cationique largement utilisé pour teindre le coton, le bois et la soie. Ce colorant est couramment utilisé comme modèle en laboratoire en raison de sa forte stabilité chimique et de sa persistance dans l'environnement. Il présente une absorption maximale dans le visible à une longueur d'onde de 664 nm. Le BB9 est un solide vert foncé inodore à température ambiante, qui forme une solution bleue une fois dissous dans l'eau. Sa couleur provient de la présence de groupes chromophores (système conjugué N-S sur l'hétérocycle aromatique) et d'auxochromes (groupes azotés). Même à faible concentration, il est considéré comme toxique pour les organismes aquatiques et les humains : des doses supérieures à 7 mg/kg peuvent provoquer des troubles mentaux, douleurs abdominales, hypertension et nausées.

Face à ses effets nocifs, l'élimination du BB9 des eaux usées est devenue une priorité. Parmi les méthodes développées, l'adsorption utilisant la lignine et ses dérivés se démarque par sa simplicité, son efficacité et son faible coût. Divers types de lignine (industrielle, organosolv, modifiée, activée...) ont été étudiés pour l'adsorption du BB9 avec des résultats prometteurs.

La lignine pure, ainsi que ses composites, ont été étudiés comme adsorbants pour l'élimination du colorant BB9. Dans une étude, la lignine industrielle a montré une capacité d'adsorption modérée de 28 mg/g à 25 °C et pH 6 (S. Zhang et al., 2016). Par ailleurs, l'utilisation de lignine organosolv a également été rapportée. Le processus, réalisé en mode discontinu, a mis en évidence une adsorption dépendante du pH, testée dans une plage allant de 5,0 à 9,0. La capacité maximale obtenue était de 40,02 mg/g à 20 °C.

De la lignine modifiée provenant de la bagasse de canne à sucre a également été étudiée pour l'adsorption du colorant bleu basic 9. Une lignine formique réticulée a été obtenue à partir de ce résidu végétal. L'adsorption s'est révélée dépendante de la température, du pH et de la force ionique. La capacité d'adsorption sur cette lignine modifiée a été déterminée à 34,20 mg/g à pH 5,8, 50 °C et une force ionique de 0,1 (Filho et al., 2007)

De manière similaire, une lignine activée tunisienne a été étudiée par Kriaa et al, pour l'adsorption du BB9. Le pH optimal pour une élimination efficace a été déterminé à 11, et la capacité maximale d'adsorption rapportée atteignait 147 mg/g (Kriaa et al., 2011). Ces résultats

montrent que la lignine activée constitue un matériau d'adsorption prometteur pour l'élimination du BB9 des solutions aqueuses.

Les charbons actifs dérivés de la lignine ont suscité un intérêt croissant en tant qu'adsorbants efficaces et économiques pour l'élimination du colorant Basic Blue 9 (BB9). Fu et al. (96) ont démontré qu'un charbon actif synthétisé à partir de lignine de liqueur noire présentait une capacité d'adsorption élevée de 92,51 mg/g, surpassant d'autres matériaux issus de résidus agricoles et industriels (Fu et al., 2013). Une autre étude, utilisant de la lignine modifiée par l'acide acétique, a révélé un mécanisme d'adsorption principalement chimique (chimisorption), avec une capacité maximale atteignant 63,3 mg/g, dépendante du pH et de la dose d'adsorbant (Feng et al., 2016). Enfin, Albadarin et son équipe (Albadarin et al., 2017) ont évalué des mélanges de lignine activée et de chitosane, qui ont permis d'atteindre une capacité de 36,25 mg/g. Ces travaux confirment le potentiel des charbons actifs à base de lignine, seuls ou combinés, comme solutions durables pour le traitement des eaux colorées par le BB9.

Les recherches récentes ont mis en évidence le fort potentiel des matériaux à base de lignine modifiée pour l'adsorption du colorant Basic Blue 9 (BB9). Les microsphères creuses magnétiques issues de lignine de mélèze ont montré une bonne capacité d'adsorption (31,23 mg/g) et une excellente réutilisabilité, avec plus de 98 % d'efficacité après trois cycles (Y. Li et al., 2016). D'autres formes magnétiques, telles que les microsphères à cœur-coquille Fe_3O_4 @lignosulfonate, ont affiché une capacité nettement supérieure (283,6 mg/g), surpassant la plupart des matériaux lignocellulosiques connus (G. Wang et al., 2019). Par ailleurs, les hydrogels lignine-polymère réticulés ont montré des capacités très élevées, allant jusqu'à 840 mg/g (Domínguez-Robles et al., 2018). Ces travaux confirment que la lignine, lorsqu'elle est fonctionnalisée ou structurée en matériaux avancés, constitue une alternative prometteuse et durable pour l'élimination efficace du BB9 des eaux usées.

I.7.3. Mécanisme d'interaction des colorants

L'adsorption est le processus par lequel les particules de soluté (adsorbat) s'agrègent à la surface d'un solide (adsorbant) et forment un film moléculaire (figure I-8).

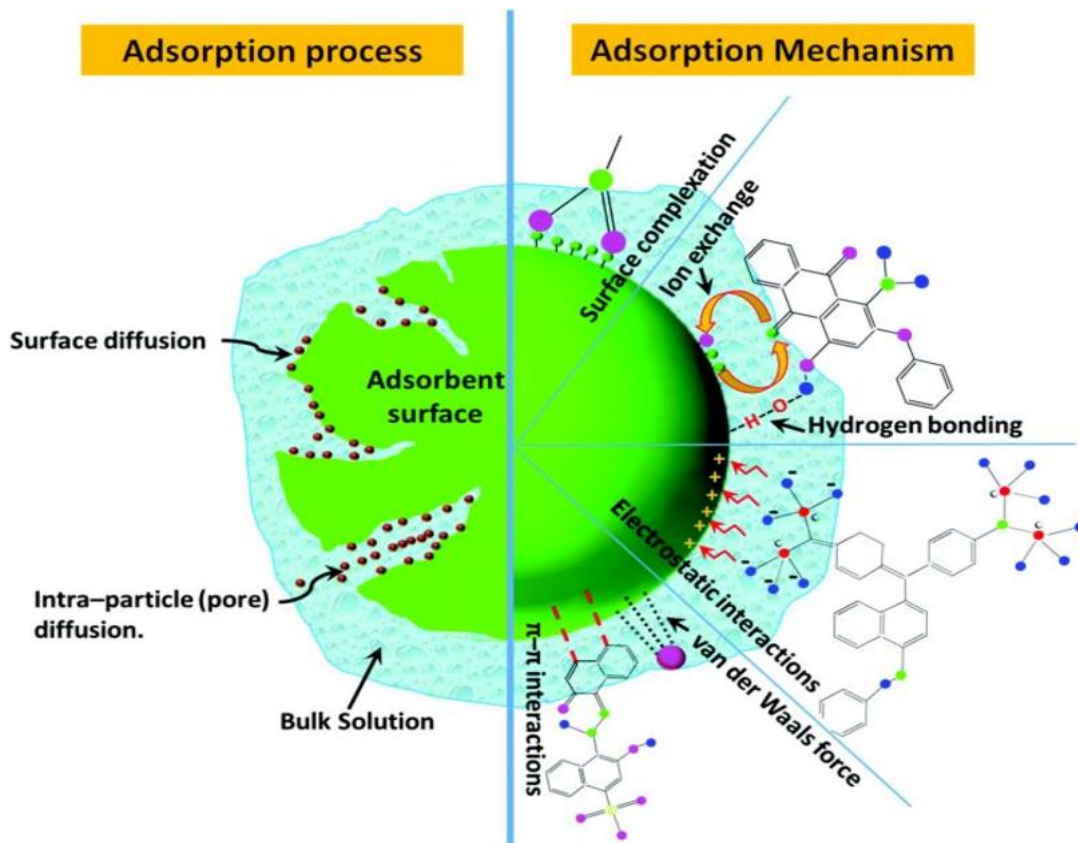


Figure I-7: Processus d'adsorption (Samuel et al, 2024)

En conséquence, la quantité d'adsorbat dissous dans la solution diminue. L'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption) sont les deux méthodes d'adsorption. Étant donné que la lignine contient différents groupes fonctionnels capables d'interagir avec les molécules de colorant, l'utiliser comme adsorbant pour l'élimination des colorants est une stratégie prometteuse. Cela peut être attribué à la teneur relativement élevée en groupes carboxyles aliphatiques et hydroxyles, qui peuvent agir comme sites d'adsorption pour les molécules de colorant chargées positivement via une attraction électrostatique, entraînant un effet synergique d'adsorption et de catalyse. De plus, l'adsorption de colorants par divers adsorbants à base de lignine est considérée comme ayant lieu principalement par des forces telles que l'interaction dipôle-dipôle, l'interaction π , les liaisons hydrogène et les liaisons polaires, assurant l'adsorption des colorants sur la surface de la lignine.

I.8. Méthodes de régénération du charbon actif

Bien que le charbon actif (CA) soit largement utilisé dans les applications industrielles, son coût élevé constitue un obstacle majeur à une utilisation plus généralisée. Une fois saturé

par les espèces adsorbées, il est souvent éliminé dans des décharges, ce qui engendre un gaspillage important (Shah et al., 2023). La régénération du CA saturé est donc indispensable pour réduire les coûts d'exploitation, limiter les pertes de matière et stabiliser le CA épuisé, ce qui permet également de diminuer la consommation de solvants et d'adsorbants dans le processus (Lashaki et al., 2012). Plusieurs méthodes ont été développées à cet effet, notamment les procédés chimiques, le dioxyde de carbone supercritique, les techniques électrochimiques, les micro-ondes et les traitements thermiques (Gamal et al., 2018; Lashaki et al., 2012; Lu et al., 2011; Shah et al., 2023). Le choix de la méthode dépend généralement de la nature du contaminant, des conditions opératoires et du coût de récupération.

I.9. Conclusion

La biomasse lignocellulosique constitue l'une des ressources renouvelables les plus abondantes sur Terre, issue principalement des résidus agricoles, des déchets forestiers et des sous-produits industriels tels que la sciure de bois. Cette abondance, combinée à son faible coût et à sa disponibilité à grande échelle, en fait une matière première idéale pour le développement de matériaux fonctionnels à forte valeur ajoutée. Dans le contexte croissant de la pollution des eaux par des colorants industriels, l'exploitation de cette biomasse pour produire des adsorbants performants et durables s'inscrit dans une démarche à la fois écologique et économiquement viable.

Parmi les constituants de la biomasse lignocellulosique, la lignine se distingue par son intérêt particulier. Ce biopolymère aromatique, majoritairement issu de l'industrie papetière (notamment du procédé kraft), est produit en quantités massives. En 2017, environ 130 millions de tonnes de pâte kraft ont généré près de 70 millions de tonnes de lignine dans le monde. Pourtant, à ce jour, moins de 5 % de cette lignine est valorisée, la majorité étant encore brûlée sur site pour produire de la chaleur ou de l'électricité. Dans une perspective de chimie verte et d'économie circulaire, cette sous-utilisation représente une opportunité stratégique pour développer des matériaux biosourcés innovants

La lignine possède en effet des propriétés physico-chimiques intéressantes pour la fabrication d'adsorbants : grande stabilité thermique, forte capacité de liaison, conductivité, ainsi que des caractéristiques magnétiques et optiques. Ces qualités permettent la conception de matériaux à structure ajustable, adaptés à l'élimination de polluants organiques, notamment les colorants toxiques présents dans les effluents industriels. Des études ont ainsi mis en

évidence le potentiel de la lignine comme précurseur de charbons actifs destinés à la dépollution des eaux usées.

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

II.1. Introduction

La biomasse lignocellulosique peut être valorisée dans le traitement des eaux usées, en tant qu'adsorbants propres, naturels et à faible coût. Les résidus du bois, tel que la sciure, peuvent être utilisés (Gupta & Lataye, 2019; Mashkooor & Nasar, 2020; Yin et al., 2018). Le bois est généralement constitué de trois composants majeurs, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. La cellulose est exploitée industriellement dans la fabrication du papier alors que la lignine est un résidu de cette opération et finit par être brûlé.

La lignine est une ressource sous-exploitée qui peut être utilisée pour la production d'adsorbants efficaces des polluants organiques, métalliques et gazeux. Dans la présente étude, la lignine est considérée comme un résidu du bois qui sera utilisé pour préparer des charbons actifs (ACs), naturel, biodégradable et disponible pour traiter des eaux colorées synthétiques.

Dans ce chapitre, la composition chimique et les caractérisations de la sciure de bois a été établie. Deux méthodes d'extractions de la lignine de la sciure de bois ont été détaillées. Par ailleurs, des analyses détaillées ont été réalisées pour évaluer la teneur, la pureté, les fonctions de surface, les taux d'humidité, les taux de cendre, le carbone fixe. Les conditions optimales de préparation du charbon actif à partir de la lignine-EG avec activation à H_3PO_4 ont été vérifiées. Les effets de la température et du temps d'activation, du temps et du rapport d'imprégnation sur le rendement, la surface BET et le volume des pores des charbons actifs ont été étudiés. En outre, les charbons actifs obtenus ont été caractérisés par l'analyse proximale-ultime, la surface BET, l'analyse FT-IR, pHzpc, SEM-EDX, l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) et la distribution de la taille des particules.

II.2. Matériaux et Méthodes

II.2.1. Préparation de la sciure de bois

La sciure de bois utilisée, a été collectée auprès d'une menuiserie locale à Mostaganem en septembre 2019. Elle se présente sous forme de copeaux ondulés et de longueurs variables, les fibres sont séchées dans un four à 40°C pendant 72 h afin d'éliminer l'humidité en excès. Ensuite, ils ont été broyés et tamisés en utilisant un tamis selon la norme (NF.X11.501) de la marque SAULAS.

La granulométrie finale de la fibre retenue $\leq 200\mu m$ comme indiquées sur la figure II-1.



Figure II-1: Morphologie superficielle de la sciure de bois brute (a) et sciure de bois broyé 200 µm (b).

II.2.2. Extraction de la lignine de la sciure de bois

II .2.2.1. Choix du procédé d'extraction

Parmi les procédés couramment utilisés pour l'extraction des lignines, le procédé organosolv, développés originellement dans les années 1980-1990 comme une alternative respectueuse de l'environnement aux procédés Kraft et sulfite, ces procédés ont connu récemment un regain d'intérêt suite au développement des bioraffineries La lignine obtenue par ce procédé organosolv est dépourvue de soufre, ce qui lui donne un avantage en qualité de matière première pour les industries (Lora & Glasser, 2002) et, théoriquement, de permettre un recyclage des solvants par distillation.

Le procédé organosolv consiste à traiter le bois (préalablement préparé sous forme de copeaux ou en poudre) par des solvants organiques en présence ou pas de catalyseurs acides et porté à des pressions et à des températures élevées. Parmi les procédés organosolv qui a une importance particulière, le procédé dit « Alcell » ; qui utilise le mélange d'eau et d'éthanol pour extraire les lignines de la fibre de bois suivant une chaîne d'extractions à l'échelle industrielle à une pression de 28 bars et à 190 °C (Kendall Pye & Lora, 1991). Les problèmes, notamment de sécurité et de coût finissent par limiter l'utilisation de cette technique (Lei, 2015; Sánchez et al., 2010).

Pour notre travail, la méthode organosolv est testée avec un solvant à faible coût (éthanol), un catalyseur acide (acide sulfurique), la pression atmosphérique et le reflux pendant 24 heures pour extraire la lignine de la sciure de bois. Cette procédure vise à mieux tirer parti

de cette utilisation des déchets et à générer une source de lignine bon marché et plus homogène chimiquement.

II .2.2.2. Extraction de la lignine par éthanol/eau

Avant l'extraction, une étape de 'dewaxing' a été réalisée afin d'éliminer les composés extractibles tels que les cires, protéines et lipides présents dans la paroi cellulaire. Pour extraire la lignine de la sciure de bois, une solution éthanol/eau dans un rapport de 75 mL d'éthanol pour 25 mL d'eau a été utilisée, conformément à la méthode décrite par Quesada-Medina (Quesada-Medina et al., 2010). L'acide sulfurique, utilisé comme catalyseur, a été ajouté à une concentration de 3 % (v/v). Le mélange d'extraction, comprenant la sciure, la solution éthanol/eau et l'acide sulfurique, a été maintenu sous chauffage à reflux pendant 24 heures à pression atmosphérique (figure II.2). À la fin de la réaction, la solution a été filtrée afin d'éliminer la pulpe résiduelle. Le filtrat obtenu a ensuite été évaporé pour retirer un maximum d'éthanol et d'eau. De l'eau acidifiée a été ajoutée au filtrat concentré pour précipiter la lignine. Cette dernière a ensuite été récupérée par filtration, puis lavée et séchée. La figure II-3 illustre l'ensemble de la procédure d'extraction de la lignine organosolv.



Figure II-2: Traitement organosolv de la lignine par montage reflux.

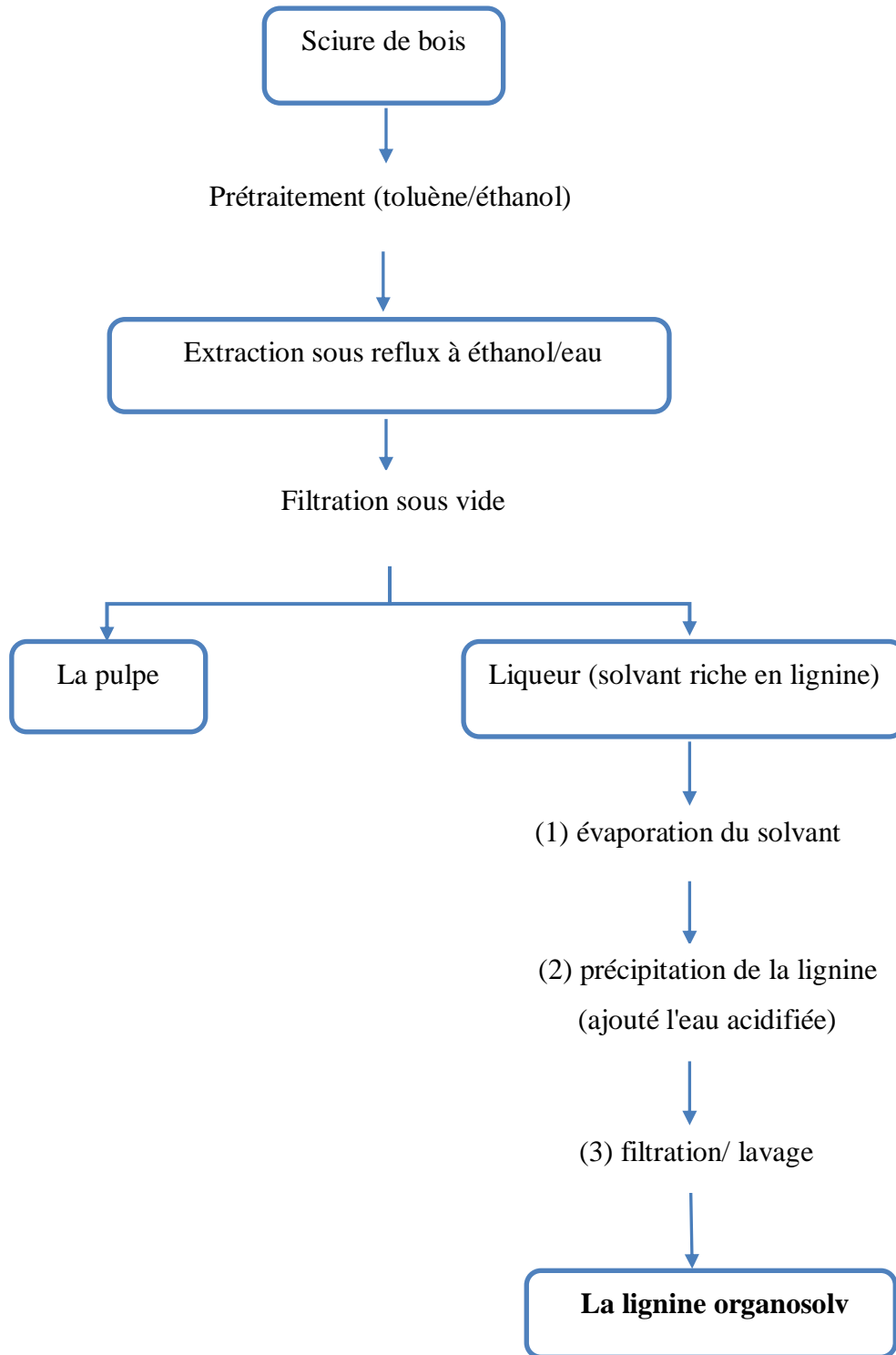


Figure II-3: Organigramme de l'extraction de la lignine organosolv par Ethanol/eau.

II.2.2.3. Extraction de la lignine par l'éthylène glycol (LEG)

La sciure de bois rouge a été liquéfiée à l'aide d'éthylène glycol (EG) dans un rapport massique de 1:5. La liquéfaction a été réalisée dans un ballon rond à deux cols, équipé d'un agitateur mécanique (IKA Labortechnik) et d'un condenseur. Pour catalyser la réaction, 3 % p/p d'acide sulfurique (H_2SO_4), basé sur la masse d'EG, a été ajouté au mélange réactionnel. Le mélange a été chauffé à 150 °C pendant 4 heures dans un bain d'huile siliconée, sous agitation constante à 400 tr/min. À la fin de la réaction, le mélange a été immédiatement refroidi dans un bain de glace afin de stopper la liquéfaction. La lignine liquéfiée a ensuite été précipitée par l'ajout d'un excès d'eau distillée acidifiée à pH 3. Le précipité obtenu a été séparé par centrifugation à 4500 tr/min pendant 10 minutes, et désigné sous le nom de « lignine-EG » (LEG), conformément à la méthode de Jasiukaitytė ([Jasiukaitytė et al., 2010](#)).

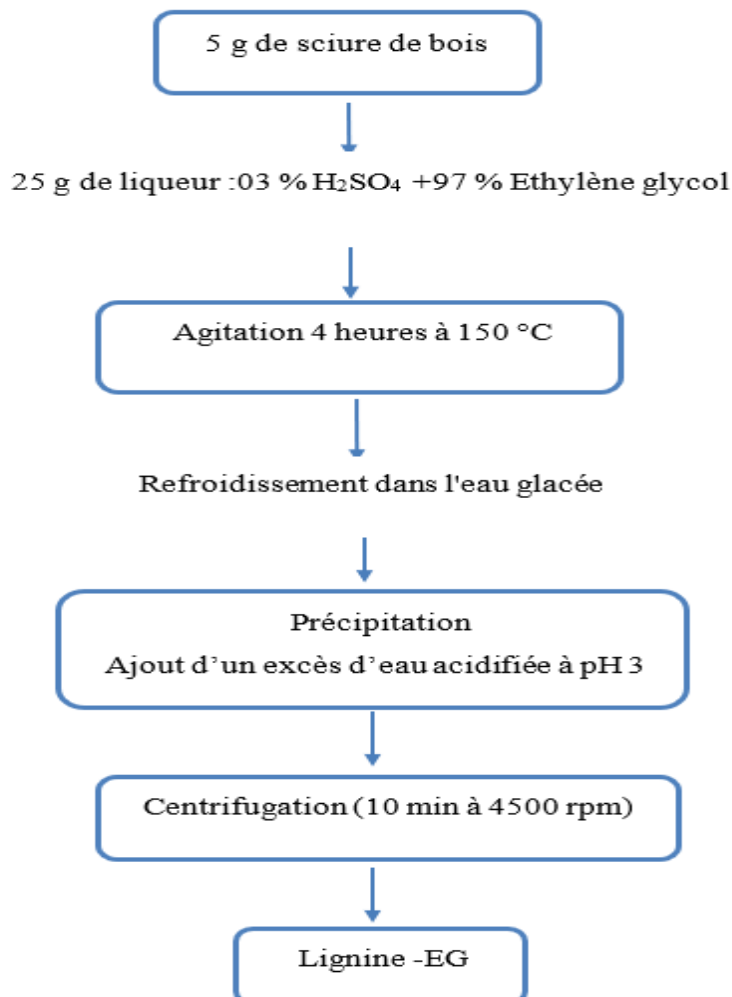


Figure II-4: Organigramme de l'extraction de la lignine par l'Ethylène glycol.

II.2.3. Caractérisations de la sciure de bois

La composition de la matière première est un facteur important qui dicte le choix du précurseur pour la production de charbon actif. La composition chimique du matériau précurseur, principalement les pourcentages de cellulose et de lignine présents dans la sciure de bois ont été déterminés à l'aide de méthodes standard.

II.2.3.1. L'extraction des extractibles

Les extractibles forment la seule fraction qui peut être isolée sans dégrader ni modifier les autres principaux constituants du bois. Ces extractibles qui risquent d'inhiber la préhydrolyse de la sciure de bois, sont éliminés par extraction au soxhlet, un procédé de reflux en continu. Les solvants solubilisent les extractibles contenus dans la matière végétale, qui sont finalement concentrés dans le ballon de récupération (Mellouk, 2009). L'extraction a été réalisée à l'aide d'un mélange solvant organique : éthanol/toluène 1:2 v/v d'un volume v de 100 ml pendant 1 heure, selon les protocoles présentés dans des travaux antérieurs (Benyoucef & Amrani, 2012; Mellouk, 2009). Le choix des solvants se fait de façon à extraire la plus grande quantité d'extractibles. Le temps pré-extraction était de 2 à 3 heures. Enfin, la sciure de bois a été séchée dans une étuve à 80°C pendant 4 à 5 heures. Une masse de 11g de sciure de bois pesée dans une cartouche en cellulose et placée dans l'appareil soxhlet, a été trempée dans 300 ml de solvants organiques. L'extraction a été effectuée à raison de 1 à 4 cycles (trempage/lessivage) par heure. Les expériences ont été répétées trois fois pour garantir la reproductibilité, qui s'est avérée tout à fait satisfaisante.

II.2.4. Composition chimique de la lignine et la lignine-EG

La caractérisation chimique de la lignine et la lignine-EG consiste à déterminer la teneur en eau, matière volatile, organique et minérale. Elles sont déterminées suivant le même mode de calcul de la caractérisation chimique de la sciure de bois.

II.2.4.1. Teneur en eaux et matières sèches

La teneur en eau, et en matières sèches sont déterminées par les normes ASTM (ASTM D 1102-84, 2001. Méthode d'essai standard pour la teneur en cendres dans le bois) (Schorr, 2014). Cette dernière correspond à une perte de masse subie par l'échantillon après séchage dans une étuve à 100°C jusqu'à poids constant. La teneur en eau et matières volatiles (notée H) et exprimée par :

$$H = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \quad (\text{II- 1})$$

m_0 (g) : Tare du creuset.

m_1 (g) : Masse du creuset+ la sciure de bois non séchée.

m_2 (g) : Masse (creuset +sciure de bois) après séchage jusqu'à poids constant

La teneur en matière sèche est exprimée aussi en pourcentage en masse de l'échantillon. Elle est notée M_s et se traduit par l'expression de la teneur en eau :

$$M_s = 100 - H \quad (\text{II- 2})$$

II.2.4.2. Teneur en matières minérales et organiques

L'échantillon subi une calcination à 550°C pendant 6 heures. Le résidu calcine est pesé.

$$M_M = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \quad (\text{II- 3})$$

m_0 (g) : Masse de creuset vide en porcelaine

m_1 (g) : Masse du creuset + l'échantillon

m_2 (g) : Masse du creuset +l'échantillon après calcination pendant 6 heures.

Pour la détermination de la matière organique elle est exprimée par :

$$M_{\text{ORGANIQUE}} = M_{\text{Sèche}} - M_{\text{Minérale}} \quad (\text{II- 4})$$

II .2.4.3. Composition chimique de la sciure de bois

Afin de connaître la composition chimique de la sciure de bois, une succession d'extractions a permis d'isoler les différentes substances contenues dans le matériau (graisses et cires, pectines, hémicelluloses et lignines). Les différents pourcentages ont pu être ainsi calculés. Tous les tests ont été effectués selon les procédures décrites dans la littérature (X. Li, 2004; Lunne et al., 2019) qui reprennent les normes de l'American Society for Testing and Materials (ASTM). (Toutes les concentrations sont exprimées en % massique).



Figure II-5: Extraction par soxhlet.

II.2.4.4. Teneur en graisses et les cires

Pour extraire les graisses et les cires ; 4g de fibres séchées sont mélangés à 400 ml de mélange éthanol - toluène (en proportion volumique 1 :2) dans un soxhlet. L'extraction a été effectuée pendant 08 heures à raison d'environ six siphonages par heure. Puis, le résidu est filtré et séché dans une étuve à 100°C jusqu'à poids constant. (ASTM D 1107-56 (Reapproved 1972) (Li et al, 2004).

$$\% \text{ des graisses et les cires} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (\text{II- 5})$$

m_1 et m_2 étant les masses des fibres avant et après traitement.

II .2.4.5 Teneur en pectine

Pour déterminer le taux de la pectine et quelques autres substances inorganiques ; 2 g de fibres séchées sont traités deux fois par 100 ml d'eau à reflux à 85°C pendant 3h. Puis, le résidu est filtré et lavé à l'eau, séché dans une étuve à 100°C. Après séchage, le résidu est pesé. (ASTM 1110-56 (Reapproved 1977) (Li et al, 2004).

$$\% \text{ de pectine} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (\text{II- 6})$$

m_1 et m_2 étant les masses des fibres avant et après traitement.

II .2.4.6 . Teneur en Holocellulose (comprend la cellulose et l'hémicellulose)

3 g de fibres récupérées après traitement par le mélange éthanol-toluène sont mises dans une fiole contenant 150 ml d'eau distillée, 0,2 ml d'acide acétique glacial et 1 g d'hypochlorite de sodium (NaClO_2). Cette fiole est chauffée dans un bain d'eau maintenu à $70^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$ durant 5 heures sous agitation. Chaque heure, 0,2 ml d'acide acétique glacial et 1 g de NaClO_2 sont ajoutés. Au bout de cinq heures, la fiole est placée dans un bain d'eau glacée jusqu'à ce que la température de la solution ait atteint 10°C . Le contenu de la fiole est ensuite filtré et le résidu est lavé avec 500 ml d'eau distillée (le résidu change de couleur et vire du jaune au blanc). Le résidu est ensuite séché à 100°C jusqu'à poids constant. (ASTM D 1104-56 (Reapproved 1978) (Li et al, 2004).

$$\% \text{Holocellulose} = \frac{m_2 \times m_1}{100 - m_3} \quad (\text{II- 7})$$

m_1 et m_2 étant les masses des fibres avant et après traitement. m_3 étant le résultat obtenu après le test de solubilité des fibres dans le mélange éthanol-toluène (%).

II .2.4.7. Teneur en cellulose

1g d'holocellulose séchée, obtenue à l'issu du test précédent, sont traitées par une solution de soude à 17,5 % massique, pendant 30 min. 50 ml d'eau distillée sont ensuite ajoutés et le mélange est agité pendant 5 min. Puis, le résidu est filtré et lavé par une solution de soude à 8,3 % puis par 40 ml d'acide acétique à 10 %, par 1000 ml d'eau et enfin séché à 100°C jusqu'à poids constant.

$$\% \text{ Cellulose} = m_2 \times m_1 \times m_3 \quad (\text{II- 8})$$

m_1 et m_2 étant les masses des fibres avant et après traitement.

m_3 étant le pourcentage d'holocellulose obtenu à l'issu du test précédent.

II .2.5. Détermination de la teneur et la pureté de la lignine

La teneur de la lignine dans la sciure du bois ainsi que sa pureté peuvent être déterminées par la méthode dite « lignine de Klason » (norme TAPPI 222 om-02, (Tappi, 2011) associée à la méthode par spectroscopie UV (Takahashi et al., 2014) appelée « Acid Soluble Lignin » ou ASL. La pureté en lignine de l'échantillon étudié est déterminée par addition des valeurs obtenues pour la lignine de Klason et pour l'ASL. Cette procédure est une méthode de référence pour la détermination de la lignine dans le bois et dans les autres matières végétales.

II .2.5. 1. Lignine de Klason (lignine insoluble dans l'acide)

Dans un ballon de 1 litre, environ 1 g de matière sèche y est ajouté avec 15 ml d'acide sulfurique à 72%. Le mélange est laissé à température ambiante pendant 2 heures (sous agitation régulière). Ensuite un volume de 560 mL d'eau est ajouté et l'ensemble est porté à ébullition sous reflux pendant 4 heures. Après refroidissement du ballon et filtration sous vide sur un filtre Wattman en fibres de verre préalablement séché et taré, le filtre est rincé abondamment à l'eau déminéralisée afin d'éliminer la matière minérale. Puis il est placé à l'étuve pour séchage à 103 °C avant d'être pesé (Mogni, 2015). La différence de masse du filtre avant et après filtration constitue la quantité de lignines insolubles. Après séchage du filtre, ce dernier doit être calciné à 550°C pendant 6 heures afin de corriger la teneur en lignine insoluble par la teneur en matière minérale. La procédure complète est décrite dans la figure II-6.

Le pourcentage de lignine dans la sciure est exprimé comme un pourcentage massique de la lignine de départ suivant l'équation suivante :

$$\text{Teneur} = \frac{\text{masse du résidu solide} - M_c}{\text{masse de la sciure de bois de départ}} \times \% \text{ matière sèche} \quad (\text{II- 9})$$

M_c : masse des cendres après la calcination.

Le pourcentage de la lignine insoluble (AIL) qui exprime la pureté de la lignine insoluble est exprimé par :

$$\text{AIL} = \frac{\text{masse du résidu solide} - M_c}{\text{masse de la lignin de départ sciure de bois de départ}} \times 100 \quad (\text{II- 10})$$

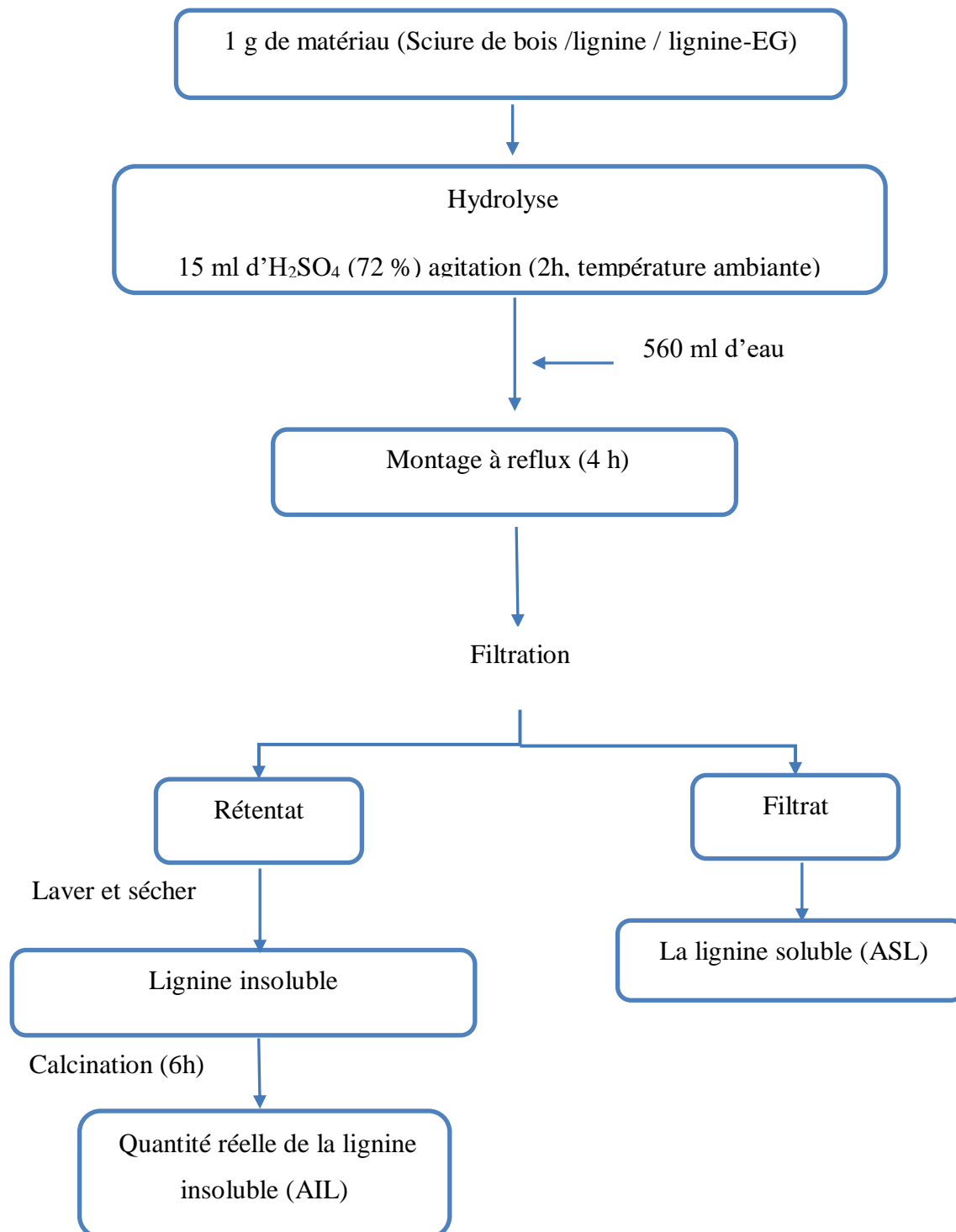


Figure II-6: Organigramme pour la détermination de lignine soluble (ASL) et insoluble (AIL).

II .2.5.2. La lignine soluble

La méthode dite « Acid Soluble Lignin » est une méthode UV (TAPPI, UM250 um-83) (Dence, 1992; Tappi, 2011). Cette technique permet de quantifier le contenu en lignine dans la fraction soluble obtenue par la méthode de « lignine de Klason ». L'absorbance de l'échantillon peut être lu en spectrophotométrie UV à 205 nm. La concentration en lignine soluble [ASL] dans l'acide peut alors être déterminée d'après Sluiter et al., 2006 (Mogni, 2015).

$$[ASL] = \frac{A}{\varepsilon \times l} \times FD \quad (\text{II- 11})$$

Avec :

A : Absorbance.

ε : coefficient d'extinction molaire de la lignine = 128 L g⁻¹ cm⁻¹ à 205 nm.

l : Longueur du trajet parcourue par le rayonnement dans la solution (cm).

FD : Facteur de dilution.

Le pourcentage en lignine soluble (%ASL) est déterminé par calcul direct :

$$ASL (\%) = \frac{\text{Abs (205 nm)} \times V_t \times 100}{110 \times 1000 \times M_i} \quad (\text{II- 12})$$

Où :

V_t : volume total de la phase aqueuse (mL).

M_i : masse sèche initiale de biomasse (g).

II.3. Préparation de charbon actif

Les objectifs du présent travail étaient de préparer des charbons activés à partir de lignine par activation chimique et d'examiner l'influence des conditions de préparation. Quatre paramètres ont été modifiés afin de montrer si une influence des paramètres séparés pouvait être mise en évidence : température du four, le rapport d'imprégnation, le temps d'imprégnation et le temps de calcination. L'interaction des paramètres a également été étudiée.

La méthode d'activation chimique a été adaptée à la production de charbons actifs (ACs). À cette fin, l'acide phosphorique (qualité analytique) a été retenu comme agent de déshydratation. Chaque essai de préparation a été réalisé comme suit : 40 g du précurseur broyé et séché ont été mélangés à des solutions de H₃PO₄ à une concentration de 85% H₃PO₄ en poids. Le rapport d'imprégnation, défini par le rapport en poids de l'imprégnant (H₃PO₄) au précurseur, était de 1;1,5 et 2. Avant l'imprégnation avec H₃PO₄, la lignine a été lavée avec une solution

aqueuse de H₂SO₄ à 1% (p/p), ensuite lavée à l'eau distillée chauffé à 60°C, ensuite elle a été séchée à 60°C pendant 24 h. L'imprégnation a été réalisée dans un réacteur pyrex sous agitation (l'agitation a été utilisée pour assurer l'accès de l'acide à l'intérieur des particules de gâteaux de la lignine) (Gonzalez-Serrano et al., 2004; Jun'ichi Hayashi , Atsuo Kazehaya , Katsuhiko Muroyama & A, 2006). La température et la durée de la réaction étaient respectivement de 25 °C et de 1, 2 et 3 heures. La lignine imprégnée a été traitée thermiquement sous flux continu d'air dans un four à tube horizontal chauffé électriquement. Dans chaque expérience, la température d'activation a été atteinte à une vitesse de chauffage de 10 K/min à 150 °C pendant 1 h et ensuite maintenue pendant un temps défini (1-4h) pour la température désirée de l'activation. (La faible vitesse de montée en température a été utilisée pour minimiser la différence de température entre le mélange et le four, afin d'assurer un temps d'activation suffisant et pour éviter une décomposition rapide de l'échantillon (Kriaa et al., 2011). Différentes températures d'activation dans la gamme de 300 à 900 °C ont été étudiées. Les échantillons activés ont été refroidis à l'intérieur du four, puis lavés plusieurs fois à l'eau distillée chaude jusqu'à obtention d'un pH neutre., et enfin avec de l'eau distillée froide pour éliminer les produits chimiques résiduels. Les échantillons ont ensuite été séchés à 105 °C pendant une nuit, broyés, pesés et conservés dans un flacon hermétique en vue d'utilisations ultérieures. Les domaines des différents paramètres de préparation sont présentés dans le tableau II-1. Les échantillons de charbon sont identifiés par un (LEG) suivi de (H) indiquant l'imprégnation et chiffres indiquant la température d'activation (°C).

Tableau II-1: Les conditions de préparations du AC et les domaines des différents paramètres.

Paramètres	Domaines
Ratio d'imprégnation	1 – 2 (P/P)
Température de carbonisation (°C)	300 – 900
Temps d'imprégnation (h)	1 – 3
Temps d'activation (h)	1– 4

II.3.1. Rendement d'activation

Le rendement du charbon actif (R) peut être considéré comme un indicateur de l'efficacité du processus d'activation chimique. Le rendement en charbon actif est calculé comme le pourcentage du poids du charbon actif obtenu divisé par le poids de la lignine-EG séché (Jun'ichi Hayashi , Atsuo Kazehaya , Katsuhiko Muroyama & A, 2006).

$$R (\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100 \quad (\text{II- 13})$$

m_i : masse initiale de la lignine imprégnée

m_f : masse finale de la lignine imprégnée après calcination

La récupération chimique (CR chemical recovery) a été estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{CR (\%)} = \frac{m_{\text{avant lavage}} - m_{\text{après lavage}}}{\text{masse de l'agent d'activation}} \quad (\text{II- 14})$$

$m_{\text{avant lavage}}$: masse du charbon actif avant lavage

$m_{\text{après lavage}}$: masse du charbon actif après lavage

II.4. Caractérisations des matériaux préparés

II.4.1. Analyse proximale

L'analyse proximale du charbon actif consiste à déterminer le pourcentage en masse de la teneur en humidité, la teneur en matières volatiles, la teneur en cendres et la teneur en carbone fixe. Toutes les analyses ont suivi les procédures standard.

II.4.1.1. Teneur en humidité

La teneur en humidité a été déterminée par la méthode de séchage au four (ASTM D2867 - 09) (Fajobi et al., 2022). Un échantillon de carbone a été placé dans une capsule sèche et fermée (de poids connu) et pesé avec précision. La capsule a été placée avec le couvercle dans un four préchauffé (105°C). L'échantillon a été séché jusqu'à ce qu'il atteigne un poids constant, puis il a été retiré du four et, la capsule étant fermée, il a été refroidi à la température ambiante puis pesée avec précision. Le rapport entre la variation la masse et le masse d'origine exprimé en pourcentage donne la teneur en eau. Il est donné par :

$$\text{Teneur en humidité} = \frac{m_L}{m_0} \times 100 \quad (\text{II- 15})$$

Où :

m_L : masse perdue (masse initiale-masse finale).

m_0 = masse initiale.

II.4.1.2. Pourcentage de matières volatiles

Le pourcentage de matières volatiles des échantillons de CA a été déterminé par la méthode standard (ASTM D5832 - 98) (ASTM International, 2004). Environ 1,0 g de l'échantillon a été prélevé dans un creuset avec couvercle (de poids connu). Le creuset couvert a été placé dans un four à moufle réglé à 950°C pendant 7 minutes. Le creuset couvert a été refroidi à la température ambiante, ensuite pesée. Le rapport entre la variation de la masse et la masse initial, exprimé en pourcentage, donne la teneur en matières volatiles. Il est donné par :

$$\text{Pourcentage de matières volatiles} = \frac{m_L}{m_0} \times 100 \quad (\text{II- 16})$$

Où :

m_L : masse perdue (masse initiale-masse finale).

m_0 = masse initiale.

II.4.1.3. Teneur en cendres

Un échantillon séché de charbon actif pesé à 0,1mg dans le creuset (de poids connu). Le creuset a été placé dans le four à moufle à 650 °C pendant 06 heures. Le creuset a été refroidi à température ambiante. Le rapport entre changement de poids exprimé en pourcentage donne la teneur en cendres (ASTM D2866 - 94) (Method, 2000). Il est donné par :

$$\text{Teneur en cendres} = \frac{m_L}{m_0} \times 100 \quad (\text{II- 17})$$

Où :

m_L : masse perdue (masse initiale-masse finale).

m_0 = masse initiale.

II.4.1.4. Teneur en carbone fixe (CF)

Elle a été calculé par la somme des teneurs en humidité, de cendres et de matières volatiles soustraits de 100 (G. Jiang et al., 2010). La teneur en carbone fixe (FC) est donnée par la formule suivante :

$$\text{CF} (\%) = 100 - (\text{cendre} (\%) + \text{humidité}(\%) + \text{matière volatile}(\%)) \quad (\text{II- 18})$$

II.4.2. Détermination du point zéro charge (pH_{pzc})

Le point du zéro charge du charbon LEG300 et de trois charbons actifs LEGH300, LEGH350 et LEGH400 ont été effectuée par la procédure indiquées par Khormaei (Khormaei et al., 2007). Dans un premier temps, 20 cm³ d'une solution de NaCl 0,01 M ont été placés dans plusieurs erlenmeyers. Le pH de chaque erlenmeyer a été ajusté à une valeur comprise entre 2 et 12 en ajoutant des solutions de HCl 0,1 M ou de NaOH 0,1 M. Ensuite, une quantité de l'échantillon (0,20 g) a été ajoutée à chaque erlenmeyer. Les solutions ont été maintenu sous agitation et à température ambiante. Après 48 heures ; le pH final des solutions a été mesuré. Le pH_{PZC} a été obtenue à partir du tracé de ΔpH (pH_f- pH_i) en fonction de pH_i.

II.4.3. Caractérisation de la porosité

II.4.3.1. Surface spécifique par la méthode BET

Le BET est un outil important pour la caractérisation des charbons activés (CA) car la surface et la taille des pores sont deux paramètres importants pour déterminer la capacité d'adsorption des matériaux (Sinha et al., 2019). La taille des pores et la surface sont également de bons indicateurs des changements structuraux après un traitement chimique ou thermique (NOUI, 2013).

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote gazeux (N₂) sur les matériaux préparés à la température de l'azote liquide (-195,6°C) ont été réalisées à l'aide d'un analyseur d'adsorption Micromeritics 3Flex version 5. Les échantillons ont été dégazés à 180°C pendant une nuit afin d'éliminer toute humidité adsorbée ou autres impuretés liées à la surface de l'échantillon. Les valeurs de surface spécifique (S_{BET}) ont été calculées à partir de l'isotherme d'adsorption expérimentale sur une plage de pression relative de 0,01 à 0,3 en utilisant la méthode standard BET (Brunauer, Emmett et Teller). L'équation de BET est exprimé par l'équation II-19 (Gottipati, 2012) :

$$\frac{P}{V \times (P^0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{(C - 1)}{V_m \times C} \times \frac{P}{P^0} \quad (\text{II- 19})$$

Où :

P : pression d'équilibre du gaz adsorbé.

P^0 : pression de saturation à la température de l'adsorption.

V : volume adsorbé à l'état standard de température et de pression (cm³g⁻¹).

V_m : volume de gaz adsorbé à l'état standard de température et de pression nécessaire pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire par unité de masse de solide (cm^3/g).

C : la constante BET, est lié à l'énergie d'adsorption dans la première couche adsorbée et sa valeur est une indication de l'importance des interactions adsorbant-adsorbat.

Cette formule est appliquée que dans des intervalles réduits de la pression relative ($0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$) et le tracé de l'équation BET en fonction de P/P_0 donne une droite (Benamraoui Faouzia, 2014). L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer les valeurs de C et V_m . La valeur de V_m permet d'accéder à la surface spécifique du matériau par la relation suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m \times a \times N}{M} \quad (\text{II- 20})$$

Avec:

a : surface recouverte par une molécule d'azote adsorbée qui est de $16,2 \text{ \AA}^2$

N : nombre d'Avogadro = $6,02.10^{23}$ molécule/mole.

M : volume molaire de l'azote vapeur ($22,4 \text{ l/mole}$).

Donc la surface spécifique du matériau exprimée en m^2/g est :

$$S_{BET}(\text{m}^2/\text{g}) = 4,355 \times V_m (\text{cm}^3\text{STP}/\text{g}) \quad (\text{II- 21})$$

II.4.3.2. Étude de la microporosité

La microporosité d'un solide peut être étudiée par la méthode développée par Lippens et de Boer (Lippens, 1965), connue sous le nom de méthode du t-plot. Le fondement de cette méthode repose sur le fait que l'adsorption multimoléculaire idéale d'un gaz (en pratique limitée au plus à 5 ou 6 couches) dépend peu de la nature physico-chimique de la surface de l'adsorbant, si aucune porosité ne modifie le processus d'adsorption physique en provoquant la condensation capillaire. La comparaison de l'adsorption, d'un même adsorbat, sur le solide étudié et sur un solide non poreux de même constante énergétique C , peut alors renseigner sur la porosité de ce dernier. En effet, tout écart de l'isotherme par rapport à la courbe standard relative au solide non poreux, s'interprète comme le signe de condensation capillaire ou de microporosité. La méthode du t-plot, consiste à porter le volume du gaz adsorbé par gramme de solide (en cm^3/g) à la

pression relative P/P_0 en fonction de l'épaisseur statistique t (en Å) de la couche adsorbée sur le solide de référence non poreux à cette même pression relative.

La méthode t-Plot est utilisée pour déterminer la surface externe et le volume des micropores des matériaux microporeux en traçant l'épaisseur de la couche adsorbée t en fonction de la quantité adsorbée, comme le montre l'équation (II-22) :

$$t = \left[\frac{13,99}{\left(0,034 - \log\left(\frac{p}{p^0}\right)\right)} \right] \quad (\text{II- 22})$$

Où :

t est l'épaisseur des pores (thickness en anglais) et $\frac{p}{p^0}$ est la pression relative.

La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer l'aire de la surface externe S_{ext} (équation II-23) et le volume des micropores V_{mic} (équation II-24).

$$S_{ext} = \frac{\text{pente} \times \left(\frac{10^{10} A^2}{m}\right)}{F \times 10^6} \quad (\text{II- 23})$$

Où D est le facteur de conversion de la densité =0,0015468, F est facteur de correction de la surface, pour la majorité des échantillons il est pris égale à 1,0.

Le volume des micropores V_{mic} (cm^3/g), peut être calculer en multipliant l'origine à l'ordonné obtenu par t-plot par le facteur de conversion de la densité D . donné par l'équation (II-24) :

$$V_{mic} = \text{ordonnée à l'origine} \left(\frac{cm^3}{g} STP\right) \times D \quad (\text{II- 24})$$

La surface des micropores est ainsi déduite selon l'équation (II-25) :

$$S_{mic} \left(\frac{m^2}{g}\right) = S_{BET} - S_{ext} \quad (\text{II- 25})$$

II.4.3.3. Distribution de rayon des pores :

L'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) classe la porosité en fonction du diamètre des pores en trois catégories principales (Figure II-7) :

- **Micropores** : Diamètre des pores moins de 2 nanomètres (nm)

Ces petits pores offrent une surface élevée et sont efficaces pour l'adsorption de petites molécules. Les matériaux microporeux sont couramment utilisés dans des applications telles que le stockage de gaz, le tamisage moléculaire et l'adsorption de petites molécules organiques et inorganiques.

- **Mésopores** : Diamètre des pores entre 2 nanomètres (nm) et 50 nanomètres (nm)

Les mésopores assurent un équilibre entre la surface et le volume des pores. Ils sont essentiels pour les applications qui nécessitent l'adsorption de molécules plus grosses ou qui requièrent des taux de diffusion plus rapides. Les matériaux mésoporeux sont utilisés pour la catalyse, l'administration de médicaments et l'adsorption de molécules organiques plus grosses.

- **Macropores** : Diamètre des pores supérieur à 50 nanomètres (nm)

Ces pores plus larges sont utiles pour les applications qui impliquent l'adsorption ou l'écoulement de très grosses molécules ou particules. Les matériaux macroporeux sont généralement utilisés dans des applications telles que la filtration, les processus de séparation et comme supports pour les catalyseurs lorsque des débits élevés et une faible résistance à l'écoulement des fluides sont nécessaires.

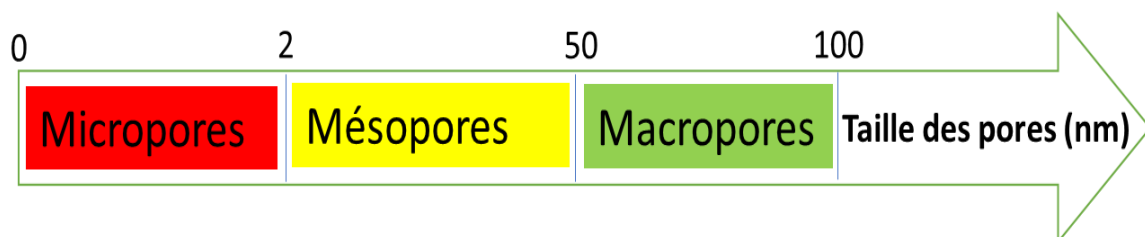


Figure II-7: Classification de la porosité en fonction du diamètre des pores selon (UICPA).

Il est essentiel de connaître la distribution de la taille des pores du charbon actif pour optimiser ses performances dans diverses applications. Elle permet de sélectionner le type de AC approprié, de maximiser la capacité d'adsorption et la sélectivité, d'assurer une diffusion et une cinétique efficaces, de faciliter la régénération et la réutilisation, et de respecter les normes industrielles.

Les données relatives à la distribution de la taille des pores basées sur la méthode NLDFT a été la plus couramment utilisée dans le processus de caractérisation des charbons

actifs et autres solides poreux (Ustinov et al., 2006). Le modèle NLDFT est utilisé pour déterminer la densité du gaz adsorbé dans le pore d'un solide dans certaines conditions et, en pratique, il s'agit d'un processus d'ajustement et de régression très complexe qui compare les isothermes théoriques appelés « noyaux » avec les isothermes expérimentaux et détermine la taille des pores de l'échantillon.

La distribution de rayon des pores est calculée à partir de l'isotherme d'adsorption expérimentale en résolvant l'équation (II-26) d'adsorption intégrale :

$$N_{exp}\left(\frac{P}{P^0}\right) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} N_s\left(\frac{P}{P^0}, D\right) f(D) dD \quad (\text{II- 26})$$

Ici, $N_{exp}(p/p^0)$ représente l'isotherme expérimental ; $N_s(p/p^0, D)$ correspond aux isothermes théoriques individuels dans des pores de diamètre D ; $f(D)$ est la fonction de distribution de la taille des pores à déterminer.

II.4.4. Détermination de la pureté en lignine par UV

Les mesures d'absorption de la lumière UV-visible ont été utilisées pour évaluer de manière semi-quantitative la pureté des échantillons de lignine. L'intensité de l'absorbance est liée au niveau de concentration de la lignine et est proportionnelle au niveau de pureté de la lignine. Par conséquent, une absorbance plus faible indique la présence de matériaux autres que la lignine tels que les hydrates de carbone (Hoareau et al., 2004).

Les spectres UV ont été enregistrés sur un spectrophotomètre UV-Visible Jasco 730V. Les échantillons de lignine organosolv et lignine-EG ont été séchés à 50°C pendant 24 h. Les échantillons de lignine séchés (5 mg) ont été chacun dissous dans 10 ml de dioxane-eau (95 %, v/v) puis une aliquote de 1 ml a été diluée à 10 ml avec de dioxane-eau à 50 % (v/v), et l'absorbance entre 205 et 380 nm a été mesurée. Les mesures ont été mais limité à des longueurs d'onde supérieures à 240 nm en raison de l'absorption de dioxane (K. Wang et al., 2010).

II.4.5. Analyse par spectroscopie IR-TF

La spectroscopie IR est couramment utilisée pour fournir des informations sur la présence ou l'absence de liaisons hydrocarbonées (C-H, C=C, C≡C) et de groupes fonctionnels spécifiques (O-H, N-H, C=O, etc.). Dans la gamme 1500-400 cm^{-1} , il existe une zone complexe avec de nombreuses bandes, plus ou moins fortes, se chevauchant fréquemment les unes les

autres. C'est ce qu'on appelle la région des empreintes digitales. Il est généralement difficile d'identifier des groupes fonctionnels spécifiques dans cette zone, mais elle peut être utilisée pour comparer des échantillons (Gottipati, 2012).

Les analyses infrarouges pour la lignine organosolv, la lignine-EG et les charbons actifs (LEGHs) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre BRUKER ALPHA Platinum-ATR équipé d'un accessoire universel de réflectance totale atténuée muni d'une lentille en cristal de diamant à réflexion interne. 20 balayages en mode transmission ont été recueillis avec une résolution de 4 cm^{-1} dans la gamme de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

II.4.6. Microscopie MEB/EDX

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un type de microscope électronique important et largement utilisé. Les microscopes électroniques à balayage permettent d'analyser et d'observer la surface de matériaux organiques et inorganiques hétérogènes. Le principe consiste à balayer la surface de l'échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons à haute énergie émis par la source d'électrons. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon, produisant divers signaux. Ces signaux qui contiennent des informations sur la topographie de l'échantillon, peuvent être traités pour former une image (Fromm et al., 2003). Associé à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), il est possible de recueillir des informations sur la composition en même temps que des informations topographiques et cristallographiques. Les analyses morphologiques des échantillons de charbon actif ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage à pression variable, HITACHI SU-3500, et la détermination de leur composition chimique élémentaire a été effectuée à l'aide d'un détecteur EDX, THERMO, Ultradry (dérive de silicium).

II.4.7. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une méthode de caractérisation qui consiste à exposer un adsorbant solide à des conditions de température élevée tout en mesurant la perte de poids correspondante de cet échantillon. L'ATG est essentielle pour déterminer la teneur en cendres, les matières volatiles et la stabilité thermique d'un échantillon testé. L'ATG consiste à exposer l'échantillon à des températures élevées allant jusqu'à 900°C de manière graduelle tout en mesurant le poids de l'échantillon au fur et à mesure qu'il est chauffé. Lorsqu'une perte de masse est enregistrée, c'est parce que des composants volatils se dégagent (Condassamy, 2016b).

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée dans un analyseur TGA/SDTA RSI de Mettler Toledo. Les échantillons de 7 mg ont été chauffés de 25 à 900°C à un débit de 10

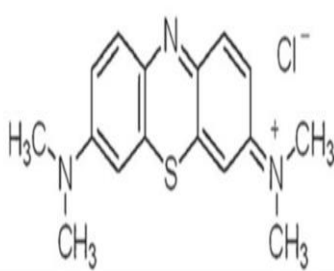
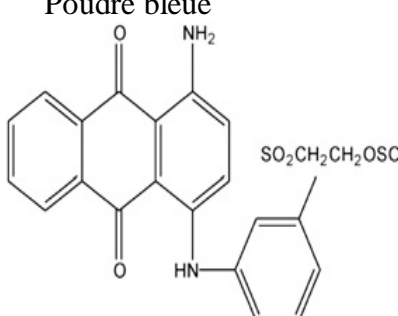
°C par minute sous flux d'azote constant avec un flux de 40 mL/min. Par la suite, la courbe TGA obtenue est traitée par dérivation pour obtenir la courbe DTG décrivant la vitesse de décomposition de la lignine en fonction de la température (Schorr, 2014).

II.5. Expériences d'adsorption

II.5.1 Colorants étudiés

Dans cette étude, le choix de polluant est porté sur le bleu basique 9 (BB9) qui est un colorant cationique et sur le remazol brillant blue R (RBBR) qui est un colorant réactif anionique. Les colorants BB9 et RBBR de qualité analytique ont été obtenu auprès de Sigma-Aldrich (USA). Ils sont utilisés sans aucune purification préalable. Les propriétés et les structures du BB9 et RBBR sont présentées sur le tableau II-2.

Tableau II-2: Caractéristiques et structure du BB9 (Sci et al., 2011) et RBBR (Hii, 2021).

Propriétés physico-chimique		
Nom commercial :	Bleu de Méthylène	Remazol Brillant Blue R
Nom générique :	Bleu basique 9	Bleu réactif 19
Abréviation :	BB9	RBBR
Numéro d'indice de couleur :	52015	61200
Formule chimique :	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$
Masse molaire :	319,852 g/mole	626,533g/mole
λ_{max} :	664(nm)	594 (nm)
Apparence :	Poudre vert foncé	Poudre bleue
Structure chimique		

II.5.2. Adsorbants

Les différents charbons actifs préparés par imprégnation à H_3PO_4 avec des rapports d'imprégnation de 1 ; 1,5 et 2 et à des températures d'activations allant de 300 °C à 900 °C ont été testés dans d'adsorption du BB9 et RBBR. Les charbons actifs ont été préparé pour les tests d'adsorption en éliminant l'humidité à l'aide d'un four pendant 24 heures puis placés dans un dessiccateur.

II.5.3. Choix de l'adsorbant

II.5.3.1. Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été effectués en batch. Le procédé consiste à mettre en contact une quantité de matière avec un volume d'une solution de colorant de concentration initiale connue. L'agitation est maintenue constante à 350 rpm, Après un temps voulu, la suspension est centrifugée à 4000 rpm pendant 10 min, la concentration résiduelle est déterminé par un spectre UV / VIS Jasco 750 aux longueurs d'ondes maximales des colorants. Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

Les quantités adsorbées et les rendements d'éliminations sont calculées par les équations (II-27) et (II-28) respectivement :

$$q_e \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{II- 27})$$

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{II- 28})$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g).

V : Volume de la solution (L).

C_0 : concentration initiale du soluté dans la solution liquide (mg/l).

C_e : concentration à l'équilibre du soluté dans la solution liquide (mg/l).

m : masse d'adsorbant (g).

Afin de déterminer la meilleure adéquation de l'isotherme et de la cinétique d'adsorption du BB9 et du RBBR sur le LEGH350 et LEGH400, trois méthodes d'analyse d'erreur ont été utilisées pour évaluer les données : le coefficient de corrélation ajusté (Adj. R^2), le chi-carré non linéaire (χ^2) et l'écart-type normalisé (Δq).

L'erreur de (χ^2) (Ngakou et al., 2019)est calculée à partir de l'équation (II-29) :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{i,exp} - q_{i,cal})^2}{q_{i,cal}} \quad (\text{II- 29})$$

L'écart-type normalisé (Saadi et al., 2015) est calculé à partir de l'équation (II-30):

$$\Delta q(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum \left[\frac{(q_{i,exp} - q_{i,cal})}{q_{i,exp}} \right]^2}{n - 1}} \quad (\text{II- 30})$$

Où n est le nombre d'échantillons, $q_{i,exp}$ est la capacité d'adsorption expérimentale obtenue à partir des résultats de laboratoire et $q_{i,cal}$ est la capacité d'adsorption calculée à partir de l'isotherme.

II.5.3.2. L'étude de l'équilibre d'adsorption

La représentation réussie de la séparation adsorptive dynamique du soluté de la solution par un adsorbant dépend d'une bonne description de l'équilibre entre les deux phases. L'équilibre d'adsorption est établi lorsque la quantité de soluté adsorbée sur l'adsorbant est égale à la quantité adsorbée (Gottipati, 2012). Les isothermes d'adsorption à l'équilibre ont été représentées en traçant la concentration en phase solide (q_e) en fonction de la concentration en phase liquide (C_e) du soluté.

II.5.4. Conditions opératoires

Différents paramètres tels que la concentration initiale de colorant, le pH initial, le dosage d'adsorbant et la température de la réaction dans un système discontinu ont été étudiés afin d'obtenir les conditions optimales pour l'adsorption des deux colorants sur le charbon actif. Le tableau (II-3) et (II-4) résume toutes les expériences d'adsorption en mode batch.

Tableau II-3: Résumés de toutes les expériences d'adsorption de BB9.

	Paramètres			
	pH initiale	Dosage (g/L)	Concentration initiale (mg/L)	Température (°C)
Effet du pH initial	2 - 12	1	500	25
Effet de la dose	6,4	1-3	300	25
Effet de la concentration	6,4	1	25 - 1000	25
Effet de la température	6,4	1	100	25 - 55

Tableau II-4: Résumés de toutes les expériences d'adsorption de RBBR.

	Paramètres			
	pH initiale	Dosage (g/L)	Concentration initiale (mg/L)	Température (°C)
Effet du pH initial	2 - 12	1	800	25
Effet de la dose	2	1-3	600	25
Effet de la concentration	2	1	25 - 1000	25
Effet de la température	2	1	100	25 - 55

II.5.5. Effet des paramètres du procédé

II.5.5.1. Effet du pH

L'effet du pH sur la capacité l'adsorption de nombreux polluants organiques et inorganiques a bien été démontré (D. Zhang et al., 2016), En effet, le changement de pH modifie l'équilibre chimique des groupes ioniques présents dans l'adsorbant et le colorant, ce qui influence l'interaction électrostatique. Dans la présente étude, l'adsorption de BB9 et RBBR sur LEGH350 et LEGH400 ont été évalué dans la gamme de pH de 2 à 12. Les expériences préliminaires ont été réalisées dans des conditions expérimentales définies. (Temps : 24h, $C_{0(BB9)}$: 500 mg/L, $C_{0(RBBR)}$: 800 mg/L, rapport S/L : 1 g/L, température ambiante).

II.5.5.2. Effet du rapport solide/liquide

Le dosage de l'adsorbant est un paramètre important car ce facteur détermine la capacité d'un adsorbant pour une concentration initiale donnée de l'adsorbat. Un dosage inadéquat peut entraîner une sous-utilisation ou une sur-utilisation de l'adsorbant, ce qui peut affecter l'efficacité globale du processus d'adsorption. L'effet de la dose de LEGH350 et LEGH400 sur l'élimination du BB9 et RBBR ont été étudié dans la gamme de 1,0-3,0 g/L.

II.5.5.3. Effet de la concentration initiale de colorant

L'effet de la concentration initiale de colorant a été réalisé en utilisant différentes concentrations initiales de colorants (25 - 1000 mg/L). Les variables de l'expérience telles que le dosage de 1 g/L, le pH naturel de la solution pour le BB9 et pH 2 pour le RBBR, le temps de contact de 24 heures et la température ambiante ont été fixées de manière constante pour les deux matériaux.

II.5.5.4. Effet de la température

L'influence de la température a été étudiée dans l'intervalle 25 - 55 °C pour l'adsorption des colorants BB9 et RBBR sur le LEGH350 et le LEGH400. Les solutions ont été plongé dans un bain marie thermostaté pour préserver la température désirée constante.

II.5.6. Isothermes d'adsorptions

Afin d'optimiser la conception d'un système d'adsorption pour éliminer le colorant, il est important d'établir les corrélations les plus appropriées pour les données d'équilibre de chaque système. Les modèles d'isothermes à deux paramètres Langmuir et Freundlich et à trois paramètres Sips et Redlich-Peterson ont été utilisés pour décrire la relation d'équilibre non linéaire entre le colorant adsorbé BB9 sur les charbons actifs LEGH350 et LEGH400. Les différents isothermes sont présentés dans le tableau (II-5) :

Tableau II- 5: Isothermes d'adsorptions.

Nombre de paramètres	Modèles	Equations	Références
Deux paramètres	Langmuir	$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$	(Langmuir, 1917)
	Freundlich	$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$	(Freundlich, 1907)
Trois paramètres	Sips	$q_e = \frac{q_m \times (K_s \times C_e)^{ns}}{(1 + K_s \times C_e)^n}$	(Sips, 1948)
	Redlich-Peterson(R-P)	$q_e = \frac{k_R \times C_e}{1 + a_R \times C_e^g}$	(Redlich & Peterson, 1958)

La théorie de l'isotherme de Langmuir (Ngakou et al., 2019) repose sur deux hypothèses selon lesquelles les forces d'interaction entre les molécules adsorbées sont négligeables et que la couche adsorbée est unimoléculaire. L'isotherme d'adsorption de Freundlich (Ahmed & Dhedan, 2012) est un modèle empirique qui prend en compte des énergies d'adsorption hétérogènes sur la surface de l'adsorbant. Le modèle d'isotherme de Sips (Sips, 1948) est une combinaison des modèles d'isothermes de type Langmuir et Freundlich, et il est censé décrire de manière beaucoup plus précise les surfaces hétérogènes. À de faibles concentrations

d'adsorbats, l'isotherme de Sips se rapproche de l'isotherme de Freundlich, tandis qu'il se rapproche de l'isotherme de Langmuir à des concentrations élevées (il prédit une capacité d'adsorption en monocouche caractéristique de l'isotherme de Langmuir). Le modèle R-P est un autre modèle hybride combinant les modèles de Langmuir et de Freundlich (Redlich & Peterson, 1958), qui a été fréquemment appliqué dans les processus d'adsorption homogène ou hétérogène. Le modèle d'isotherme R-P contient trois constantes k_R , a_R , g ou le mécanisme d'adsorption est hybride et ne suit pas l'adsorption monocouche idéale.

II.6. Etude cinétique

L'étude cinétique de la fixation des solutés vise à comprendre comment les entités se déplacent de la solution vers les sites actifs du matériau. Elle repose généralement sur l'utilisation de modèles descriptifs qui nous aident à caractériser les mécanismes impliqués et à calculer les paramètres nécessaires pour la modélisation. Cette étape est cruciale car elle nous permet d'identifier les facteurs qui limitent l'efficacité de la fixation, ce qui contribue à définir les conditions optimales de fonctionnement (Mogni, 2015).

Les modèles cinétiques ont été utilisés pour tester les données expérimentales et pour déterminer le mécanisme d'adsorption et son étape potentielle de contrôle de vitesse, qui incluent le transfert de masse et la réaction chimique. La cinétique d'adsorption est exprimée comme le taux d'élimination du soluté qui contrôle le temps de séjour du sorbat à l'interface solide-solution. Ces modèles incluent des modèles de pseudo-première ordre et de pseudo-deuxième ordre (Tableau II.6).

Tableau II- 6: Modèles cinétiques.

	Modèle cinétique	Références
Pseudo-premier ordre	$q_t = q_e(1 - \exp(-K_1 \times t))$	(Lagergren, 1898)
Pseudo-second ordre	$q_t = \frac{K_2 \times q_e^2 \times t}{1 + K_2 \times q_e \times t}$	(Aurich et al., 2017)

II.6.1. Mécanisme d'adsorption :

Il est important de prévoir l'étape limitant de la vitesse dans le processus d'adsorption pour comprendre le mécanisme d'adsorption. Pour un processus d'adsorption solide-liquide,

deux modèles de diffusion intraparticulaire ont été appliqués aux données expérimentales : le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris et le modèle de diffusion du film de Boyd. Il est toujours important de prédire l'étape limitante dans un processus d'adsorption pour comprendre le mécanisme associé au phénomène. Pour un processus d'adsorption solide-liquide, le transfert de soluté est généralement caractérisé soit par un transfert de masse externe, soit par une diffusion intraparticulaire, ou les deux. En général, trois types de mécanismes sont impliqués dans le processus d'adsorption, comme suit :

1. Ion métallique du liquide en vrac vers le film liquide ou la couche limite entourant l'adsorbant.
2. Transport des ions solutés du film limite vers la surface externe de l'adsorbant (diffusion en film).
3. Transfert des ions de la surface vers les sites actifs intraparticulaires (diffusion en particules).
4. Adsorption des ions par les sites actifs de l'adsorbant. Comme la première étape n'implique pas l'adsorbant et que la quatrième étape est un processus très rapide, elles ne sont pas considérées comme les étapes limitantes. Par conséquent, les étapes limitantes dépendent principalement de la diffusion en film ou de la diffusion en particules (Gottipati, 2012).

II.6.1.1. La diffusion intraparticulaire

Modèle de Weber et Morris Basé sur la deuxième loi de Fick, indique que si le processus d'adsorption est influencé par la diffusion intraparticulaire, l'absorption de l'adsorbat, q_t , varie linéairement avec la racine carrée du temps ($t^{0,5}$). L'expression mathématique du modèle de diffusion intraparticulaire (Weber & Morris, 1963) qui a été utilisée est :

$$q_t = K_{id} \times t^{0,5} + C \quad (\text{II- 31})$$

Où q_t est la quantité de BB9 adsorbée au temps t , K_{id} ($\text{mg/g min}^{0,5}$) est la constante de vitesse de la cinétique de diffusion intraparticulaire, C est la constante associée à l'épaisseur de la couche limite. S'il y a diffusion intraparticulaire, q_t en fonction de $t^{0,5}$ sera linéaire et si le tracé passe par l'origine, le processus limitant la vitesse est uniquement dû à la diffusion intraparticulaire. Dans le cas contraire, un autre mécanisme que la diffusion intraparticulaire est également impliqué (Basu et al., 2018).

II.6.1.2. Le modèle de Boyd

Le modèle de Boyd (Boyd et al., 1947) détermine si la principale résistance au transfert de masse se trouve dans la fine pellicule (couche limite) entourant la particule adsorbante ou dans la résistance à la diffusion à l'intérieur des pores (utilisé pour distinguer entre la diffusion dans le film externe et la diffusion dans les pores de l'adsorbant). Il permet de déterminer quelle étape contrôle réellement la vitesse d'adsorption. Ce modèle s'exprime comme suit :

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Bt) \quad (\text{II- 32})$$

où q_e et q_t sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée instantanée (au temps t) de la phase adsorbée, B est la fonction mathématique de F.

Pour l'équation (II-32), Reichenberg (Reichenberg, 1953) a obtenu les approximations suivantes :

Pour les valeurs de $F > 0,85$:

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (\text{II- 33})$$

Et pour les valeurs de $F < 0,85$:

$$Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3} \right)} \right)^2 \quad (\text{II- 34})$$

Les courbes de B_t en fonction de t ont été utilisées pour prédire le mécanisme du processus d'adsorption. Si les courbes sont linéaires ou non linéaires et ne passent pas par l'origine, le taux d'adsorption est régi par la réaction chimique ou la diffusion du film, si les courbes sont linéaires et passent par l'origine, cela signifie que le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion intraparticulaire.

II.7. Étude thermodynamique de l'adsorption

Dans l'objectif d'évaluer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption, à savoir l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°), des expérimentations d'adsorption ont été conduites à différentes températures, Ces essais ont impliqué le calcul de la constante d'équilibre d'adsorption (K_d) pour une concentration donnée en colorant, En connaissant cette

constante d'équilibre à différentes températures, il devient possible de déterminer les valeurs de ΔG° , ΔH° , et ΔS° en appliquant la loi de Van't Hoff :

$$\ln K_d = \ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{II- 35})$$

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus à différentes températures en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II- 36})$$

$$K_d \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{II- 37})$$

Avec:

ΔH° : Enthalpies standard d'adsorption (kJ/mole).

ΔS° : Entropie standard d'adsorption (J/mole,k).

ΔG° : Energie libre standard de Gibbs (kJ/mole).

R : Constante des gaz parfaits (8,314 kJ/mole).

T : Température (K).

K_d : constante d'équilibre.

q_e : la quantité de colorant adsorbé (mg/g).

C_e : la constante d'équilibre de la solution du colorant dans la solution(mg/L).

II.8. Etude de réutilisation des adsorbants

L'adsorption sur charbon actif (CA) est une technologie largement utilisée pour l'élimination des polluants dans le traitement des eaux usées. La viabilité économique de cette technologie dépend en grande partie de la possibilité de régénérer et de réutiliser le CA. Dans ce travail, deux méthodes de désorption ont été testées : une méthode thermique et une méthode chimique.

**CHAPITRE III : Préparation et caractérisation des
charbons actifs**

III.1. Introduction

La matière première, la lignine (L) extraite de la sciure de bois (SB), a été caractérisée afin d'évaluer son aptitude à la préparation de charbon actif. Les charbons actifs LEGHs ont été préparés par activation chimique, en imprégnant le précurseur avec l'agent chimique H_3PO_4 . La composition chimique de la sciure de bois (SB), la pureté de la lignine organosolv (Lignine) et la lignine-Ethylène Glycole (Lignine-EG) ont été déterminées. L'effet de divers paramètres de préparation des charbons actifs, tels que le rapport d'imprégnation, la température de carbonisation et le temps de maintien, sur les caractéristiques poreuses des CAs a été déterminé à l'aide des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (N_2). Les conditions optimales de préparation du CA ont été estimées en évaluant la surface spécifique des micropores, le volume des micropores, ainsi que leur contribution respective à la surface totale et au volume total des pores. D'autres caractérisations ont également été réalisées, notamment la distribution de la taille des pores (PSD), les analyses MEB, l'analyse EDX, l'analyse IRTF afin de mieux connaître les propriétés des charbons actifs obtenus.

III.2. Caractérisation des matériaux

III.2.1. Caractérisation de la Sciure de bois

Le bois se compose d'une fraction organique, d'une fraction minérale et d'eau. La variation de ces composants a une influence sensible sur le pouvoir calorifique et le choix des technologies de combustion. Les analyses effectuées sont données dans le tableau III-1 les résultats obtenus montrent la sciure de bois (SB) présente une humidité très faible (0,08 %), une teneur en matière sèche élevée ($99,91 \pm 0,12$ %), une proportion importante de matière organique ($99,24 \pm 0,30$ %) et une teneur en matière minérale faible ($0,67 \pm 0,05$ %). Comparée aux autres sciures, elle se distingue par sa très faible humidité, bien inférieure à celle du pin sylvestre (2,1 %) (Benyoucef & Harrache, 2015) ou des copeaux de hêtre (8,3 %) (Mogni, 2015), ce qui constitue un atout majeur pour les applications énergétiques ou industrielles, car elle ne nécessite aucun séchage préalable. Sa matière sèche avoisine les 100 %, ce qui est également très favorable. En conclusion, la SB reste un bon candidat pour la valorisation, notamment en raison de sa très faible humidité et de sa haute teneur en matière organique.

Tableau III- 1: Résultats de l'humidité, de la matière sèche, minérale, organique de la sciure de bois.

Biomasse	Humidité %	Matière sèche %	Matière minérale %	Matière organique %	Références
Sciure de bois (SB)	0,08	99,91± 0,12	0,67±0,05	99,24±0,34	Présente étude
Sciure de bois de pin sylvestre	2,1	97,9	1,5	96,4	(Benyoucef & Harrache, 2015)
Bagasse de canne à sucre	9,7	90,3 ±0,1	6,2 ±0,07	93,8 ±0,07	(Mogni, 2015)
Sciure de pin	nd	nd	1,4	nd	(Jaouadi, 2020)
Sciure de mélèze européen	nd	nd	0,17 ± 0,02	nd	(Hochegger et al., 2019)
Copeaux de hêtre	8,3	91,7 ±0,2	2,3 ±0,1	97,7 ±0,1	(Mogni, 2015)

*nd : non défini

III.2.2. Composition Chimique de la sciure de bois

La composition de la biomasse est l'un des éléments les plus importants à prendre en compte lors de l'évaluation d'un processus d'extraction. Elle fournit des informations utiles sur la teneur en lignine disponible pour l'extraction, les contaminations potentielles et les composés disponibles en tant que coproduits.

Dans cette étude, la composition de la sciure de bois (SB) a été déterminée par la combinaison de méthodes standard (Fajobi et al., 2022). D'après les résultats obtenus, la composition du SB est indiquée dans le tableau III.2 ci-dessous, la SB de cette étude contient - Cellulose : 44,98 %, hémicellulose : 28,06%, lignine : 23,94%, extractibles : 2,25 % et 1,34 % de cendres. La biomasse ligneuse dérivé de déchet de bois peut être classée en deux grandes catégories : le bois tendre et le bois dur (Thiebaud, 1995). Le bois tendre provient des conifères et des gymnospermes, y compris des espèces à feuilles persistantes, comme le sapin, le pin, le cèdre, la ciguë, l'épicéa (Cabalova et al., 2021) et le cyprès (SWang et al., 2017). Le bois tendre pousse plus vite et est moins dense que le bois dur. Le bois dur provient de plantes angiospermes, dont la plupart sont à feuilles caduques. Le saule, le peuplier, le chêne, le peuplier deltoïde et le tremble sont des exemples typiques de bois dur (Wang et al., 2017).

Les recherches antérieures sur la composition des lignocelluloses menées par Sun et al (Sun & Cheng, 2002) ont indiqué que le bois dur contient généralement 40-55 % de cellulose en poids, 24 - 40 % d'hémicelluloses en poids et 18- 25 % de lignine en poids. Tandis que le bois tendre contient 45-50 % de cellulose en poids, 25 – 35 % d'hémicelluloses en poids et 25-35 % de lignine en poids. Les compositions chimiques issues d'autres travaux sont également reportées dans le tableau III-2, La composition de ces éléments varier d'une espèce végétale à l'autre. En faisant la comparaison avec ces travaux, la SB utilisée est de catégorie de bois dur et ce bois dur a une teneur élevée en cellulose et en hémicellulose par rapport à d'autres catégories comme le bois tendre.

Tableau III- 2: Composition chimiques de la sciure de bois sur la base du poids sec.

Type de bois	Biomasse	Extractibles (%P/P)	Pectine (%P/P)	Lignine (%P/P)	Hémicellulose (%P/P)	Cellulose (%P/P)	Cendre (%P/P)	Références
Bois tendres	Pin sylvestre	4,32 ±0,01	-	25,4±0,01	26,9 ±0,03	39,7 ±0,01	4,92± 0,01	(Benyoucef & Harrache, 2015)
	Pin brutia	1,94	2,75	26,1	28,7	46,8	0,43	(Copur & Tozluoglu, 2008)
	Pin maritime	-	2	26-28	13,7	56	0,3-0,4	(Jiménez et al., 2008)
	Eucalyptus globulus	-	2,8	19,9	27,7	53	0,6	(Jiménez et al., 2008)
	Epicea	5,8	-	28,2	20	45,6	0,3	(Cabalova et al., 2021)
Bois durs	Bois du peuplier	2,5	-	21,4	32,7	43,4	-	(Demirbas, 2004)
	La bagasse	11,6 ± 1,2	-	22,8 ±0,3	23,3 ±1,5	38,7 ±0,3	3,7 ± 0,8	(Inkrod et al., 2018)
	Sciure de bois paracaoutchouc	16,0 ± 2,0	-	27,6 ± 0,4	16,6 ± 1,9	37,8 ± 1,3	1,3 ± 0,0	(Inkrod et al., 2018)
	Fibre de manioc	16,4 ± 6,3	-	19,6 ± 0,9	21,4 ± 1,7	37,0 ± 0,7	5,6 ± 0,1	(Inkrod et al., 2018)
	Chêne vert	n.d	n.d	16,3	28,3	43	n.d	(Eugenio et al., 2006)
	Bois de hêtre	2,9	-	21,9	33,33	42,1	-	(Demirbas, 2004)
	Bagasse de canne à sucre	7,4 ±0,2	-	24,3 ±1	24,2 ±1	47,3 ±0,9	6,2±0,07	(Mogni, 2015)
	Bois Coula edulis	7,5 ±	-	34,6 ±0,4	25,6±0,9	46.9±0,6	-	(Bopenga et al., 2020)
	Bois d'olivier	27,57	-	23,50	11,33	31,48	1,43	(Garcia-maraver et al., 2013)
	Sciure de bois (SB)	2,25±0,75	3,16±0,53	23,94±0,38	28,06±1,2	44,98±0,8	1,34±0,24	Présente étude

*Extractibles : amidon, cire, sirop, acides organiques et protéines solubles

III.2.3. Caractérisation chimique de la lignine et la lignine-EG

L'humidité, la matière sèche, la matière minérale et organique de la lignine (extrait par le procédé organosolv) et de la lignine-EG (extraite par l'éthylène glycol) sont présentés dans le tableau III-3 :

Tableau III-3: Résultats d de la lignine et la lignine -EG.

Eléments	Humidité (%)	Matière Sèche (%)	Matière Minérale (%)	Matière organique (%)
Lignine	18,43±0,39	81,57±0,38	1,04±0,24	80,52±0,6
Lignine –EG	0,146±0,033	99,85±0,035	7,73±0,20	91,89±0,30

La comparaison entre la lignine et la lignine extraite par traitement EG (Lignine–EG) révèle une amélioration significative de la composition chimique. La Lignine–EG présente une humidité extrêmement faible ($0,146 \pm 0,033$ %) par rapport à la lignine brute ($18,43 \pm 0,39$ %), ce qui est avantageux pour le stockage et l'utilisation sans nécessité de séchage. La matière sèche augmente considérablement, passant de $81,57 \pm 0,38$ % à $99,85 \pm 0,035$ %, signe d'une meilleure pureté. Toutefois, cette purification s'accompagne d'une augmentation notable de la teneur en matière minérale, de $1,04 \pm 0,24$ % à $7,73 \pm 0,20$ %, ce qui pourrait influencer certaines applications thermochimiques à cause de la formation de cendres. En revanche, la matière organique passe de $80,52 \pm 0,6$ % à $91,89 \pm 0,30$ %, traduisant une meilleure concentration en composés carbonés, probablement liée à une élimination efficace des impuretés et de l'humidité. Globalement, la lignine–EG montre des caractéristiques nettement plus favorables pour des applications valorisantes, notamment dans les domaines des matériaux biosourcés ou de la chimie verte.

III.2.4. Détermination de la lignine Klason

La lignine de Klason est la fraction insoluble de la lignine obtenue après traitement acide (généralement avec de l'acide sulfurique concentré). Elle est mesurée selon une méthode normalisée appelé « méthode de Klason » qui permet de quantifier la lignine insoluble contenue dans la biomasse. Les résultats varient considérablement selon la nature de la biomasse et la méthode d'extraction appliquée. Par exemple, selon plusieurs études, la lignine de Klason est mesurée à 28,2 % pour l'épicéa (Cabalova et al., 2021), 26–28 % pour le pin maritime (Jiménez et al., 2008), et jusqu'à 34,6 % pour le bois de *Coula edulis* (Bopenga et al., 2020). En

comparaison, la sciure de bois analysée dans la présente étude affiche une teneur de $23,94 \pm 0,38 \%$, ce qui la place dans la moyenne inférieure des valeurs observées pour les bois tendres, mais au-dessus de certaines biomasses dures comme le chêne vert ($16,3 \%$) (Eugenio et al., 2006) ou les fibres de manioc ($19,6 \pm 0,9 \%$) (Inkrod et al., 2018). Ces écarts sont attribués aux différences structurelles naturelles entre les espèces végétales, notamment le rapport syringyle/guaiacycle (S/G), la densité des liaisons β -O-4 et la complexité du réseau polymérique lignocellulosique. En outre, la méthode d'extraction joue un rôle majeur : la méthode Klason, bien que plus agressive, permet une mesure plus complète de la lignine insoluble en acide, mais au prix d'une importante dégradation des liaisons inter-unités, ce qui peut influencer l'intégrité structurale de la lignine extraite. En comparaison, des méthodes plus douces comme Organosolv ou MWL (lignine de bois broyé) permettent de préserver davantage la structure originale de la lignine, mais n'isolent pas toujours efficacement la totalité de la lignine présente. Ainsi, la sciure de bois utilisé dans ce travail, avec une valeur modérée de lignine de Klason, pourrait offrir un bon compromis entre accessibilité, pureté et potentiel de valorisation dans des applications industrielles spécifiques, notamment en bio-raffinerie ou pour la production de composés à haute valeur ajoutée.

III.2.5. Pureté de la lignine

III.2.5.1. Méthode Klason

La pureté de la lignine représente le degré auquel un échantillon, après extraction, est exempt de composés autres que la lignine elle-même. Dans cette étude, elle a été évaluée en additionnant les fractions de lignine insoluble dans l'acide (AIL) et de lignine soluble dans l'acide (ASL). Les résultats relatifs à la pureté de la lignine, y compris celle de la lignine-EG, sont présentés dans le tableau III-4 :

Tableau III- 4: Résultats de pureté de la lignine et la lignine -EG.

Biomasse	Lignine insoluble (AIL) %	[Lignine soluble] (LS) (g/l)	Lignine soluble (LS) %	Teneur totale en lignine (pureté) %	Références
Lignine	89,66±0,51	0,02±0,02	0,118±0,11	89,77	Présente étude
Lignine-EG	90,2±0,27	0,043±0,01	0,11±0,00	90,31	Présente étude
Lignine organosolv commerciale	91,7 ±1,3	-	0,05±0,0	91,8±1,3	(Inkrod et al., 2018)
Indulin AT	92±2	-	4,4±0,3	97±2	(Schorr, 2014)
fétuque élevée brute	87,8±1,2	-	5,1±0,1	92,9±1,3	(Schmetz et al., 2016)
Lignine organosolv alcell	94,3	-	1,9	96,2	(Bouaouine, 2018)
Lignine kraft	86,2	-	9,1	95,3	(Condassamy, 2016c)
Lignine soda(paille)	64,9	-	3,8	68,7	(Domínguez-robles et al., 2017)
Lignine organosolv (Paille)	91,4	-	2,4	93,8	(Domínguez-robles et al., 2017)
Lignine Kraft de résineux	92,3	-	2,9	95,2	(Domínguez-robles et al., 2017)

Le tableau III-4 met en évidence que la lignine (89,77 %) et la lignine-EG (90,31 %) issues du présent travail présentent une pureté relativement bonne, mais inférieure à celle de certaines lignines obtenues par des méthodes plus sélectives. En effet, la lignine organosolv alcell (96,2 %), la lignine Kraft de résineux (95,2 %) ou encore l'Indulin AT (97 ± 2 %) affichent des taux de pureté nettement plus élevés, traduisant une efficacité supérieure d'extraction et une meilleure élimination des composés non ligniniques. À l'inverse, la lignine soda extraite de la paille montre la plus faible pureté (68,7 %), ce qui limite potentiellement ses applications. Ces écarts s'expliquent par la nature de la biomasse utilisée, les conditions d'extraction (plus ou moins agressives).

III.2.5.2. Méthode UV-vis

En raison de la présence de plusieurs groupes chromophores dans la structure de la lignine, l'analyse du spectre UV-vis est un outil important pour déterminer la pureté et vérifier la présence de ses principaux acides cinnamiques (Pereira et al., 2017). Dans cette étude, les mesures d'absorption UV de la lignine organosolv et la lignine-EG ont été effectuées dans un mélange dioxane/eau, qui solubilise la lignine mais limite la longueur d'onde détectable à 240-420 nm. Comme on peut l'observer sur la figure III-1, les courbes sont conformes à ce qui est attendu pour ce type de lignine (Pereira et al., 2017). Les bandes de la lignine organosolv et la lignine-EG montrent un maxima d'absorption à 256 nm et 252,5 nm respectivement, ceci indique la présence du groupe phénolique non conjugués des trois alcools : synapylique, coniférylique et p-coumarylique (Hemmati et al., 2017) (figure III-2). Un épaulement à 285 nm pour la lignine organosolv et à 286,5 nm pour la lignine-EG, indique la présence des hydroxyles phénoliques conjugués aux groupes α -carbonyle, aux doubles liaisons carbone-carbone ou aux groupes biphényles de la lignine (Avelino et al., 2018).

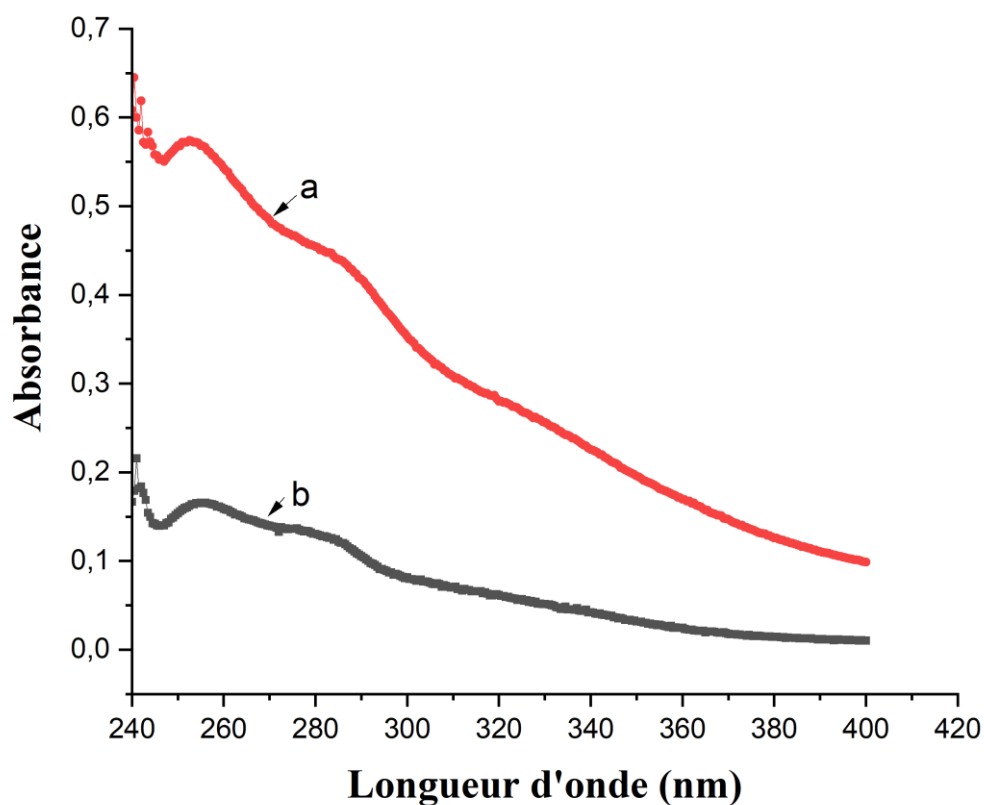


Figure III-1: Spectres UV-visible : a) Lignine-EG et b) Lignine organosolv.

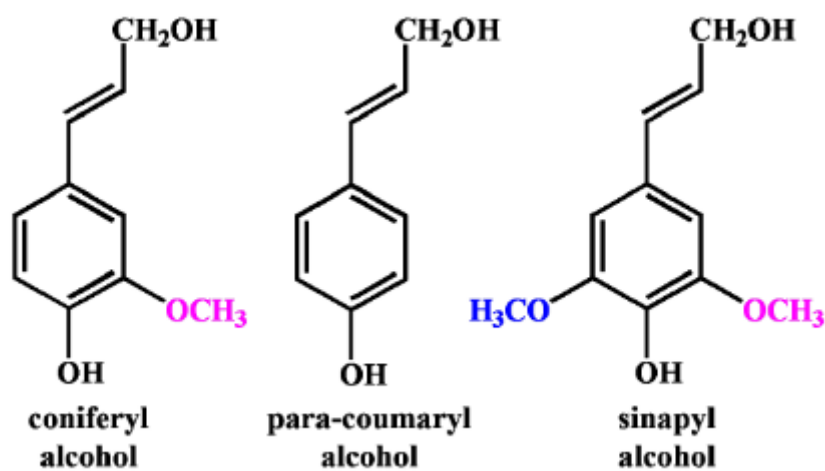


Figure III-2: Groupe des trois alcools : synapylrique, coniférylique et p-coumarylique.

Il est intéressant de noter que, comme l'illustre le spectre (Figure III-1), les valeurs d'absorbance les plus élevées ont été observées pour l'échantillon de lignine-EG, obtenu par

liquéfaction en présence d'éthylène glycol. Cela suggère qu'il s'agit de la lignine la plus pure parmi les échantillons analysés. En revanche, les valeurs d'absorbance les plus faibles ont été enregistrées pour la lignine organosolv, extraite à l'aide du mélange éthanol/eau. Cet échantillon semble contenir une proportion plus importante de glucides liés, ce qui pourrait expliquer sa moindre pureté. Ces observations sont en accord avec les valeurs de pureté obtenues précédemment, à savoir 90,31 % pour la lignine-EG et 89,77 % pour la lignine organosolv.

III.2.6. Caractérisations des charbons actifs

III.2.6.1. Analyses proximales des charbons actifs

Les résultats de l'analyse proximale des charbons actifs (LEGH300-LEGH900) synthétisés à des valeurs de température allant de 300°C à 900°C, notamment l'humidité (H), les cendre, la matière volatile (MV) et le carbone fixe (CF) sont présentés dans le tableau III-5.

Tableau III-5: Analyses proximales des charbons actifs.

Matériaux	Humidité %	Cendre %	Matière volatile (MV) %	Carbone fixe (CF) %
LEGH300	0,21	0,70	48,6	50,49
LEGH350	0,15	0,63	45,11	54,11
LEGH400	0,19	0,47	40,52	55,02
LEGH450	0,27	0,59	41,78	57,36
LEGH500	0,15	0,64	42,84	56,37
LEGH550	0,16	0,42	36,3	63,12
LEGH600	0,11	0,39	35,12	64,38
LEGH650	0,35	0,51	37,41	61,73
LEGH700	0,42	0,70	36,07	62,81
LEGH750	0,17	0,46	41,01	58,36
LEGH800	0,28	0,61	41,81	57,3
LEGH850	0,19	0,63	38,88	60,3
LEGH900	0,31	0,44	38,02	61,23

Les résultats montrent que les charbons actifs préparés présentent des teneurs très élevées en carbone fixe (50 à 64 %), ce qui constitue des valeurs appréciables. De plus, les CAs

ont des très faibles teneurs en humidité (0,11- 0,3 %), des très faibles teneurs en cendres (0,38- 0,70 %) et des très faibles teneurs en matières volatiles (35,12- 48,6 %). La teneur en matières volatiles et en carbone fixe est un indicateur du degré de carbonisation et du développement de la porosité, car, au cours de la phase de carbonisation, la porosité du charbon se forme par la libération de matières volatiles sous forme de gaz et de produit liquide qui s'évapore pour laisser un matériau à forte teneur en carbone. Les valeurs plus élevées de carbone fixe (CF) est synonyme de qualité élevée de l'adsorbant, ce qui améliore la surface et les performances d'adsorption. La teneur en cendres ne contribue pas au développement de la porosité, mais elle affecte les propriétés d'adsorption, car elle crée des sites inactifs.

III.2.7. Rendement des AC

Le rendement du produit est une mesure importante de la faisabilité de la production de charbon actif à partir d'un précurseur donné. Selon (Guo & Rockstraw, 2006), des différences significatives de rendement peuvent être observées en fonction de l'origine de la lignine, car la structure moléculaire de la lignine varie en fonction des espèces végétales et des conditions rencontrées depuis la récolte. Outre l'origine de la lignine, la température et le rapport d'imprégnation (acide/lignine) utilisés lors de l'étape de carbonisation sont également des facteurs qui affectent le rendement en carbone.

III.2.8. Effet de la température de carbonisation sur le rendement des AC

La température d'activation joue un rôle important sur le rendement du charbon actif. Le rendement du charbon actif a été calculé à partir du poids du charbon actif obtenu divisé par le poids de la lignine séchée. La figure III-3 illustre l'effet de la température d'activation (300°C – 900°C) sur le rendement des charbons activés pour un temps d'activation fixe de 2 heures.

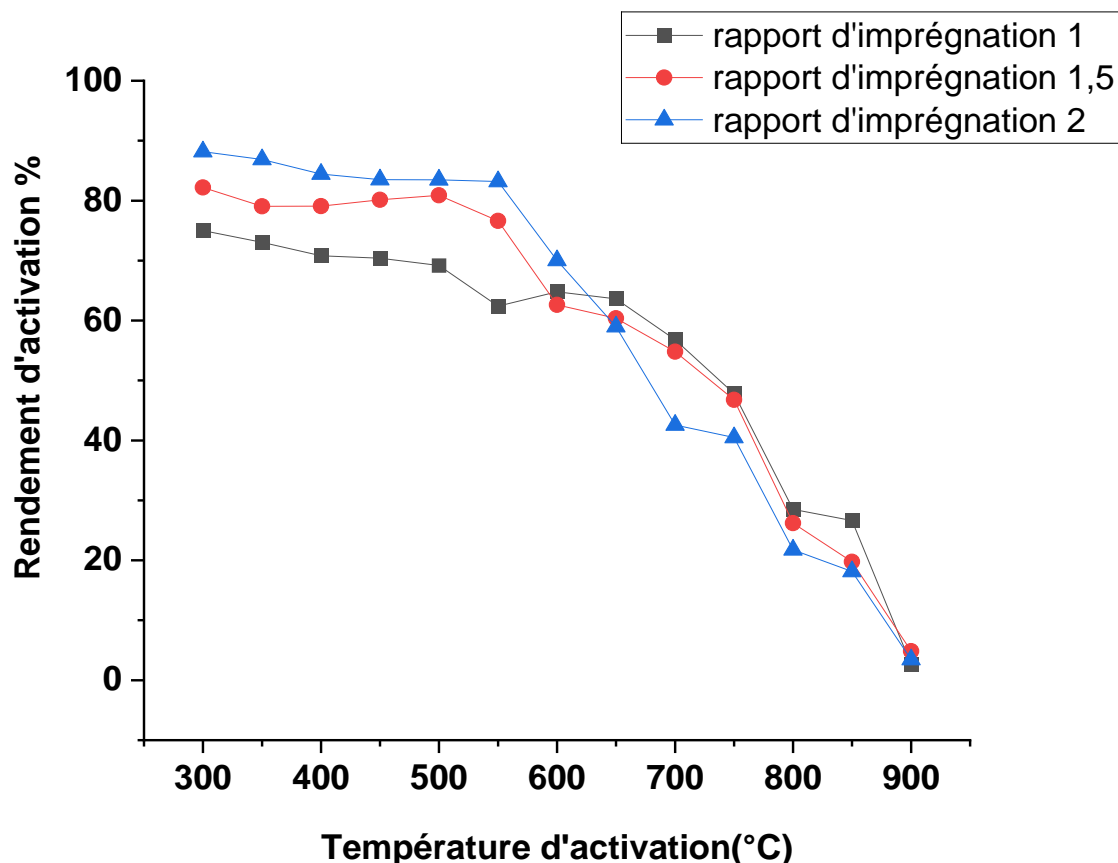


Figure III-3: Rendement d'activation des charbons actifs en fonction de la température.

Comme le montre la figure III-3, la température d'activation a un effet significatif. Avec l'augmentation de la température d'activation de 300 °C à 900 °C, le rendement des AC préparés a diminué de 75 à 2,62 %, de 80,21 à 4,86 % et de 78,18 à 3,44 % pour le rapport d'imprégnation de 1; 1,5 et 2, respectivement. Le taux de perte de poids est élevé, principalement en raison de la grande quantité initiale de substances volatiles résultant de la décomposition des principaux composés de la lignine et qui peuvent être facilement libérées avec l'augmentation de la température. Ce phénomène a été également observé à partir des analyses proximales (tableau III-5), dans lesquelles la teneur en matières volatiles diminue continuellement avec l'augmentation de la température d'activation.

III.2.9. Effet du rapport d'imprégnation sur le rendement de l'AC

Pour l'étude de l'effet du rapport d'imprégnation, seuls les charbons actifs ayant des rendements élevés ont été considérés, notamment LEGH300, LEGH350, LEGH400 et LEGH500. L'effet du rapport d'imprégnation sur le rendement de l'AC est montré dans la figure III-4. Le rendement du charbon actif a augmenté avec l'augmentation du rapport d'imprégnation, Cela s'explique par le fait que l'activateur chimique, H_3PO_4 , agit et protège la

structure interne du carbone et empêche le produit de brûler excessivement (Guo & Rockstraw, 2006). En effet, l'agent d'activation limite la formation de goudrons pendant le processus de carbonisation, augmentant ainsi le rendement du produit solide restant.

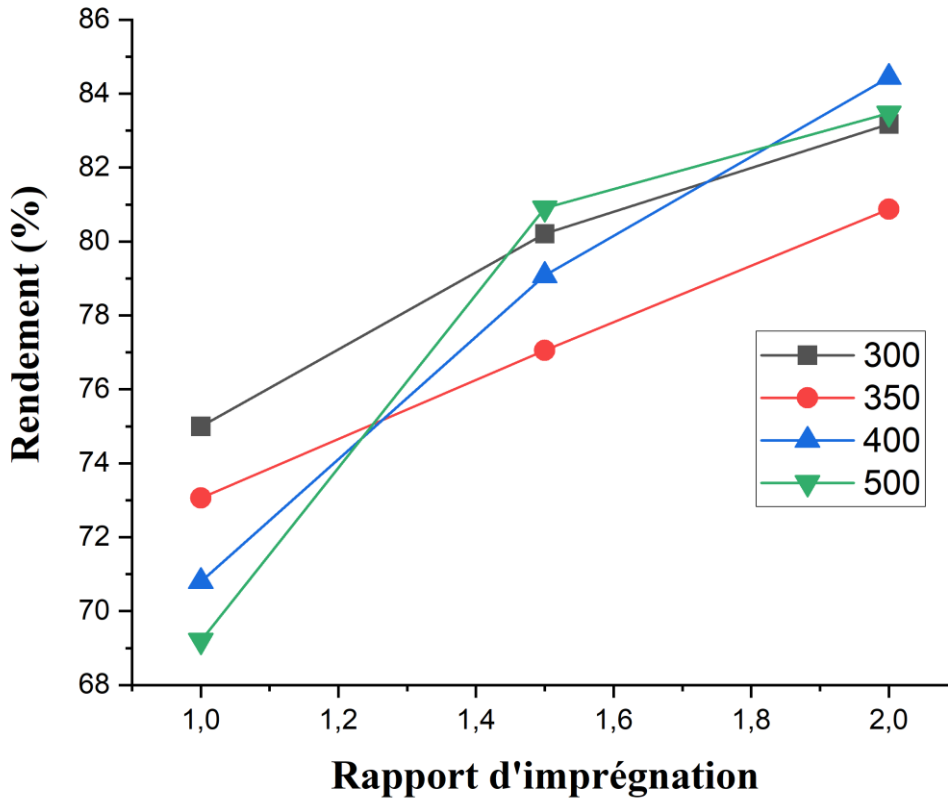


Figure III-4: Effet du rapport d'imprégnation sur le rendement.

III.2.10. Effet de temps d'imprégnation sur le rendement de AC

La figure III-5 représente le rendement d'activation (%) en fonction du temps d'imprégnation (h) pour trois températures différentes (350 °C, 550 °C et 750 °C). Chaque graphique correspond à un rapport d'imprégnation spécifique (1, 1,5 et 2).

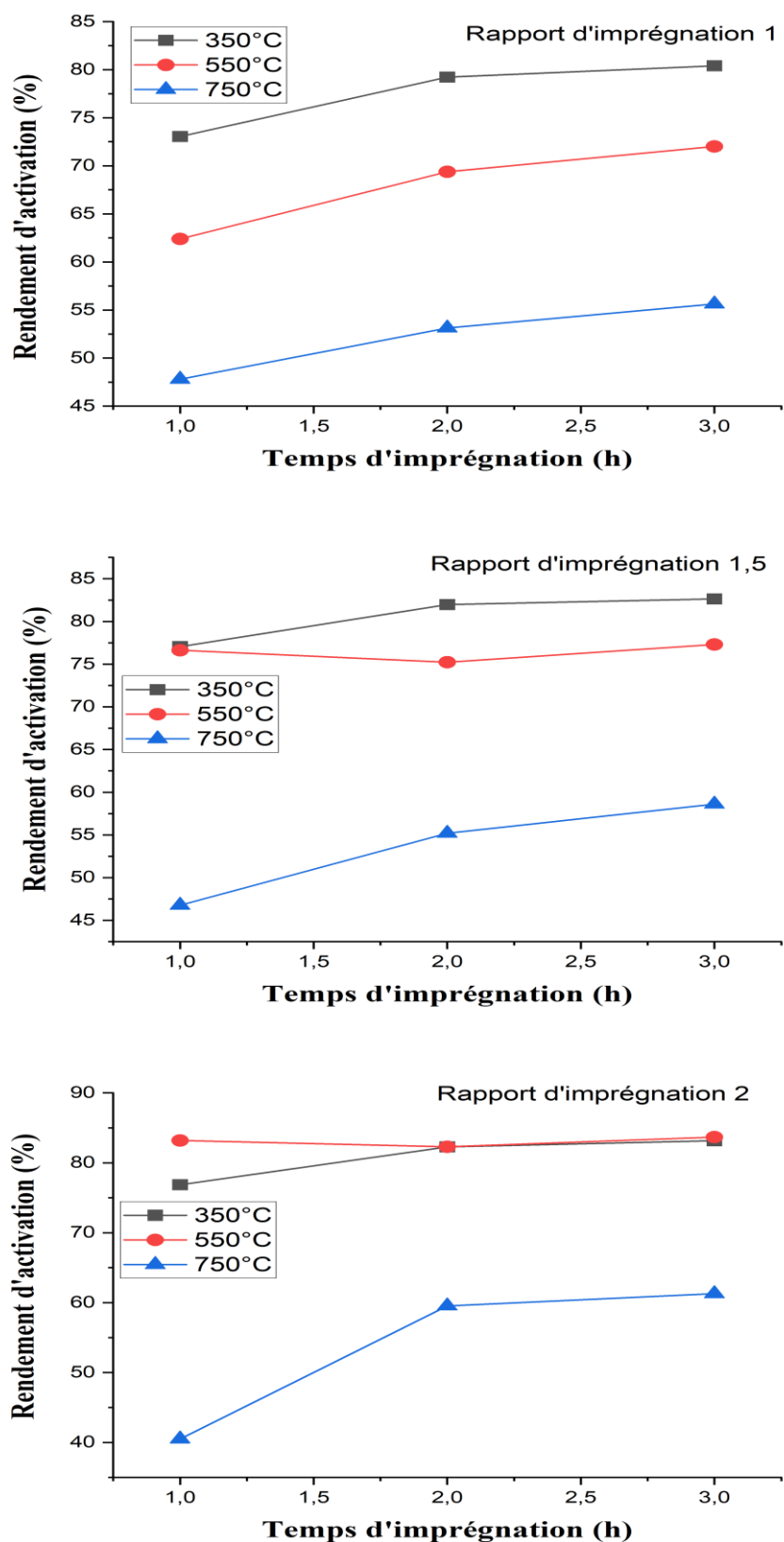


Figure III-5: Effet du temps d'imprégnation sur le rendement de l'activation.

Le temps d'imprégnation a un impact relativement limité sur le rendement du charbon actif. Celui-ci augmente légèrement avec la durée d'imprégnation, jusqu'à atteindre un seuil d'environ 2 à 3 heures, après quoi il se stabilise. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par plusieurs chercheurs. Par exemple, l'étude de Li (Z. Li et al., 2012) sur la production de charbon actif à partir de coques de graines de thé activées au $ZnCl_2$ a montré une augmentation du rendement jusqu'à 2 heures d'imprégnation. De même, les travaux de Tchakala (Tchakala et al., 2012), portant sur l'activation chimique au H_3PO_4 des tourteaux de karité et de coton, ont révélé un rendement maximal atteint après 2 heures d'imprégnation.

III.2.11. Effet de temps de carbonisation sur le rendement de AC

L'effet du temps de carbonisation sur le rendement du charbon actif a été étudié entre 1 heure et 4 heures à deux températures de carbonisation de 350°C et 400°C. Les résultats sont présentés sur la figure III-6.

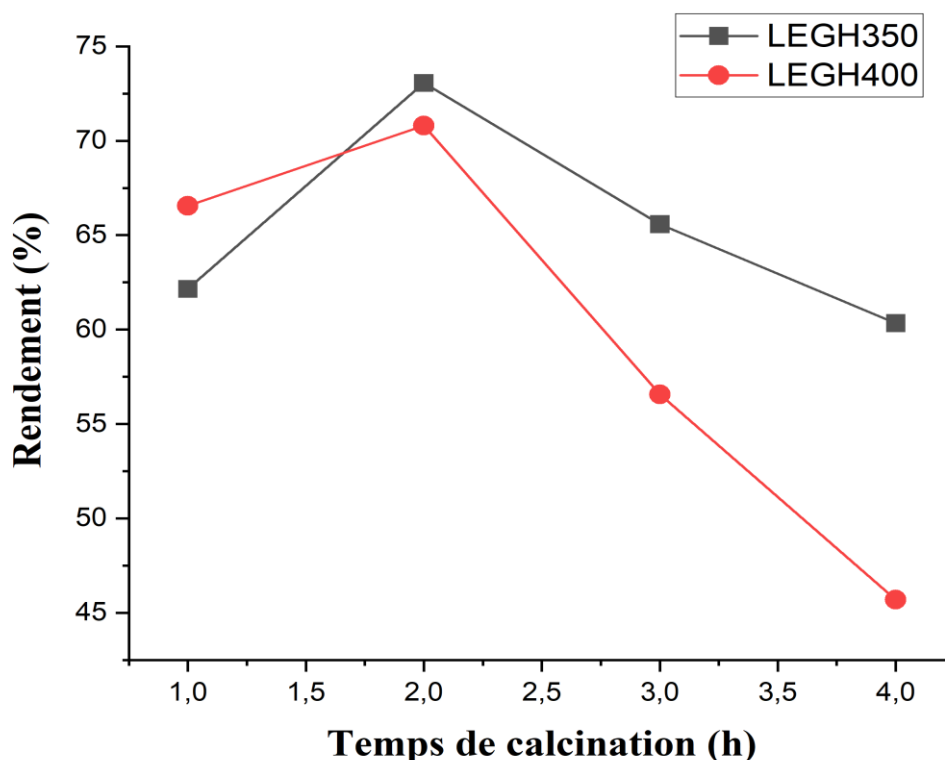


Figure III-6: Effet de temps de calcination sur le rendement.

Le temps de calcination joue un rôle déterminant sur le rendement des charbons actifs, comme le confirment de nombreux travaux scientifiques (Ahmadpour & Do, 1997; Lua et al., 2004; Stavropoulos & Zabaniotou, 2005; T. Yang & Lua, 2003). Des rendements maximaux

sont obtenus pour des temps de carbonisation de 2h avant de diminuer en raison de la dégradation thermique et de la volatilisation des composés légers (figure III-6). À des températures modérées (350 °C), le rendement reste élevé même pour des durées prolongées, tandis qu'à 400 °C, une calcination excessive (>2 heures) entraîne une perte rapide de rendement. Ces observations sont cohérentes avec les études de Lua (Lua et al., 2004) et Mehmet (Mehmet et al., 2014), qui soulignent l'importance de limiter la durée de calcination pour préserver le rendement tout en maintenant des propriétés adsorbantes satisfaisantes. Ainsi, pour produire du charbon actif avec un rendement optimal, un temps de calcination contrôlé est crucial, en particulier à des températures élevées.

III.2.12. La récupération chimique

Outre le rendement du produit, la récupération chimique de H_3PO_4 est également considérée comme un indicateur de l'efficacité du processus d'activation chimique, étant donné que l'élimination des produits chimiques restés dans l'échantillon carbonisé par lavage entraîne une porosité dans la structure finale du carbone (Ahmadpour & Do, 1997).

La récupération chimique des échantillons de LEGH's était généralement plus élevée plus la température et le rapport acide/lignine utilisés dans le processus de carbonisation étaient bas (tableau III-6).

Les données présentées dans tableau indiquent clairement l'incapacité du processus à récupérer entièrement le H_3PO_4 lors de l'activation, quelle que soit la température d'activation. La perte liée au processus pourrait être causée par l'introduction de phosphore dans la matrice carbonée, qui est fixé sous certaines formes chimiquement liées, telles que les liaisons -C-P- ou -C-O-P. La présence de ces liaisons et du phosphore a été bien démontré par l'analyse IRTF et l'analyse EDX. Le lavage du carbone après activation ne permet pas d'éliminer tout le phosphore et ne révèle donc pas complètement la structure poreuse du carbone, ce qui entraîne la fermeture de certains pores. La présence de composés de phosphore chimiquement liés dans le carbone activé au H_3PO_4 est bien documentée (Fierro et al., 2008; X. Guo et al., 2008; Prahas et al., 2008; Puziy et al., 2002; Rosas et al., 2008) .

Tableau III-6: la récupération chimique des différents charbons actifs LEGH300-LEGH900.

Température (°C)	Récupération chimique (%)		
	Rapport 1	Rapport 1,5	Rapport 2
300	23	44	49
350	26	43	51
400	24	46	60
450	23	56	61
500	3	61	63
550	16	56	64
600	27	39	45
650	18	33	43
700	31	37	31
750	22	32	36
800	20	16	18
850	19	16	14
900	19	2,2	1,7

III.2.13. Détermination du pH point zéro charge (pHpzc)

Le pH au point de charge nulle (pHpzc) est un paramètre qui indique la valeur de pH à laquelle un solide donné ne présente pas d'excès de charges nettes à sa surface (Schwarz, 1989). Ce paramètre est important car il permet de prédire la charge de surface de l'adsorbant en fonction du pH, étant donné qu'à un pH inférieur au pHpzc, la charge de surface du solide est positive, tandis que pour des valeurs de pH supérieures au pHpzc, la charge de surface est négative. La valeur du pHpzc est un paramètre important pour décider à quelle valeur de pH il faut travailler pendant les études d'adsorption.

La figure III-7 et la figure III-8 montrent des graphiques de la variation de ΔpH ($\text{pH}_i - \text{pH}_f$), en fonction du pH initial (pH_i), pour la lignine-EG, le charbon LEG300 et des charbons actifs LEGH300, LEGH350 et LEGH400.

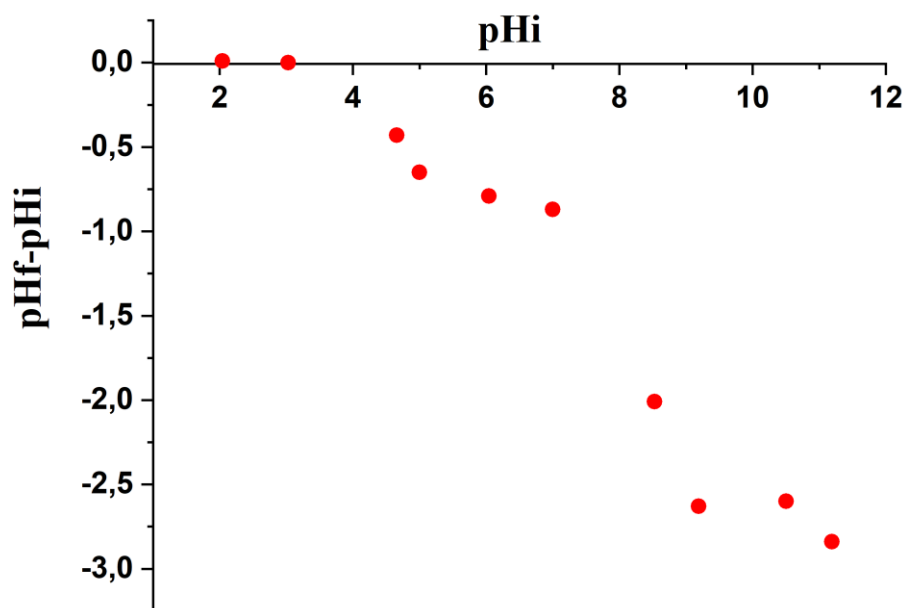


Figure III-7: pH_{pzc} de la lignine-EG.

D'après la figure III-7, la valeur du point de charge nulle (pH_{pzc}) de l'échantillon de lignine-EG est de 3,03. Cette valeur est très proche de celles rapportées dans la littérature pour la lignine issue de la sciure d'Eucalyptus grandis (pH_{pzc} = 3,15) selon Cemin (Cemin et al., 2021), ainsi que pour le lignosulfonate industriel (pH_{pzc} = 3,3) selon Li (Z. Li et al., 2014).

Les valeurs de pH_{pzc} obtenues pour le charbon LEG300 et les charbon activés LEGH300, LEGH350 et LEGH400 étaient respectivement, pH_{pzc} = 2,9 , pH_{pzc} = 2,7 , pH_{pzc} = 2,89 , pH_{pzc} = 2,63 respectivement, Un pH_{pzc} de même ordre de grandeur pH_{pzc} = 2,61 a été reporté par une étude sur un charbon actif obtenu à partir de lignine imprégné à H₃PO₄ et activé à 450°C (Jadhav & Mahajan, 2013). Ces valeurs se situent dans la région acide et montrent que les groupes acides de la surface sont dominants ; Ceci est confirmé par la prévalence accrue des pics liés aux groupes oxygénés dans les spectres infrarouges. Dans la littérature, nombreux charbons actifs ont été rapportés ayant de faibles valeurs de pH_{pzc} obtenus à partir de matériaux agro-industriels. Par exemple, il a été constaté que les valeurs de pH_{pzc} pour le charbon de moelle de coco activé par ZnCl₂ (Namasivayam & Sangeetha, 2006), le charbon actif de bambou (Liu

et al., 2010), le charbon actif de pomme de pin (Milan et al., 2011), le charbon active de rafle de raisin (Mehmet et al., 2014) sont respectivement de 3,2 ; 3,5 ; 3,06 et 2,84.

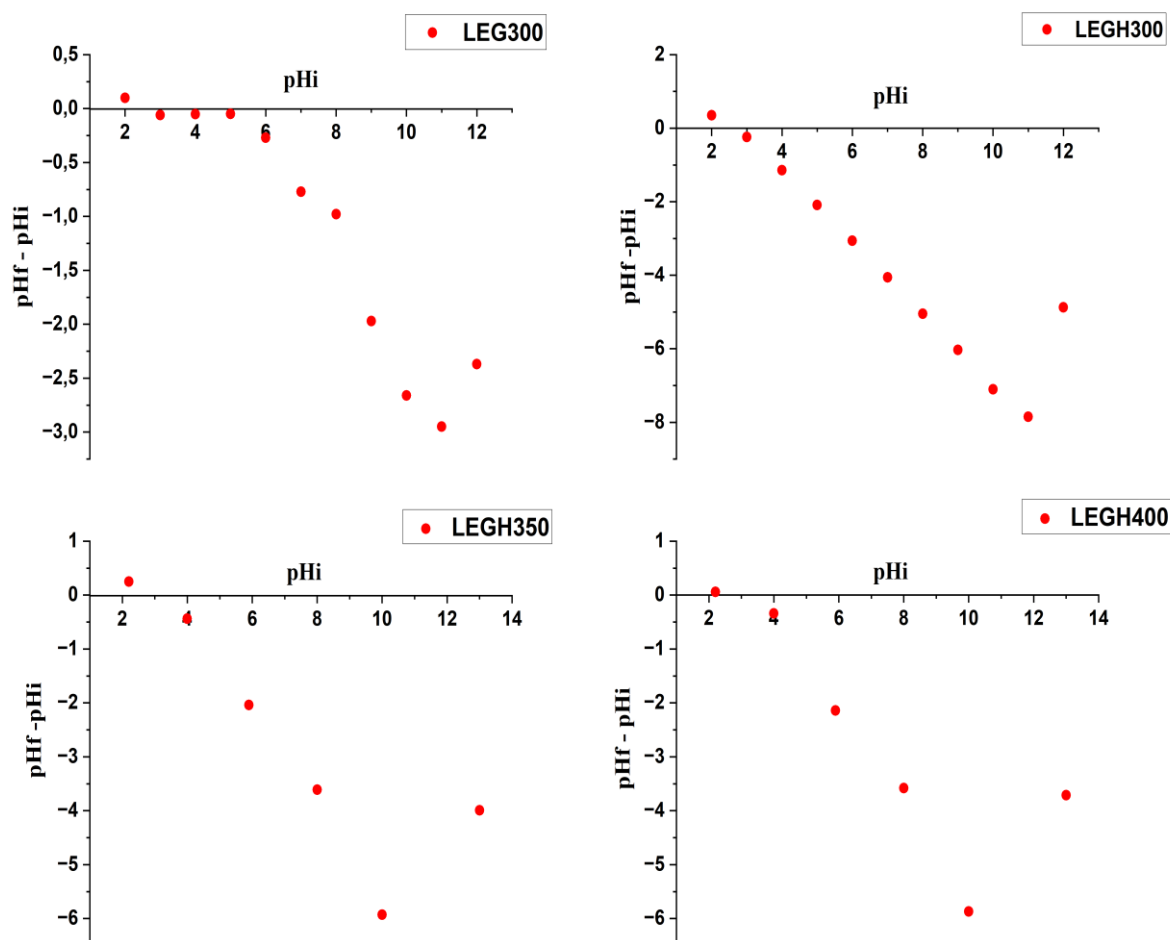


Figure III-8: pHpzc du charbon LEG300 et des charbons actifs préparés.

III.3. Caractérisations spectrales des matériaux

III.3.1. Analyse par ATR-FTIR

III.3.1. 1. FTIR de la sciure de bois

Le spectre FTIR de la sciure de bois (figure III-9) montre des bandes d'absorption de groupes chimiques caractéristiques des composants des lignocellulosiques : cellulose, hémicellulose et lignine. Ces composants sont très probablement composés d'alcènes et de groupes aromatiques et de différents groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, comme les esters, les cétones et les alcools. En effet, le spectre présente une large bande vers 3317 cm^{-1}

qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison O-H des groupes fonctionnels phénoliques, alcooliques et carboxyliques de la lignine et la cellulose. La bande qui apparaît entre 2800-3000 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-H dans $-\text{CH}_2$ et CH_3 . Le pic vers 1735 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de valence du (C=O) des acides carboxyliques et/ou des esters des xyloles, présents dans les lignines et hémicelluloses. Le pic à 1027 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C-O-C, de la cellulose. De plus, la vibration à 1509 cm^{-1} est attribuée à la déformation (C=C) des cycles aromatiques de la lignine et à 1263 cm^{-1} attribuées à la vibration $\nu(\text{C-O})$ des groupements méthoxyle de la lignine.

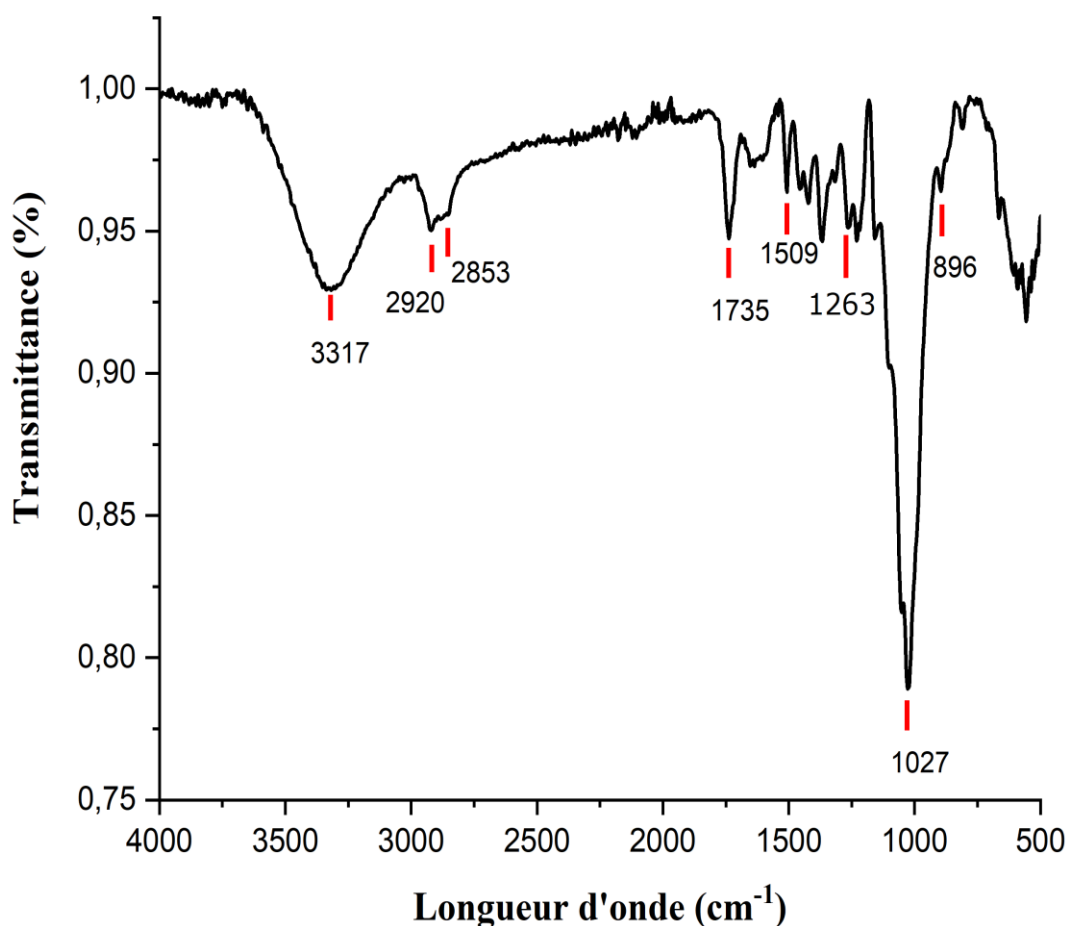


Figure III-9: Spectre IR-TF de la sciure de bois.

III.3.1. 2. FTIR de la lignine/lignine-EG

La lignine organosolv et la lignine-EG ont été examinées par spectrophotomètre ATR-FTIR pour identifier les principaux groupements fonctionnels et pour montrer l'interactions de la lignine avec l'éthylène glycol (EG) en déterminant les différentes bandes d'absorptions.

Le spectre de la lignine-EG ; présente dans sa majorité toutes les bandes d'absorption caractéristiques de la lignine organosolv extraite par un mélange éthanol/eau selon la littérature (Pereira et al., 2017), bien qu'il présente une différence d'intensité. Comme le montre la figure III-10, le spectre de la lignine-EG présente la bande large et forte centrée à environ 3340 cm^{-1} correspondant à la vibration d'étirement des groupes O-H (alcoolique et phénolique) (Condassamy, 2016c). Les pics de vibration à 2867 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} représentent l'étirement C-H symétrique et asymétrique des groupes $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ respectivement (Hochegger et al., 2019; Inkrod et al., 2018). Les deux pics caractéristiques à 1506 et 1453 cm^{-1} sont attribués aux vibrations du squelette aromatique. Le pic large à 1258 cm^{-1} est attribué à l'étirement C-O des squelettes aromatiques. Sur le spectre lignine-EG, on note la disparition du pic à 1690 cm^{-1} (habituellement présent dans les lignines kraft et organosolv) qui correspond à l'étirement C=O dans les arylcétones conjuguées p-substituées ; cette disparition s'explique par l'interaction probable entre le groupe cétone aromatique avec les groupes hydroxyles primaires de la molécule EG ajoutée à la chaîne ou avec les hydroxyles présents dans la macromolécule de lignine (Jasiukaityte-Grojzdek et al., 2012). De plus, on note l'apparition d'un pic à 1705 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'étirement des groupes C=O dans les cétones saturées à chaîne ouverte, l'apparition de ce pic a été expliquée par l'oxydation des groupes hydroxyles secondaires et leurs interactions avec les groupes hydroxyles primaires. Le spectre FTIR de la lignine-EG révèle la disparition du pic à 1085 cm^{-1} qui correspond à la déformation de C-O dans les alcools secondaires ceci peut être expliqué par l'éthérification de l'alcool aliphatique secondaire par l'éthylène glycol.

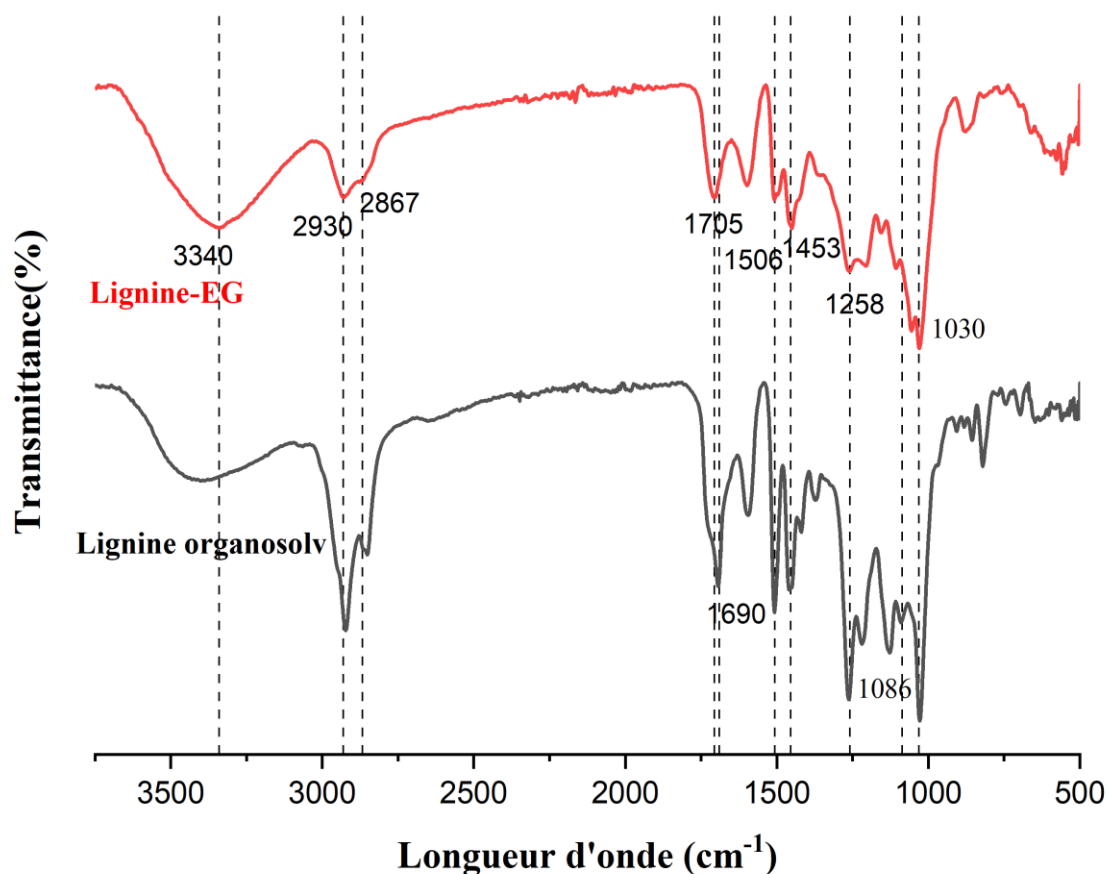


Figure III-10: Spectre IR-TF de la lignine organosolv et la lignine-EG.

III.3.1. 3. IRTF des charbons actifs

La structure chimique du charbon actif peut être étudiée par la technique de spectroscopie FTIR qui fournit des informations sur les groupes fonctionnels de la surface.

La chimie de surface de la lignine-EG a été comparée aux charbons actifs (LEGH's) obtenus par activation chimique de la lignine avec l'agent activateur H_3PO_4 à des températures d'activation allant de $300^{\circ}C$ à $500^{\circ}C$ avec un rapport d'imprégnation de 1. Les analyses FT-IR montrent que les LEGH's présentent moins de bandes d'absorption que la lignine-EG, ce qui indique que certains groupes fonctionnels présents dans la lignine-EG ont été perdus lors de la carbonisation. Comme le montre la figure III-11, les pics à 3342 cm^{-1} correspondant aux groupement -OH ont disparus dans les spectres LEGH's. Les bandes d'étirement aliphatique C-H à 2930 cm^{-1} des groupes CH_3 et les vibrations de flexion C-H du méthylène à 1456 cm^{-1} dans le spectre de la lignine-EG n'ont pas été détectées dans les spectres des LEGH's. Une diminution de l'intensité des bandes d'étirements aliphatique C-H des groupes CH_2 à 2867 cm^{-1} a été

constaté, ce qui indique une diminution considérable de l'aliphatité après la carbonisation (Yang et al, 2020). De plus, l'apparition de bandes moyenne d'élongation aromatique de C-H à 2973 cm^{-1} confirme l'aromaticité des charbons actifs. Les fortes bandes d'étirement du cycle aromatique à 1589 et 1502 cm^{-1} renforcées par les groupes fonctionnels polaires, tels que -OH, montrées dans le spectre de la lignine-EG ont été déplacées à 1565 cm^{-1} avec une intensité réduite dans les spectres des LEGH's. Ce déplacement de fréquence peut s'expliquer par la condensation du cycle aromatique (Yang et al., 2020). La diminution de l'intensité du pic peut résulter de l'élimination des groupes -OH. La bande à 1705 cm^{-1} est attribuée aux groupes carbonyles. L'activation chimique entraîne la formation d'un plus grand nombre de groupes carbonyles.

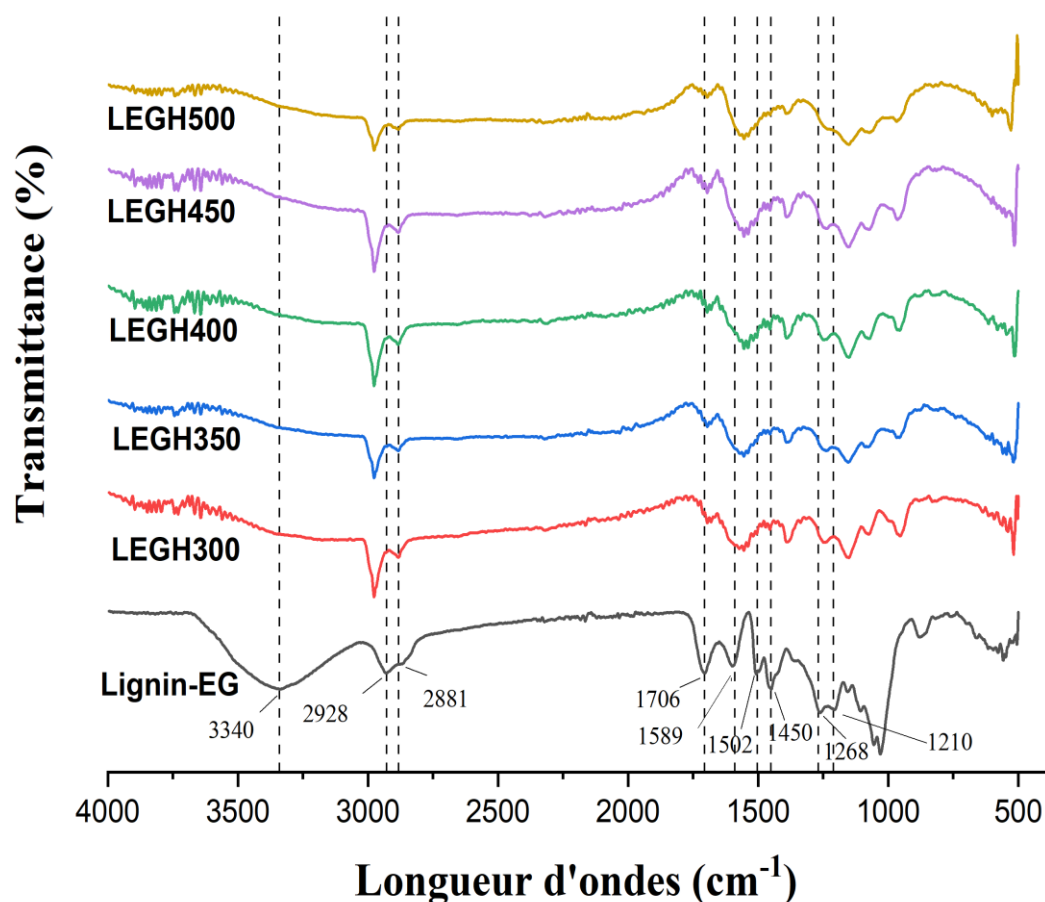


Figure III-11: spectres IRTF des charbons activés par H_3PO_4 .

La formation de groupes carbonyles dans les LEGH's correspond à la disparition de l'étirement aromatique C-O à 1268 cm^{-1} et 1210 cm^{-1} dans les spectres LEGH's. Cela suggère que la formation de groupes carbonyles provient du clivage des liaisons contenant de l'oxygène

dans les LEGH's. Selon Puziy (Puziy et al., 2002), le pic à 1220–1180 cm^{-1} peut être attribué au mode d'élongation de P=O lié par liaison hydrogène, aux vibrations d'élongation O–C dans la liaison P–O–C, et à P–OOH ; et l'épaule à 1080–1070 cm^{-1} peut être attribuée à la liaison ionisée P^+-O^- dans les esters de phosphate acide ainsi qu'à la vibration symétrique dans une chaîne de P–O–P.

III.3.2. Analyse BET

Lors de la préparation du charbon actif (CA) par activation chimique, le développement de la porosité dépend de divers paramètres tels que le rapport d'imprégnation, la température de calcination, le temps d'imprégnation et le temps de calcination. Les différentes conditions de préparation des charbons actifs sont résumées dans le tableau III-7.

Tableau III-7: conditions de préparation de charbons actifs.

Température d'activation °C	300-500
Rapport d'imprégnation	1 ; 1,5; 2
Temps d'imprégnation (h)	1; 2; 3
Temps de calcination (h)	1; 2; 3; 4

III.3.2.1. Types d'isotherme

Des essais d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisés sur la lignine-éthylène glycol (LEG), la lignine-éthylène glycol carbonisée à 300 °C (LEG300) et les divers charbons activés LEGHs, synthétisés à des températures allant de 300°C à 500°C en utilisant des rapports de masse 1:1 de H_3PO_4 à la lignine. Les résultats de ces études sont présentés dans la figure III-12. Selon la classification de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) (Thommes et al., 2015), les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des charbons activés à base de lignine sont de type I, ce qui indique une structure microporeuse prédominante. Les premiers segments des isothermes présentent une forte augmentation de l'absorption d'azote à de faibles pressions relatives, passant à une phase de plateau à des pressions élevées, comme l'illustre la figure III-12.

Une observation notable a été la capacité d'adsorption d'azote supérieure de LEGH300, par rapport à son homologue non activé, LEG300, synthétisé dans des conditions thermiques identiques. Cette disparité souligne le rôle essentiel de l'acide phosphorique dans l'amélioration

de l'architecture poreuse du charbon actif (Alsulaili et al., 2023; Jasiukaityte-Grojzdek et al., 2012).

L'interaction entre l'acide phosphorique et la lignine conduit à la formation de liaisons phosphate et polyphosphate, qui servent à lier et à réticuler les fragments de biopolymères, améliorant ainsi l'intégrité structurelle et la porosité de la matrice de carbone. Cette structure poreuse élargie est conservée après l'élimination de l'acide (Moulefera et al., 2020). Le processus d'activation, mené à des températures relativement modestes entre 300 °C et 400 °C, facilite la croissance substantielle de la microporosité et de la mésoporosité. Cependant, à 500 °C, l'instabilité thermique des liaisons transversales phosphate-polyphosphate entraîne une contraction de la structure poreuse du carbone (Moulefera et al., 2020). Des études antérieures ont montré que le H_3PO_4 était puissant dans la création de pores bien développés et de microporosités hautement homogènes par l'activation de bois de peuplier à des température d'activation modérée allant de 350°C à 500 °C (Yang et al., 2020) et par l'activation de la lignine obtenue à partir de drêche de brasserie à des température allant de 300°C à 600°C (Mussatto et al., 2010).

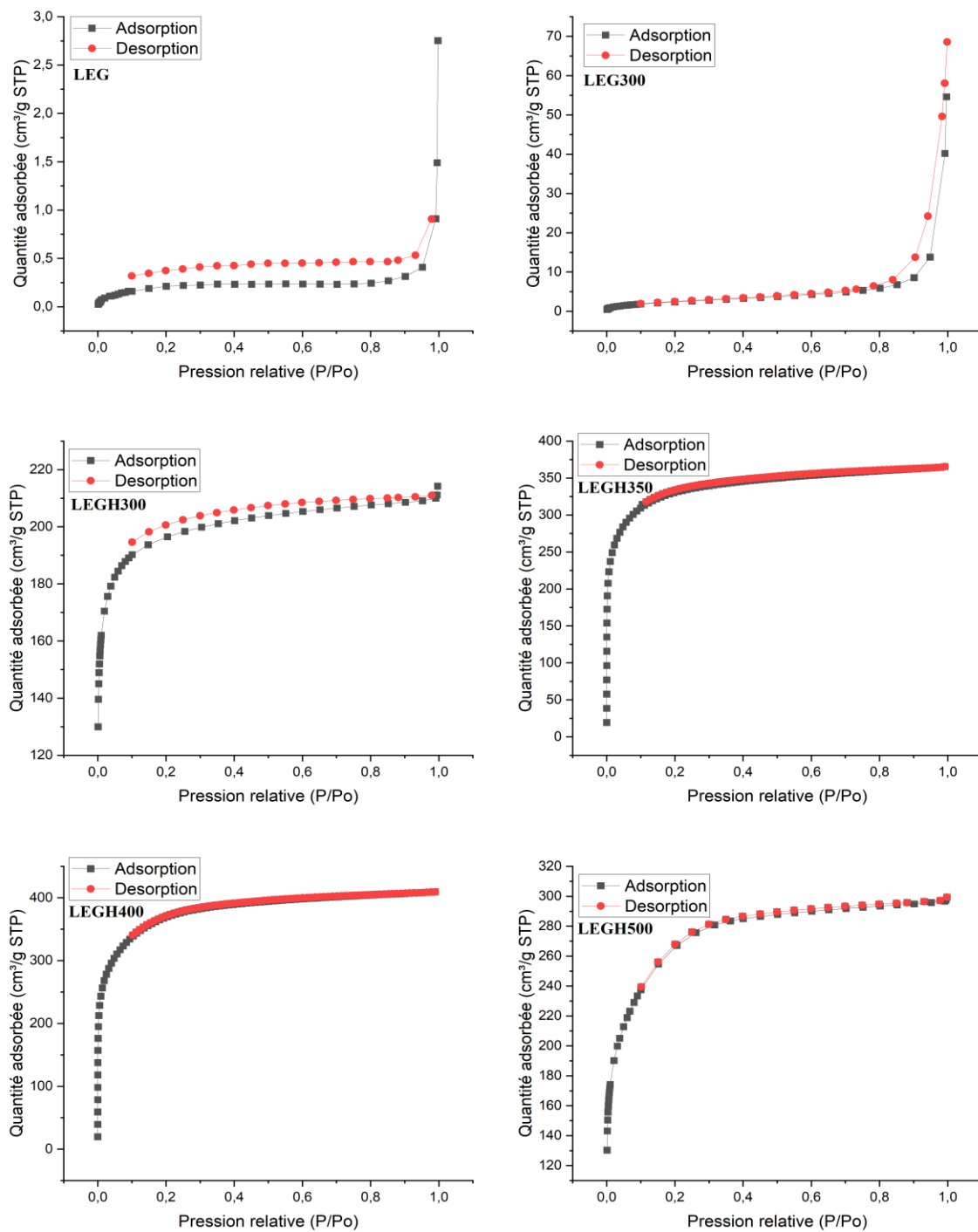


Figure III-12: les isothermes d'adsorptions-désorptions de N₂ de LEG, LEG300, LEGH300, LEGH350, LEGH400 et LEGH500, rapport d'imprégnation 1 ; temps de calcination 2h.

Le tableau III-8 rassemble les principales caractéristiques relatives à la texture poreuse des charbons actifs préparés :

Tableau III-8: propriétés texturales des charbons actifs.

Échantillon	Rapport d'imprégnation	S_{BET}	S_{ext}	S_{mic}	V_T	V_{mic}	$V_{més}$	S_{mic}	V_{mic}	Dp
		(m ² /g)	(m ² /g)	(m ² /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(cm ³ /g)	(%)	(%)	(Å)
LEG	-	0,80	0,97	-	0,0006	-	-	-	-	
LEG350	-	9,25	11,83	-	0,0217	-	-	-	-	
LEGH300	1	629,42	134,72	494,703	0,3233	0,2383	0,085	78,59	73,70	20,54
LEGH350	1	1230	370	860	0,5639	0,3477	0,2162	69,91	77,62	18,32
LEGH350	1,5	897,87	317,71	580,16	0,4212	0,2418	0,1794	64,61	57,40	18,76
LEGH350	2	788,96	243,64	545,32	0,3808	0,2272	0,1536	69,11	59,66	19,30
LEGH400	1	1323,50	571,84	785,99	0,6327	0,3169	0,3158	59,38	50,08	19,12
LEGH400	1,5	1027,24	504,30	522,94	0,5082	0,2239	0,2843	50,90	44,05	19,78
LEGH400	2	856,22	363,65	492,57	0,4415	0,2072	0,2343	57,52	46,93	20,62
LEGH500	1	896,45	589,41	307,03	0,4574	0,150	0,1909	43,24	32,79	20,40

S_{BET} : la surface BET, S_{ext} : la surface externe, V_T : le volume totale des pores, V_{mic} : le volume microporeux, $V_{més}$: le volume mésoporeux, S_{mic} : la surface des micropores, $S_{mic} (\%) = S_{mic} / S_{BET}$, $V_{mic} (\%) = V_{mic} / V_T$ et Dp = le diamètre moyen des pores calculé comme $4V/A$, où A est la surface BET et V le volume total des pores en un seul point.

III.3.2.2. Effet de la température d'activation sur la surface spécifique

La température d'activation finale est un paramètre clé dans la préparation de l'AC qui a un effet significatif sur les caractéristiques poreuses, L'effet de la température d'activation sur la préparation de l'AC a été étudié par plusieurs auteurs (Fu et al., 2013; Lan et al., 2019; Liou, 2010; Moulefera et al., 2020; Yang et al., 2020). Les propriétés du charbon actif sont directement liées à sa surface spécifique, qui dépendent à son tour des températures d'activation utilisées.

L'effet de la température d'activation sur la surface spécifique a été étudié. Tout en maintenant les autres paramètres constant (temps d'imprégnation 1 h, rapport H_3PO_4 /Lignine 1 et temps d'activation de 2h.), la température d'activation varié de 300 à 500 °C. Les résultats sont portés sur la figure III-13.

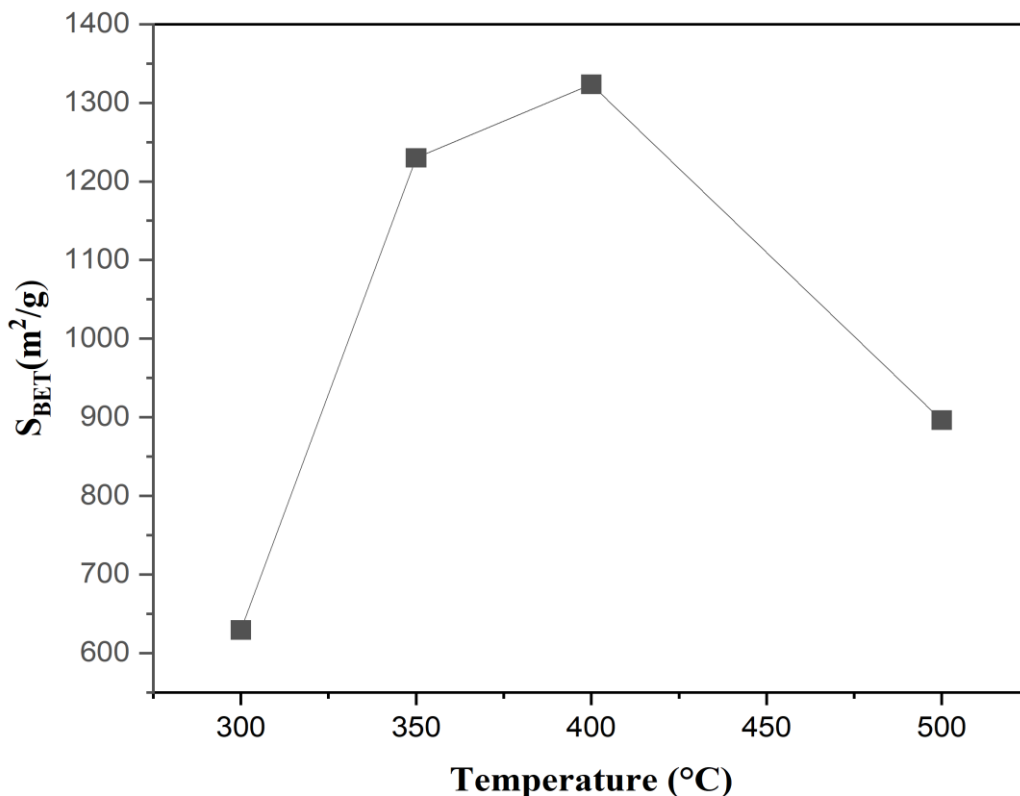


Figure III-13: Effet de la température d'activation finale sur les surfaces BET (rapport d'imprégnation de 1 ; temps d'activation 2h).

L'analyse des isothermes de LEG et le charbon LEG350 préparés, révèle que ces matériaux avaient les plus faibles porosités avec des surfaces spécifiques de 0,8 m²/g et 9,25 m²/g respectivement, et aucun micropore n'a été détectée dans ces échantillons.

La figure III-13 montre que le LEGH300 préparé à partir de lignine a une surface spécifique significative ($S_{BET} = 629,42 \text{ m}^2/\text{g}$) même à une température d'activation finale aussi basse que 300 °C. A une température 400 °C, la surface spécifique atteint un maximum ($S_{BET}=1323,50 \text{ m}^2/\text{g}$), après quoi elle commence à diminuer lentement ($S_{BET}=896,45 \text{ m}^2/\text{g}$) quand la température d'activation finale atteint 500°C. La surface BET diminue à 500°C en raison d'une combustion excessive du carbone, ce qui entraîne l'élargissement des pores et même la perte de certaines parois entre les pores. Une analyse comparative avec la littérature indique que les charbons actifs à base de lignine, préparés à l'aide de différentes matières premières et différents procédés (Fu et al., 2013; Gonzalez-Serrano et al., 2004; Hayashi et al., 2000), présentent généralement des surfaces spécifiques plus faibles que celles obtenues dans la présente étude. Notamment, certaines études ont fait état de surfaces plus élevées (1500-3500 m²/g) pour les charbons actifs dérivés de la lignine grâce à l'utilisation d'agents activant tels que KOH, ZnCl₂ et H₃PO₄, bien que nécessitant des températures d'activation et des rapports d'imprégnation plus élevés (Moulefera et al., 2020; Tan et al., 2021; Yang et al., 2020). La méthodologie présentée ici exploite des températures d'activation plus basses, offrant une voie rentable pour produire des charbons actifs avec une porosité substantielle, sans compromettre l'efficacité du matériau.

III.3.2.3. Effet de la température sur le volume des pores

Le graphique III-14 montre l'évolution du volume total des pores (V_T) et du volume microporeux (V_{mic}) en fonction de la température de calcination. V_T atteint un maximum à 400°C, tandis que V_{mic} est maximal à 350°C avant de diminuer. Cela suggère que la température de calcination influence différemment le développement des micropores et des mésopores. Ces résultats concordent avec des études similaires dans la littérature. Par exemple, Li et ces collaborateurs (Li et al. 2012) ont observé que, pour des charbons activés à base de coques de graines de thé, la porosité totale atteignait son maximum à environ 450°C, mais que le volume des micropores diminuait à des températures plus élevées en raison de la transformation des micropores en mésopores. De même, Tchakala et son équipe (Tchakala et al. 2012), étudiant des charbons activés issus de tourteaux de karité et de coton, ont noté que le rendement maximal des micropores était atteint autour de 350°C, tandis que la porosité totale

augmentait jusqu'à 400-450°C avant de se stabiliser. Ces observations montrent que le comportement observé dans nos résultats suit une tendance classique : à des températures modérées (350°C), les micropores se développent, tandis qu'à des températures plus élevées

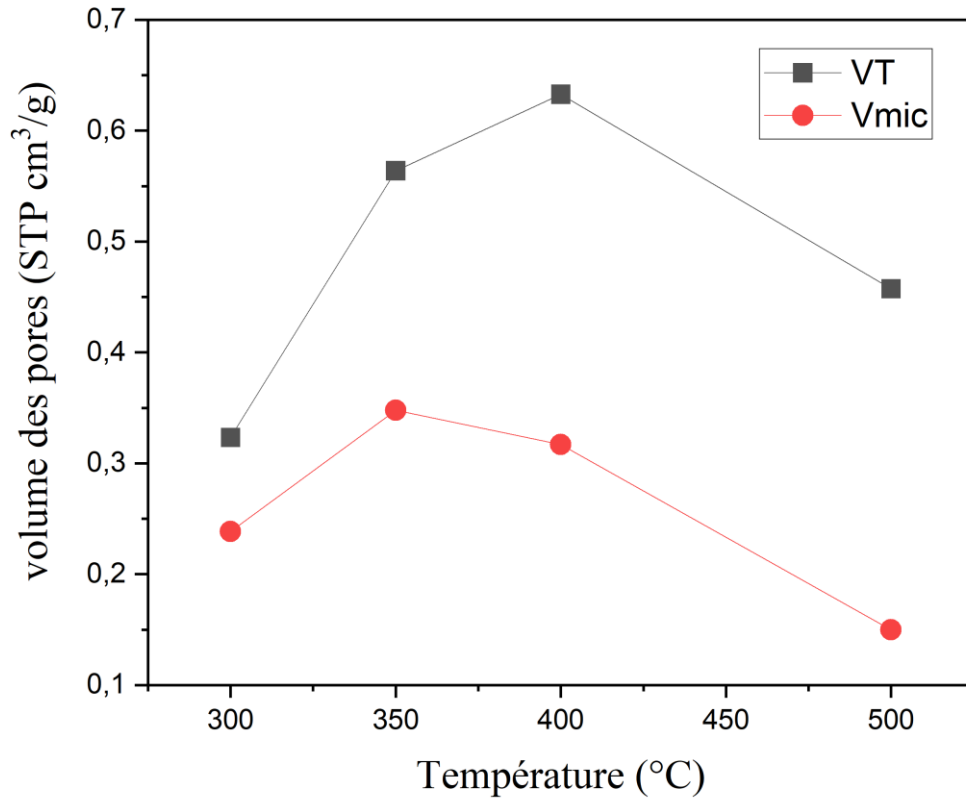


Figure III-14: Effet de la température d'activation sur le volume des pores.

(400°C), la formation ou l'élargissement des mésopores domine, augmentant le volume total des pores. Ces comparaisons confirment que nos conditions expérimentales s'alignent sur des mécanismes bien connus dans le domaine des charbons activés.

III.3.2.4. Effet du rapport d'imprégnation

Les graphiques III-15 et III-16 montrent clairement que l'utilisation de H_3PO_4 comme agent d'activation est très efficace pour produire des charbons actifs avec une porosité et une surface élevée et que le taux d'imprégnation a une influence significative sur le développement de la porosité.

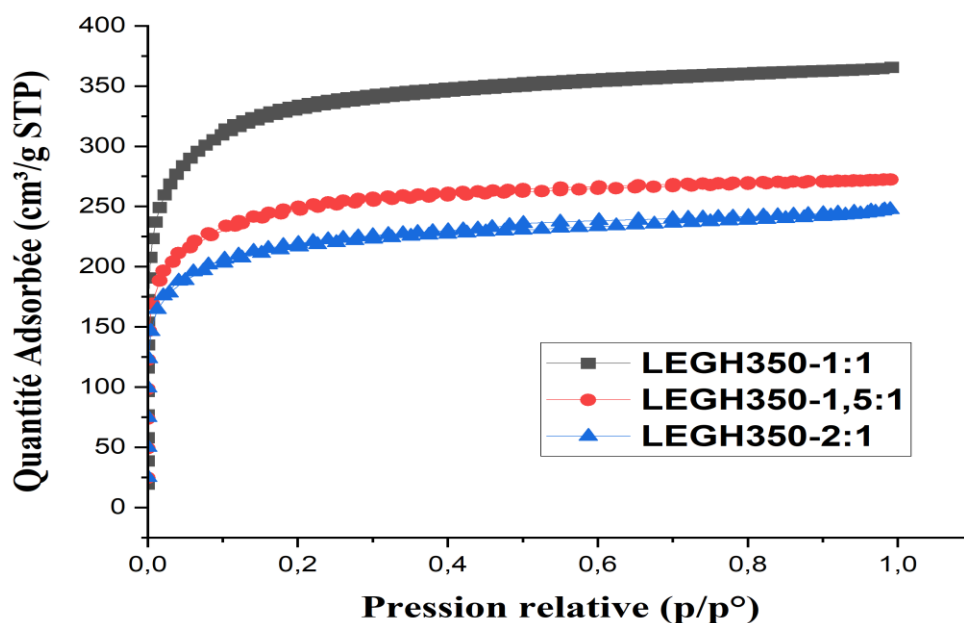


Figure III-15: les isothermes d'adsorptions-désorptions de N2 LEGH350 à différent rapport d'imprégnation.

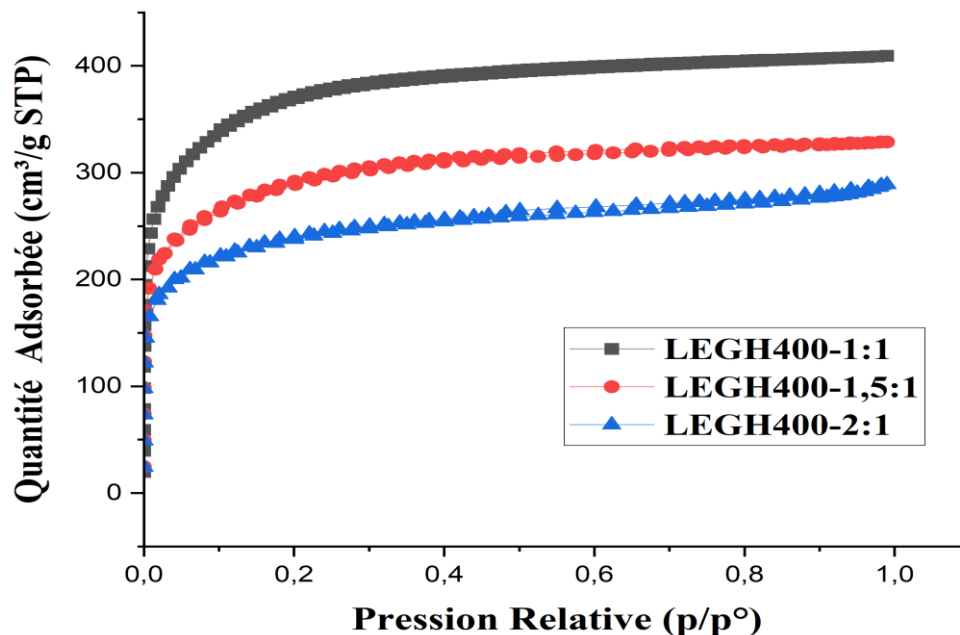


Figure III-16: les isothermes d'adsorptions-désorptions de N2 LEGH400 à différent rapport d'imprégnation.

L'analyse des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour les échantillons LEGH350 et LEGH400 (Figure III-15 et Figure III-16)) montrent clairement que le rapport d'imprégnation

H_3PO_4 /lignine joue un rôle déterminant dans le développement de la surface spécifique. En effet, le rapport 1 conduit à la surface spécifique la plus élevée 1230 m^2/g et 1323 m^2/g pour LEGH350 et LEGH400 respectivement. En revanche, l'augmentation du rapport à 1,5 et 2 entraîne une diminution notable de la surface spécifique : elle passe respectivement à 897,87 m^2/g et 788,96 m^2/g pour LEGH350, et à 1027,24 m^2/g et 856,22 m^2/g pour LEGH400 (figure III-17).

Ce comportement peut être attribué à une attaque chimique excessive de la lignine par l'acide phosphorique à des rapports plus élevés, provoquant une dégradation excessive de la structure carbonée et l'effondrement de la porosité. Ces résultats sont en accord avec les observations de Bedmohata (Bedmohata, 2015), qui ont obtenu une surface spécifique maximale de 1343,98 m^2/g pour un rapport H_3PO_4 /lignine de 1, tandis que des rapports plus élevés ont conduit à des surfaces moindres, mettant en évidence un optimum autour du rapport 1. De même, dans les travaux de Zhang et ses collaborateurs (H. Zhang et al., 2008), une surface spécifique maximale de 1642 m^2/g a été obtenue pour un rapport de 1, avec une baisse progressive observée à des rapports plus élevés, soulignant la nécessité de contrôler précisément la quantité d'agent chimique pour éviter la destruction de la microporosité.

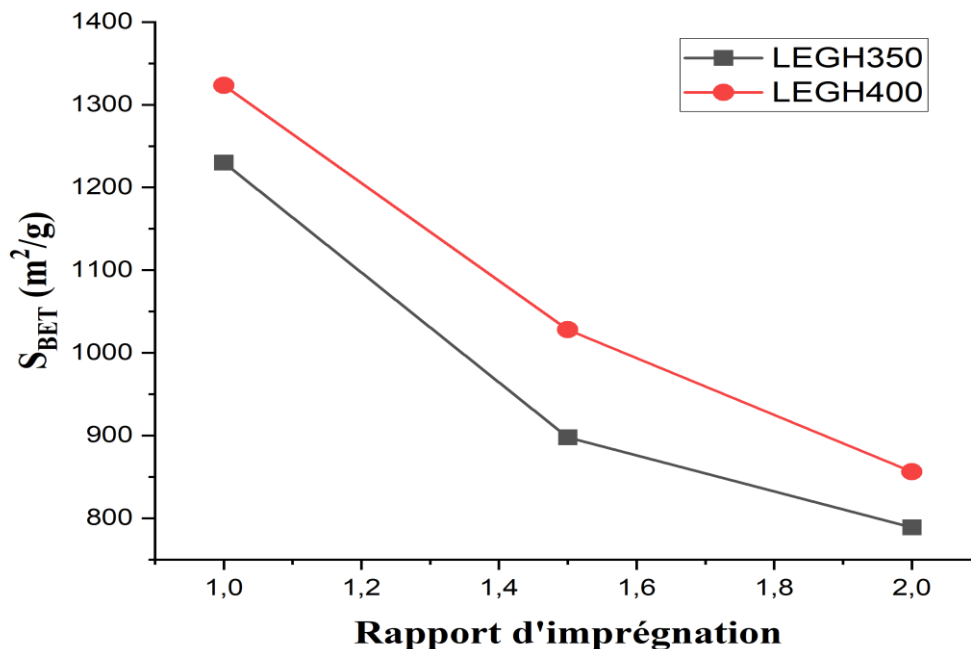


Figure III-17: Effet du rapport d'imprégnation sur la surface spécifique.

III.3.2.5. Effet sur le volume des pores

La porosité est générée par l'acide ortho-phosphorique restant intercalé dans la structure interne du matériau biopolymère sous forme de composés phosphate et polyphosphate, ce qui entrave le rétrécissement. À mesure que le rapport P/L augmente, il est raisonnable de s'attendre, d'une part, à une augmentation du volume occupé par les composés polyphosphates tant que l'acide ortho-phosphorique peut réagir avec la lignine, mais aussi, d'autre part, à un affaiblissement de la structure en raison de l'attaque de l'acide en excès. L'effet du rapport P/L a été étudié en utilisant des charbons imprégnés pendant 1 heure à trois rapports P/L différents, variant entre 1, 1,5 et 2, et activés à 350° et 400 °C.

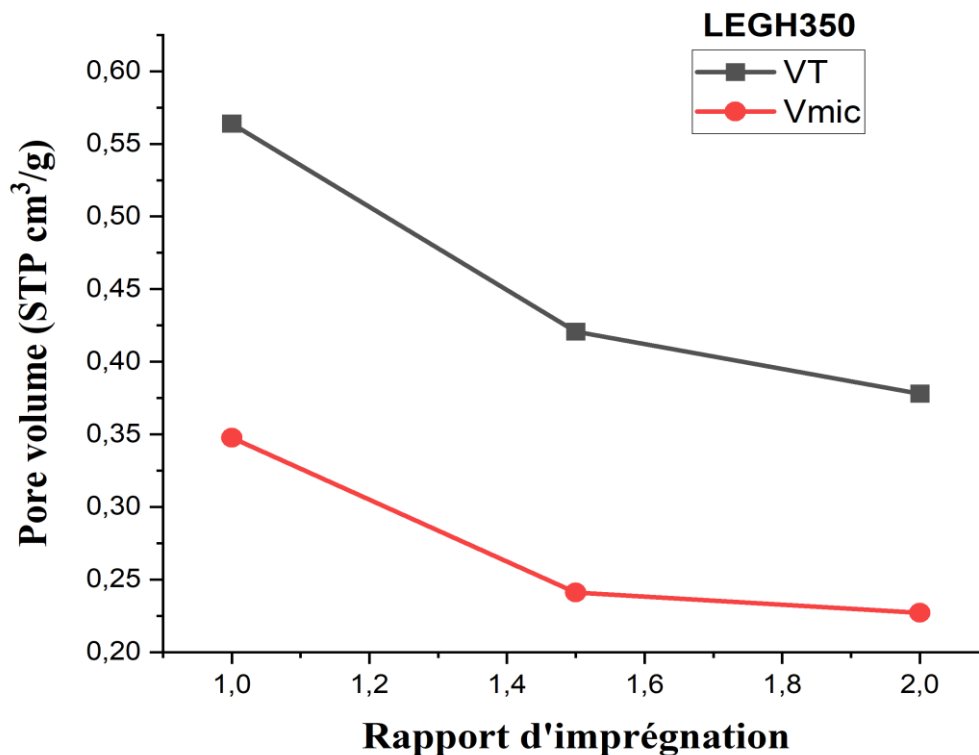


Figure III-18: Effet du rapport d'imprégnation sur le volume des pores dans LEGH350.

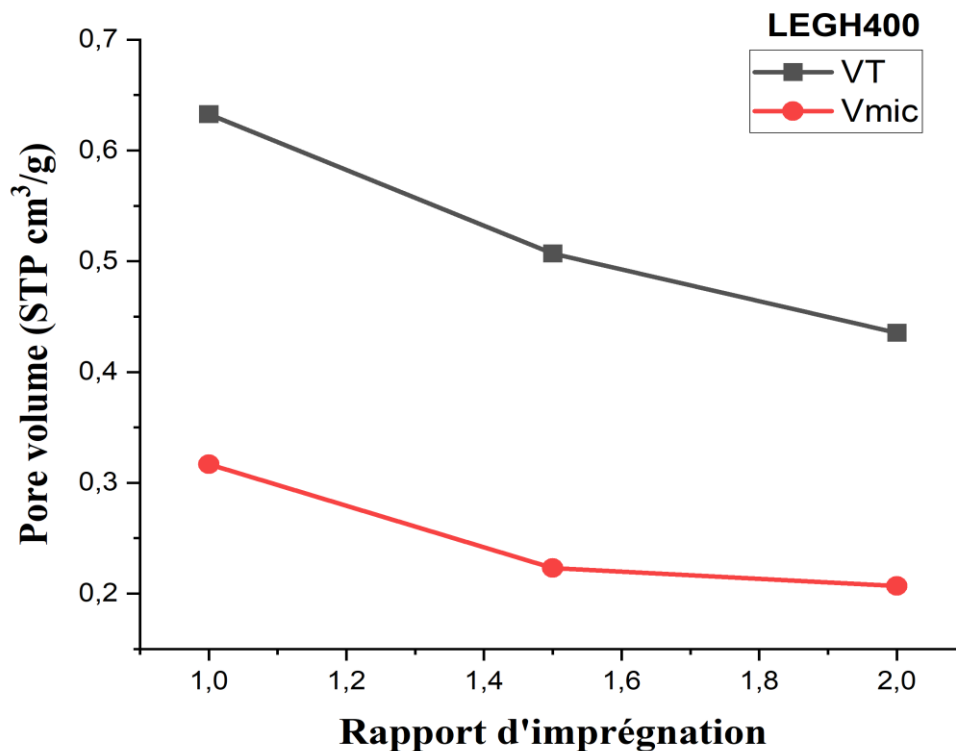


Figure III-19: Effet du rapport d'imprégnation sur le volume des pores dans LEGH400.

Les figures III-18 et III-19 montrent la variation de V_T et V_{micro} des charbons actifs LEGH350 et LEGH400 respectivement en fonction du rapport d'imprégnation utilisé pour l'activation. On constate que le volume des pores des charbons actifs obtenus est maximum pour un rapport de 1 et diminue en augmentant le rapport acide phosphorique/carbone. Plus la dose d'acide phosphorique augmentait, plus l'agent activateur pouvait pénétrer et occuper de sites potentiels, ce qui favorisait les processus suivants d'ouverture et d'élargissement des pores. Cependant, un excès d'acide phosphorique ne peut pas favoriser l'activation car une couche isolante peut se former (Molina-Sabio & Rodriguez-Reinoso, 2004). Le rapport acide phosphorique/carbone a été proposé à 1 pour obtenir une activation efficace avec une consommation minimale d'acide phosphorique.

III.3.2.6. Distribution de la taille des pores (PSD)

L'hétérogénéité structurelle des matériaux poreux est généralement caractérisée en termes de distribution de la taille des pores (Ismadji & Bhatia, 2001). La distribution de la taille des pores présentée dans la figure III.20 ci-dessus montre la répartition des tailles de pores des charbons actifs (LEGH300, LEGH350, LEGH400 et LEGH500).

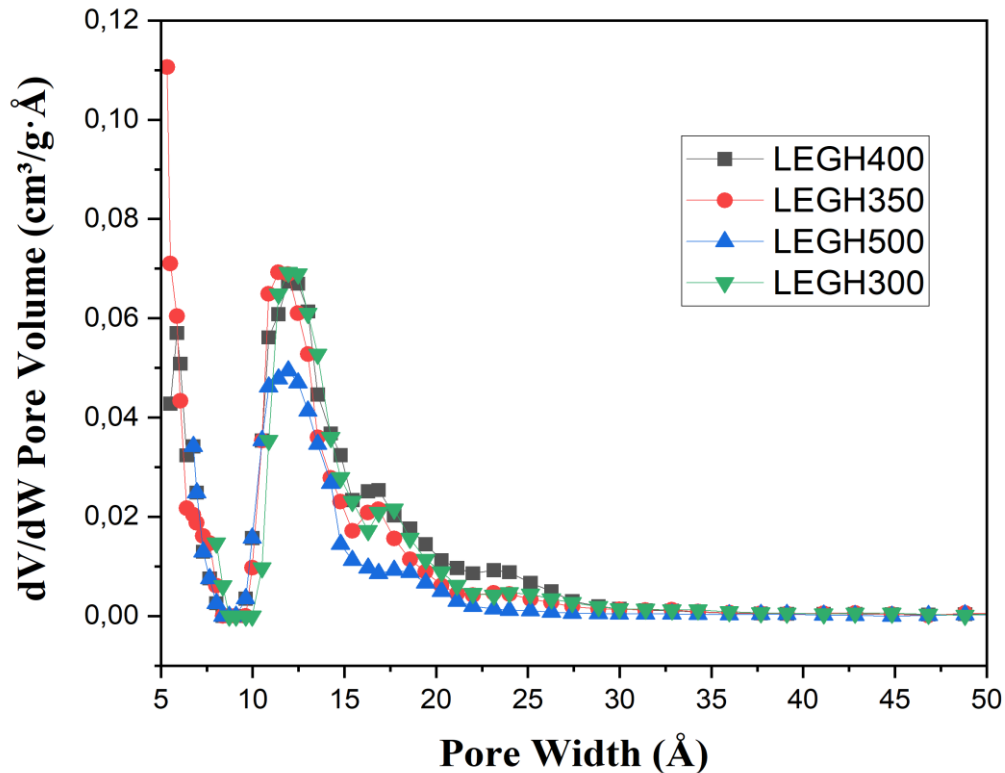


Figure III-20: Distribution de la taille des pores pour les échantillons LEGH300, LEGH350, LEGH400 et LEGH500.

Le graphe III-20 montre la distribution de la taille des pores pour les échantillons LEGH300, LEGH350, LEGH400 et LEGH500, révélant une prédominance marquée de micropores avec un pic principal centré autour de 6–8 Å. L'échantillon LEGH350 présente le volume de micropores le plus élevé, suivi de près par LEGH400, tandis que LEGH500 et LEGH300 affichent des volumes légèrement inférieurs, suggérant que la température d'activation optimale pour le développement de la microporosité se situe entre 350 et 400 °C. Un second pic moins intense, situé entre 13 et 15 Å, indique également la présence de micropores, en particulier dans LEGH350 et LEGH400, favorisant ainsi une structure poreuse hiérarchique. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Xu et de Molina (Molina-Sabio & Rodriguez-Reinoso, 2004; W. Xu et al., 2021), qui ont rapporté que l'activation chimique au H_3PO_4 à des températures modérées (350–450 °C) favorise le développement d'une porosité élevée, tandis que des températures plus élevées (>500 °C) tendent à réduire la microporosité par effondrement partiel de la structure poreuse.

III.3.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse EDX

Les caractéristiques topographiques du charbon actif LEGH350 et LEGH400 ont été méticuleusement examinées par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure III-21 et la figure III-22 présentent la morphologie des poudres LEGH350 et LEGH400 respectivement. Ces échantillons de charbon actif présentent une architecture tridimensionnelle, l'imagerie MEB révélant une surface externe exceptionnellement irrégulière, ornée de cavités dont la forme et la taille varient. Cette morphologie de surface complexe indique le rôle de l'acide phosphorique dans l'amélioration de la porosité et de la complexité structurale du charbon actif, augmentant ainsi potentiellement son utilité dans diverses applications.

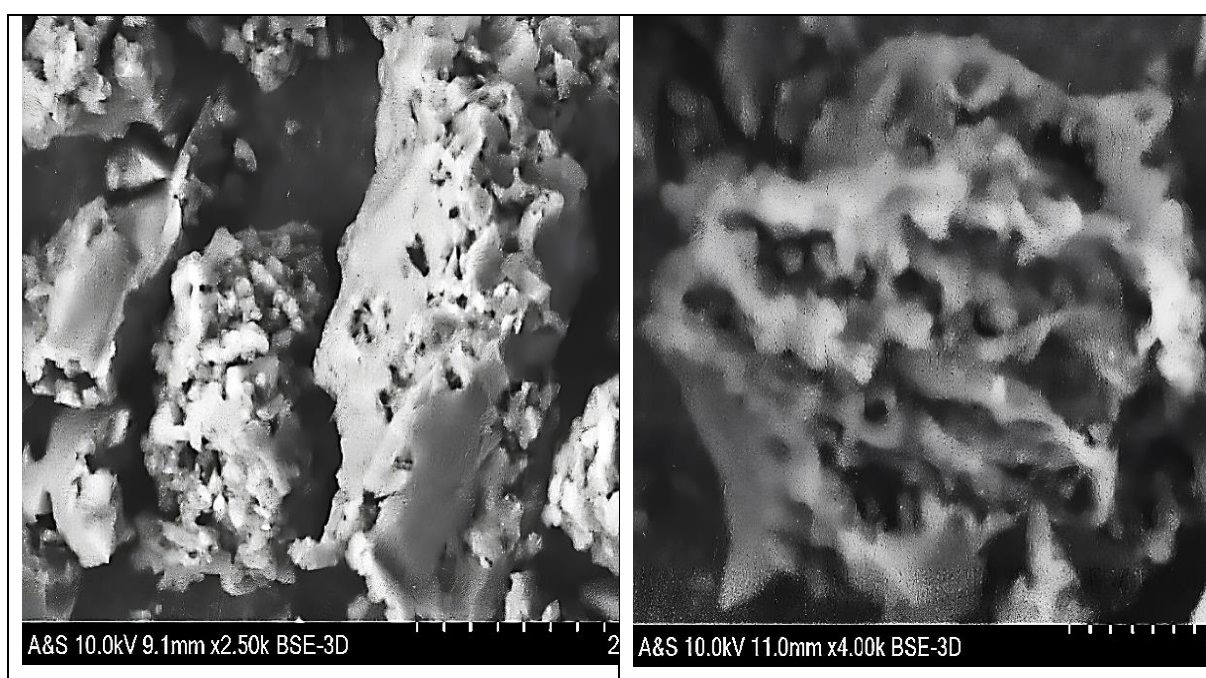


Figure III-21: Micrographe MEB du charbon actif LEGH350

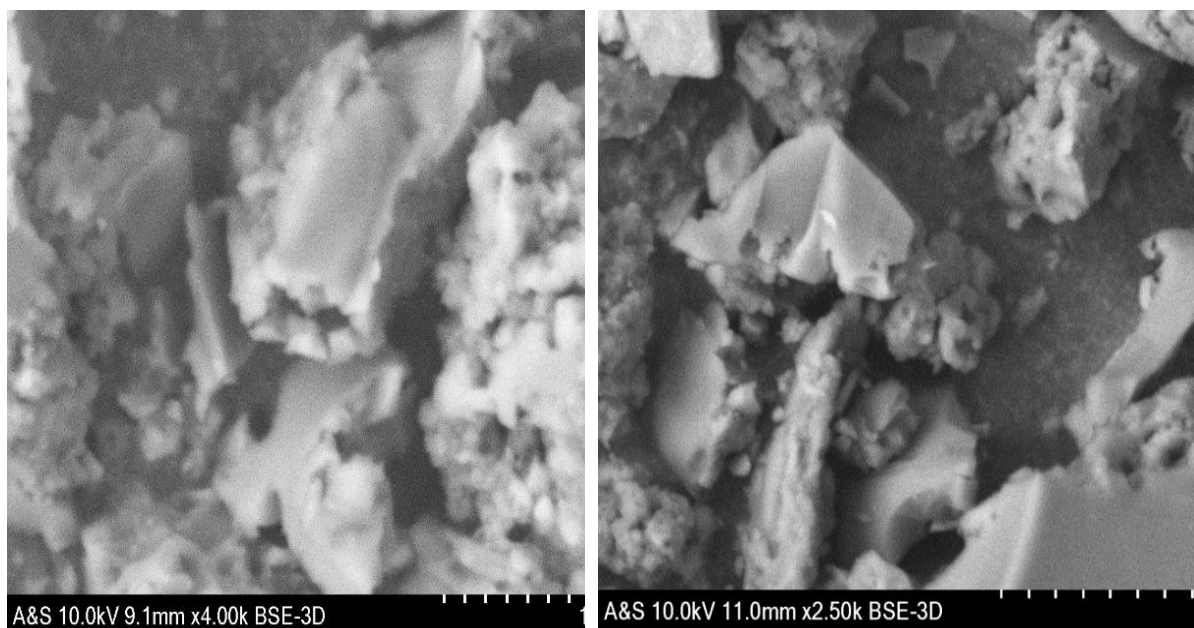


Figure III-22: Micrographe MEB du charbon actif LEGH400.

Les graphiques EDX des charbons actifs LEGH350 et LEGH400 ont fourni une analyse semi-quantitative des concentrations des éléments présents dans l'échantillon observé au microscope électronique à balayage (figure III-23 et figure III-24). Les résultats de l'analyse EDX, ont confirmé la prédominance du carbone (C) et de l'oxygène (O) dans les charbons actifs, ce qui correspond aux attentes. L'analyse quantitative des pics spectraux a donné des pourcentages atomiques d'environ 74,1 % et 73,6 % en carbone et 24,4 % et 24,8 en oxygène pour LEGH350 et LEGH400 respectivement. La forte proportion de carbone atteste de l'efficacité du processus de carbonisation. En outre, l'analyse EDX a révélé la présence de phosphore. Il est suggéré que le carbone retient ce dernier par la formation de liaisons. Puziy et ses collaborateurs (Puziy et al, 2002) ont proposé que l'acide phosphorique réagit avec le carbone et l'oxygène de la structure pour former des liaisons P–O–C et P–O–P, qui fixent fortement le phosphore à la matrice du charbon actif. Ces résultats corroborent les analyses infrarouges, qui indiquent également la présence de liaisons C–O–P et P–O–P dans la structure.

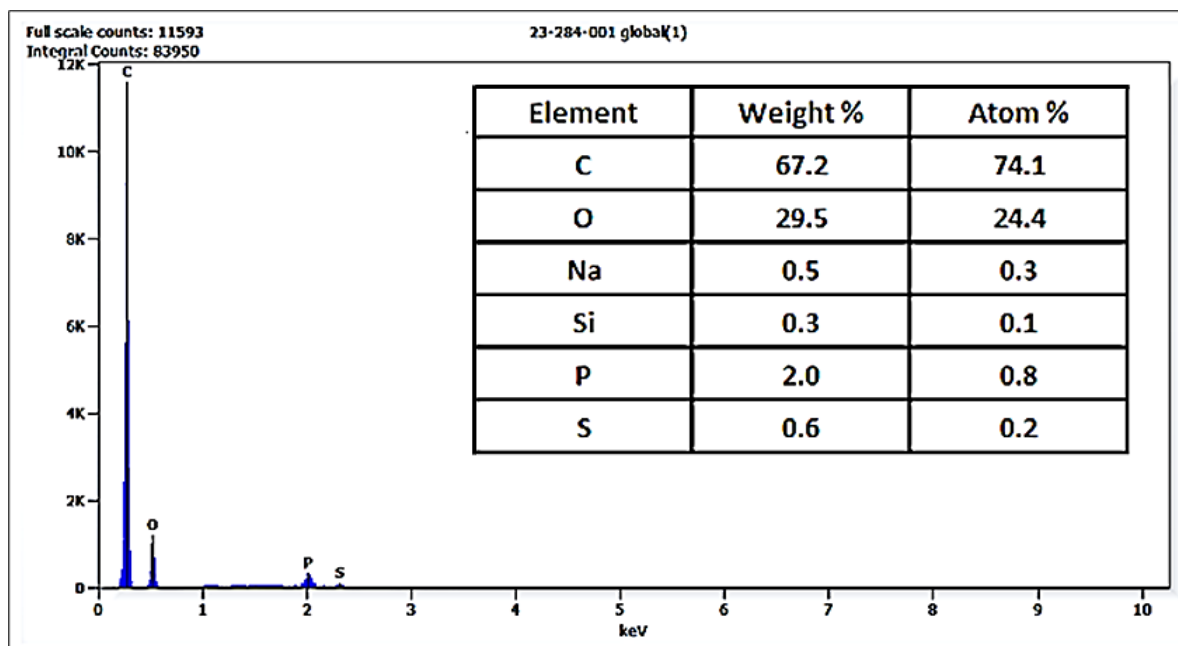


Figure III-23: Analyse EDX du charbon actif LEGH350.

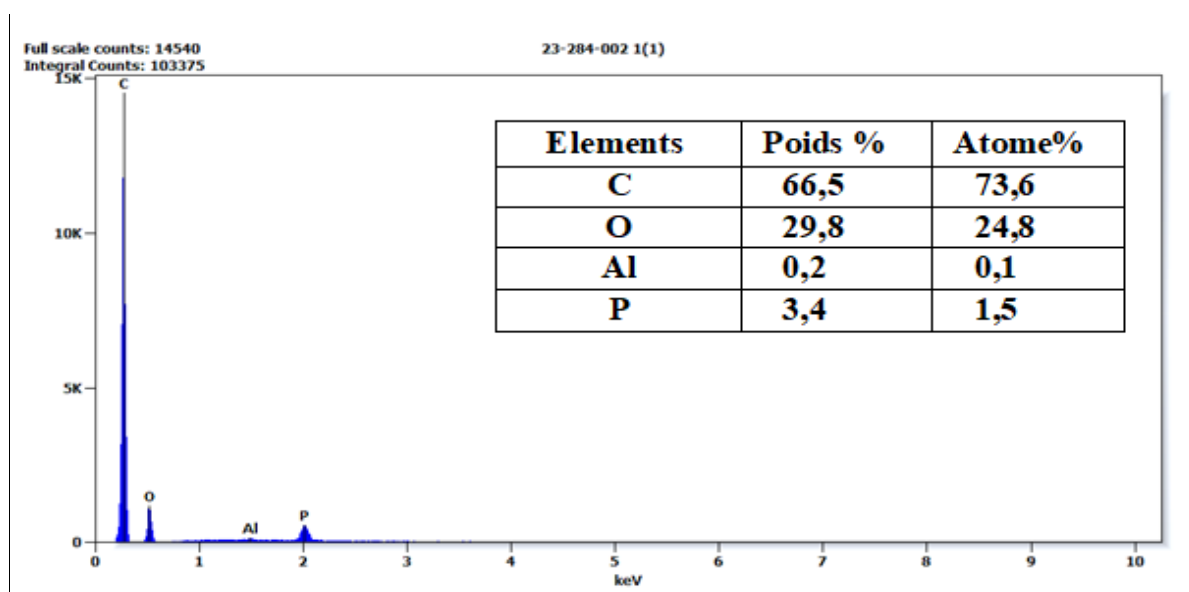


Figure III-24: Analyse EDX du charbon actif LEGH400.

III.3.4. Analyse thermogravimétrique

III.3.4.1. Etude thermogravimétrique des lignines

La dégradation des lignines en fonction de la température a été étudiée par TGA et DTG, Les courbes TG révèlent la perte de poids des substances en fonction de la température de dégradation thermique, tandis que la première dérivée de cette courbe (DTG) indique la vitesse

de décomposition de la lignine en fonction de la température, La figure III-25 montre les résultats ATG et DTG sous azote pour la lignine et la lignine EG (LEG).

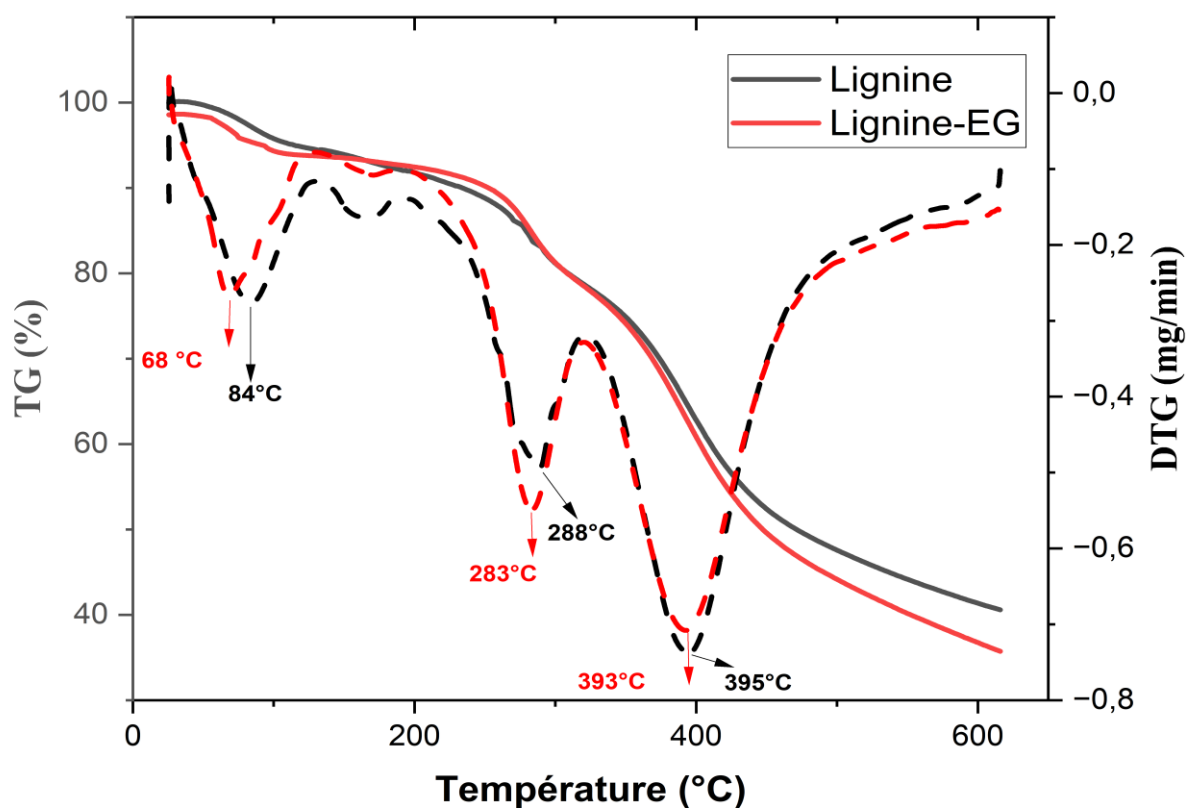


Figure III-25: l'analyse thermique (ATG/DTG) sous azote pour la lignine et la lignine-EG (LEG).

Le processus de dégradation thermique peut être divisé en trois étapes distinctes : la déshydratation, la pyrolyse et la carbonisation. La première étape, située entre 20 °C et 150 °C, correspond à la déshydratation. On observe une faible perte de masse à ce stade, estimée à 4,26 % pour la lignine et 4,73 % pour la lignine-EG. Cette perte est attribuée à l'évaporation de l'eau libre et liée, ainsi qu'à d'autres composés volatils présents dans la structure de la lignine (Condassamy, 2016a; Moghaddam et al., 2014). La présence de groupes hydroxyles introduits par l'éthylène glycol pourrait expliquer la perte légèrement plus importante pour la lignine-EG. La seconde étape correspond à la pyrolyse principale, qui s'étend de 150 °C à environ 400 °C. Elle est marquée par une décomposition rapide des structures chimiques, en particulier la rupture des liaisons éther (β -O-4) et d'autres liaisons internes dans le squelette aromatique (Fu et al., 2013; Wen et al., 2013). Durant cette phase, la perte de masse est de 14,06 % pour la

lignine et de 10,74 % pour la lignine-EG, indiquant une décomposition plus importante pour la lignine. Deux pics de décomposition distincts apparaissent sur les courbes DTG : pour la lignine-EG à 283 °C et 393 °C, tandis que pour la lignine, ils se situent à 288 °C et 395 °C. Ces températures de pic correspondent aux vitesses maximales de dégradation thermique. La troisième étape, entre > 500 °C, est celle de la carbonisation, qui correspond à la transformation des structures aromatiques résiduelles en carbone plus stable. À ce stade, la perte de masse atteint 33,76 % pour la lignine et 30,54 % pour la lignine-EG. Cette différence indique une plus grande rétention de matière carbonée dans la lignine-EG, probablement en raison de sa structure modifiée. Enfin, la quantité de résidus solides (char) restants à la fin du processus est significative : environ 47 % pour la lignine et 54 % pour la lignine-EG. Ces valeurs, en accord avec celles rapportées dans la littérature (Wang et al., 2021), soulignent l'intérêt de ces matériaux pour la production de charbons ou de charbons activés.

Ainsi, la lignine-EG présente une meilleure capacité de rétention de carbone et une stabilité thermique comparable à la lignine, tout en montrant une dégradation légèrement plus précoce. Ces caractéristiques peuvent la rendre plus appropriée pour certains procédés de valorisation thermo-chimique.

III.3.4.2. Etude thermogravimétrique des charbons actifs

La décomposition thermique des charbons actifs LEGH350, LEGH400 et du biochar LEG350 a été étudiée par analyses thermogravimétriques (TG). La Figures III-26 représentent la perte de masse en fonction de la température, sous atmosphère inerte et à une vitesse de chauffage de 10 °C/min. De manière générale, trois plages distinctes peuvent être observées pour tous les échantillons.

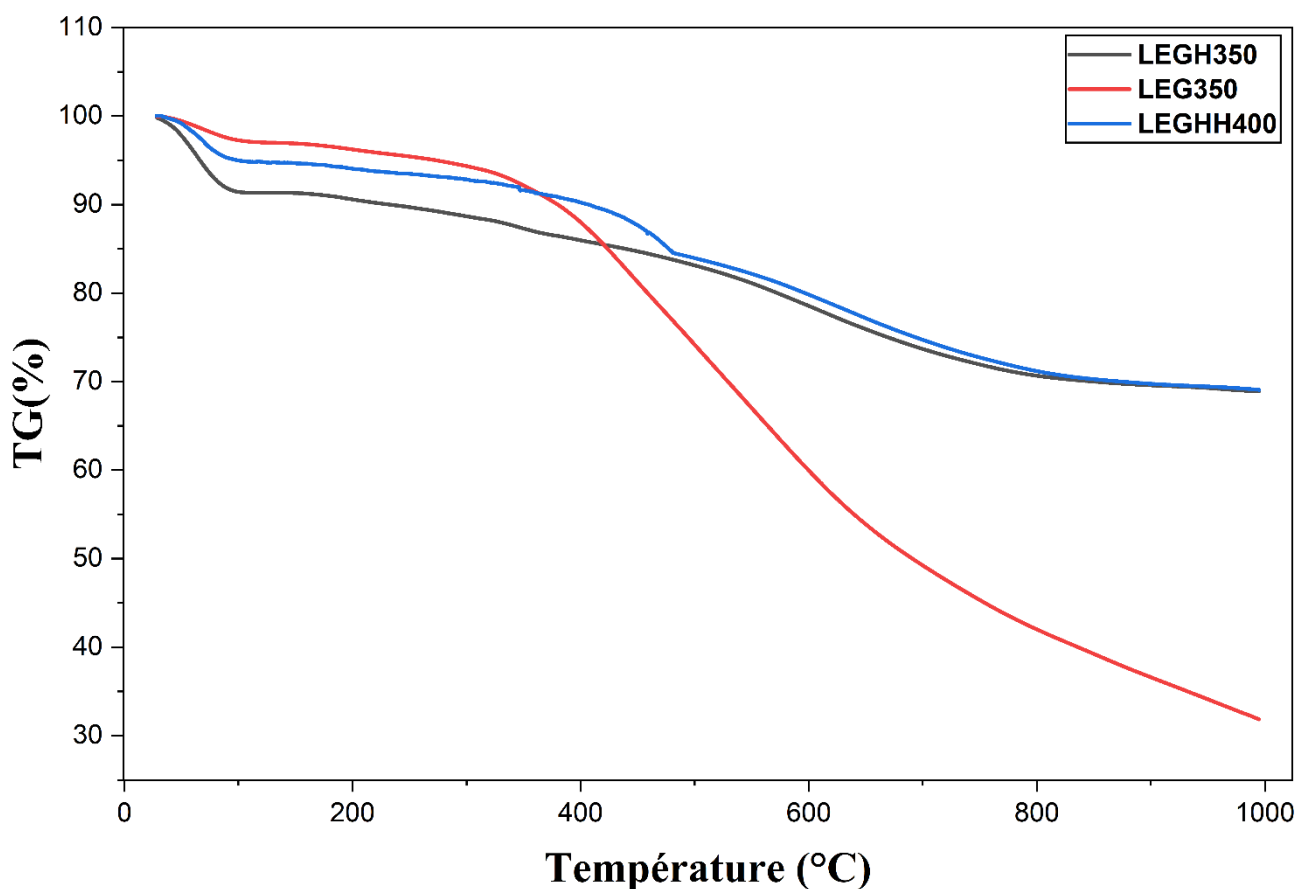


Figure III-26: l'analyse thermique (ATG/DTG) sous azote pour les charbons actifs LEGH350, LEGH400 et LEG350.

L'analyse thermique comparée des échantillons LEGH350, LEGH400 (charbons actifs issus de lignine activée par H_3PO_4 respectivement à 350 °C et 400 °C et LEG350 (biochar obtenu par simple carbonisation à 350 °C sans activation chimique) révèle plusieurs étapes de dégradation. La première perte de masse observée en dessous de 150 °C est attribuée à l'évaporation de l'eau physiquement adsorbée. La deuxième étape, entre 150 °C et 400 °C, correspond à la dégradation des liaisons faibles comme les groupes fonctionnels oxygénés et les fragments peu aromatisés. La dernière étape, au-delà de 400 °C, concerne la dégradation thermique des structures carbonées plus stables et la libération de composés aromatiques condensés. On note que Le LEGH400 et LEGH350 présentent des pertes de masse faible (31 %) et (30 %) respectivement par rapport à LEG350 non imprégné (68 %) indiquant que les charbons actifs sont plus stables thermiquement avec un meilleur rendement carboné. Ce comportement est dû à l'activation chimique par H_3PO_4 qui favorise la réticulation de la structure carbonée, réduit la volatilisation et améliore la stabilité thermique. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Xu et

son équipe (Xu et al. 2021) qui ont montré qu'une activation par H_3PO_4 à des températures modérées améliore la stabilité thermique des charbons en favorisant la formation de structures aromatiques stables. De même, Yang et ses collaborateurs (Yang et al. 2020) ont démontré que l'activation chimique de la lignine par H_3PO_4 entraîne une porosité accrue et une résistance thermique améliorée par rapport aux biochars non activés.

III.4. Conclusions

Sur la base de l'étude expérimentale détaillée, les conclusions suivantes ont été tirées :

- La sciure de bois se caractérise par une composition riche en cellulose (44,98 %), contenant également 28,06 % d'hémicellulose, 23,94 % de lignine, 2,25 % de composés extractibles et 1,34 % de cendres.
- L'activation chimique du précurseur par l'acide phosphorique (H_3PO_4) a permis de produire des charbons actifs (LEGHs) présentant diverses caractéristiques de surface.
- Le développement du charbon actif a été influencé par plusieurs facteurs tels que le rapport d'imprégnation, le temps d'imprégnation, la température de carbonisation et le temps de maintien.
- Deux charbons actifs traités à l'acide phosphorique, le LEGH350 et le LEGH400 ont présenté respectivement les meilleures valeurs de surface spécifique (1230 m^2/g et 1323 m^2/g), volume des pores (0,5639 cm^3/g et 0,6327 cm^3/g), surface microporeuse (860 m^2/g et 785,99 m^2/g) et volume microporeux (0,3477 cm^3/g et 0,3169 cm^3/g) dans des conditions optimales (Rapport d'imprégnation 1, carbonisation à 350°C et 400 °C, temps d'imprégnation de 1h et temps de maintien pendant 2 heures).

**CHAPITRE IV : Adsorption de BB9 et RBBR sur deux
charbons actifs LEGH350 et LEGH400**

IV.1. Introduction

La pollution de l'eau constitue aujourd'hui un défi majeur pour les ingénieurs en environnement, en raison du rejet de matières organiques récalcitrantes et toxiques par diverses industries. Parmi ces polluants, les colorants sont considérés comme particulièrement préoccupants en raison de leur toxicité élevée, de leur potentiel cancérigène et des divers troubles de santé qu'ils peuvent engendrer. Les principales sources de pollution par les colorants comprennent les effluents issus des industries textiles, de la galvanoplastie et du tannage du cuir.

Ce dernier chapitre porte sur l'évaluation de l'efficacité des charbons actifs synthétisés à partir de lignine EG, à travers une étude comparative de l'élimination de deux colorants : le Bleu Basique 9 (BB9) et le Remazol Brillant Bleu R (RBBR). Des expériences d'adsorption en mode discontinu ont été menées afin d'évaluer les performances des charbons actifs issus de déchets de bois. Deux charbons actifs ont été choisis pour cet étude, le LEGH350 et le LEGH400 avec des surfaces spécifiques de 1230 cm²/g et 1320 cm²/g respectivement.

Au cours de l'étude, l'effet de différents paramètres expérimentaux sur la capacité d'adsorption a été examiné : le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, la dose d'adsorbant et la température. La distribution des colorants entre la phase solide et la phase liquide a été modélisée à l'aide de plusieurs isothermes d'adsorption : Langmuir et Freundlich (à deux paramètres), ainsi que Sips et Redlich-Peterson (à trois paramètres). Les données cinétiques ont été ajustées aux modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, tandis que les modèles de diffusion intra-particulaire et de Boyd ont permis d'identifier les mécanismes de contrôle de la vitesse d'adsorption. Enfin, les paramètres thermodynamiques ont été estimés afin de déterminer la nature (endothermique ou exothermique) et la spontanéité du processus d'adsorption.

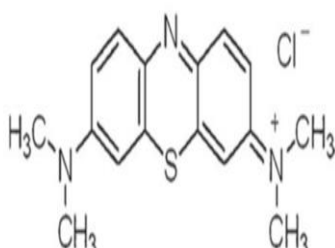
IV.2. Matériels et méthodes

IV.2. 1. Colorants étudiés

Dans cette étude, le choix de polluant est porté sur le bleu basique 9 (BB9) qui est un colorant cationique et sur le Remazol brillant blue R (RBBR) qui est un colorant réactif anionique. Les colorants textile BB9 et RBBR de qualité analytique ont été obtenus auprès de

Sigma-Aldrich (USA). Ils sont utilisés sans aucune purification préalable. Les propriétés et les structures du BB9 et RBBR sont présentées sur le tableau IV-1

Tableau IV-1: Caractéristiques et structure du BB9 (Sci et al., 2011) et RBBR (Hii, 2021).

Propriétés	physico-chimique	
Nom commercial :	Bleu de Méthylène	Remazol Brilliant Blue R
Nom générique :	Bleu basique 9	Bleu réactif 19
Abréviation :	BB9	RBBR
Numéro d'indice de couleur :	52015	61200
Formule chimique :	C₁₆H₁₈ClN₃S	C₂₂H₁₆N₂Na₂O₁₁S₃
Masse molaire :	319,852 g/mole	626,533g/mole
λ_{\max} :	664(nm)	594 (nm)
Apparence :	Poudre vert foncé	Poudre bleue
Structure chimique		

IV.2.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Jasco V-730), un balayage a été effectué entre 400 et 800 nm (figure IV-1) afin de déterminer λ_{\max} des colorants choisis BB9 et RBBR

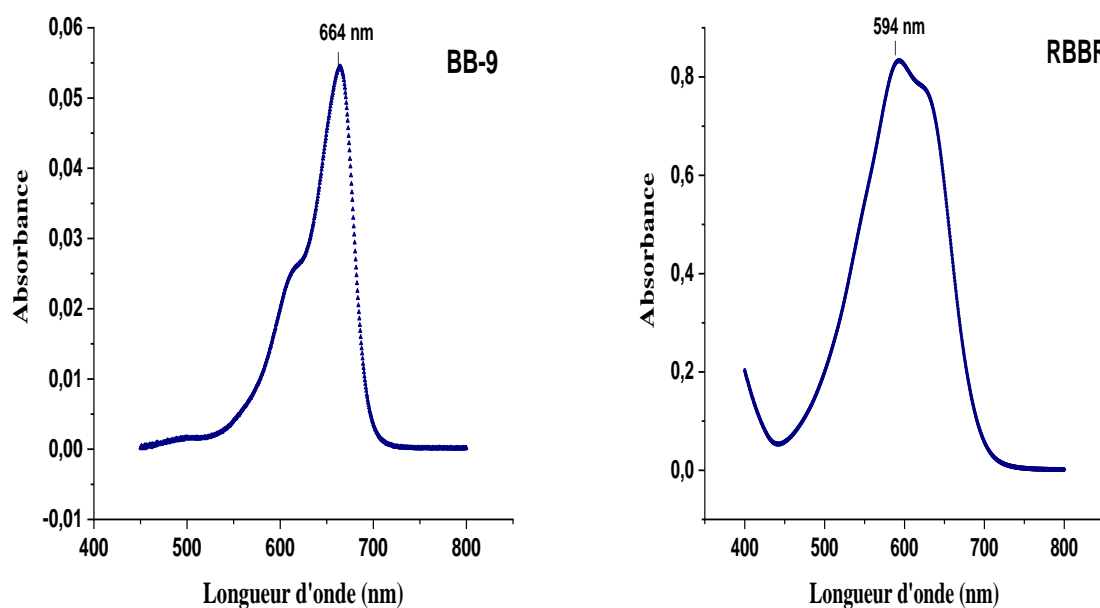


Figure IV-1: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.

D'après les résultats trouvés, la longueur d'onde du maximum d'absorption du BB9 et du RBBR sont 664 nm et 594 nm respectivement. Des solutions filles sont préparées par dilutions successives de la solution mère pour obtenir des solutions variant de 1 mg /L à 50 mg/L pour le RBBR et de 1mg/L à 10mg/L pour le BB9. L'absorbance de chaque solution ont été mesuré à la longueur d'onde du maximum d'adsorption correspondante.

La droite d'étalonnage doit obéir à la loi de Beer –Lambert :

$$Abs = \varepsilon \times C \times l \quad (IV- 1)$$

Avec :

Abs : Absorbance de la solution ;

C : Concentration massique de l'absorbante (mg/L) ;

l : L'épaisseur de la cuve (cm) ;

ε : Coefficient d'adsorption molaire (L/mol.cm).

La courbe d'étalonnage pour le BB9 à $\lambda_{\max}=664$ nm et pour le RBBR à $\lambda_{\max}=594$ nm est présentée sur la figure (IV-2) :

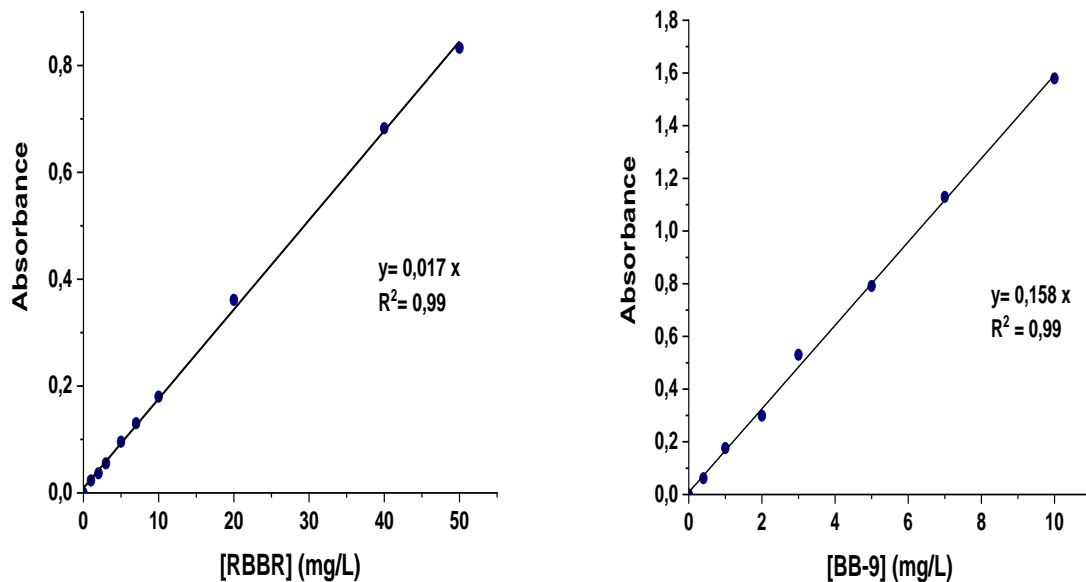


Figure IV-2: courbes d'étalonnage pour les deux colorants (BB9) et (RBBR).

IV.2.3. Détermination du point isobésitique

Par définition un point isobésitique est une longueur d'onde (λ), à laquelle l'absorbance totale d'un échantillon reste constante durant une réaction chimique ou un changement d'état de cet échantillon. Pour notre étude, nous avons vérifié que les colorants BB9 et RBBR ne changent pas de formes en fonction du pH de la solution, pour cela nous avons effectué des balayages des spectres de différentes solutions aqueuses du BB9 et RBBR préparées à différents pH (Figure IV-3) :

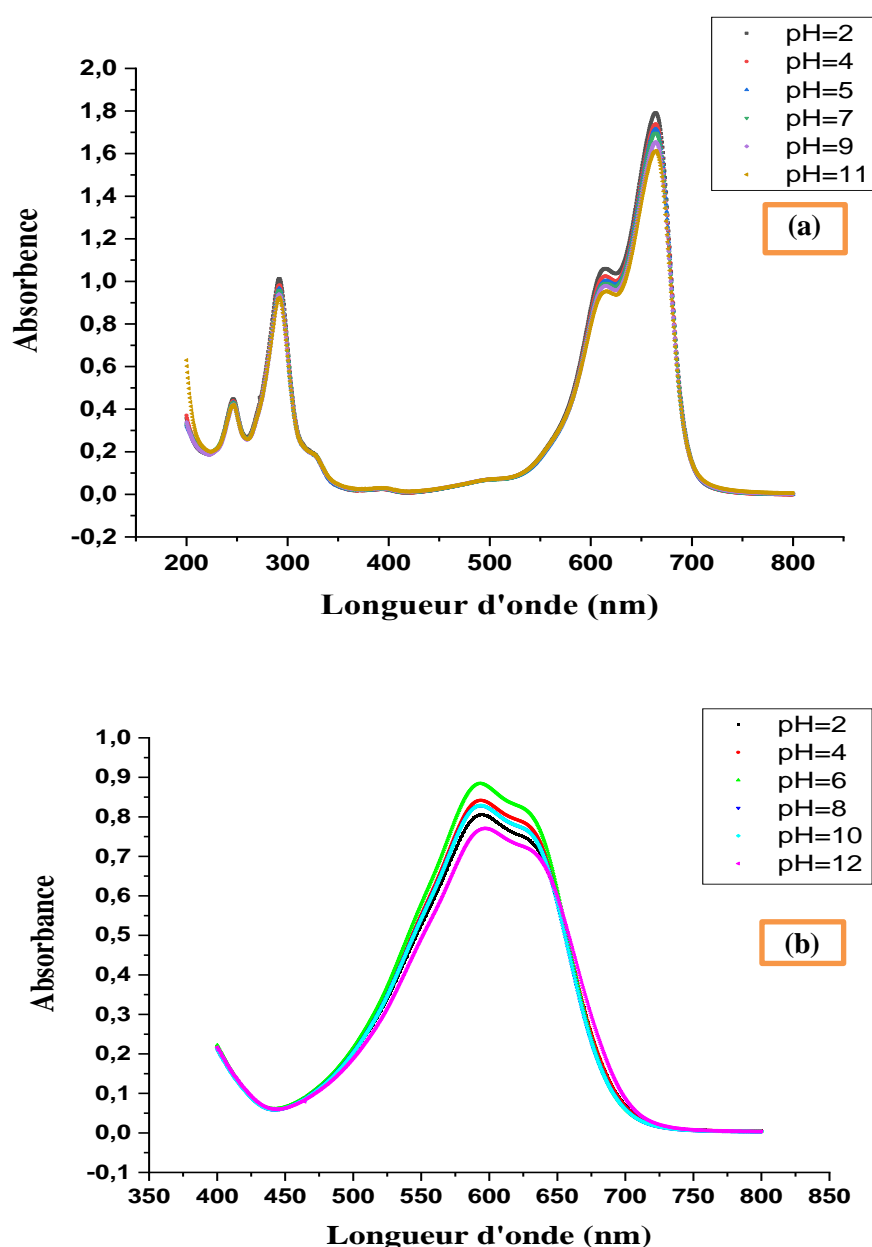


Figure IV-3: spectres des adsorptions du BB9 (a) et RBBR (b) à différents pH.

Les spectres montrent des allures similaires avec une absorbance maximale à la longueur d'onde de 664 nm pour BB9 et à 594 nm pour RBBR, les spectres ne présentent aucun point isobestique.

IV.3. Etude de l'élimination des colorants

Les essais d'adsorption ont été effectués en batch. Le procédé consiste à mettre en contact une quantité de matière avec un volume d'une solution de colorant de concentration initiale connue. L'agitation est maintenue constante à 350 rpm, Après un temps voulu, la suspension est centrifugée à 4000 rpm pendant 10 min, la concentration résiduelle est déterminé par un spectre UV / VIS Jasco 750 aux longueurs d'ondes maximales des colorants. Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

Les quantités adsorbées et les rendements d'éliminations sont calculées par les équations (IV-2) et (IV-3) respectivement :

$$q_e \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{IV- 2})$$

$$\text{Rendement \%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV- 3})$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g).

V : Volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g)

C_e : concentration à l'équilibres (mg/L)

C_0 : concentration initiale (mg/L)

L'adéquation des isothermes et des cinétiques d'adsorption du BB9 et du RBBR sur les matériaux LEGH350 et LEGH400 aux données expérimentales a été évaluée à l'aide de trois méthodes d'analyse d'erreur : le coefficient de corrélation ajusté (Adj. R^2), le chi carré non linéaire (χ^2) et l'écart-type normalisé (Δq), définis par les équations II-29 et II-30.

IV.3.1. Essai d'adsorption

IV.3.1.1. Choix du charbons actifs

Le choix des charbons actifs pour les essais d'adsorption se sont porté sur trois paramètres : la température d'activation, le rapport d'imprégnation et le temps d'imprégnation.

Des essais d'adsorption du BB9 et RBBR ont été réalisé sur les charbons actifs (LEGHs) élaborés à différentes températures d'activation (300°C-850°C), à des rapports d'imprégnation H₃PO₄/Lignine égale à 1 ; 1,5 ; et 2 et a des temps d'imprégnation de 1, 2 et 3 heures.

Les essais ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats sont portés sur la figure (IV-4) et (IV-5) :

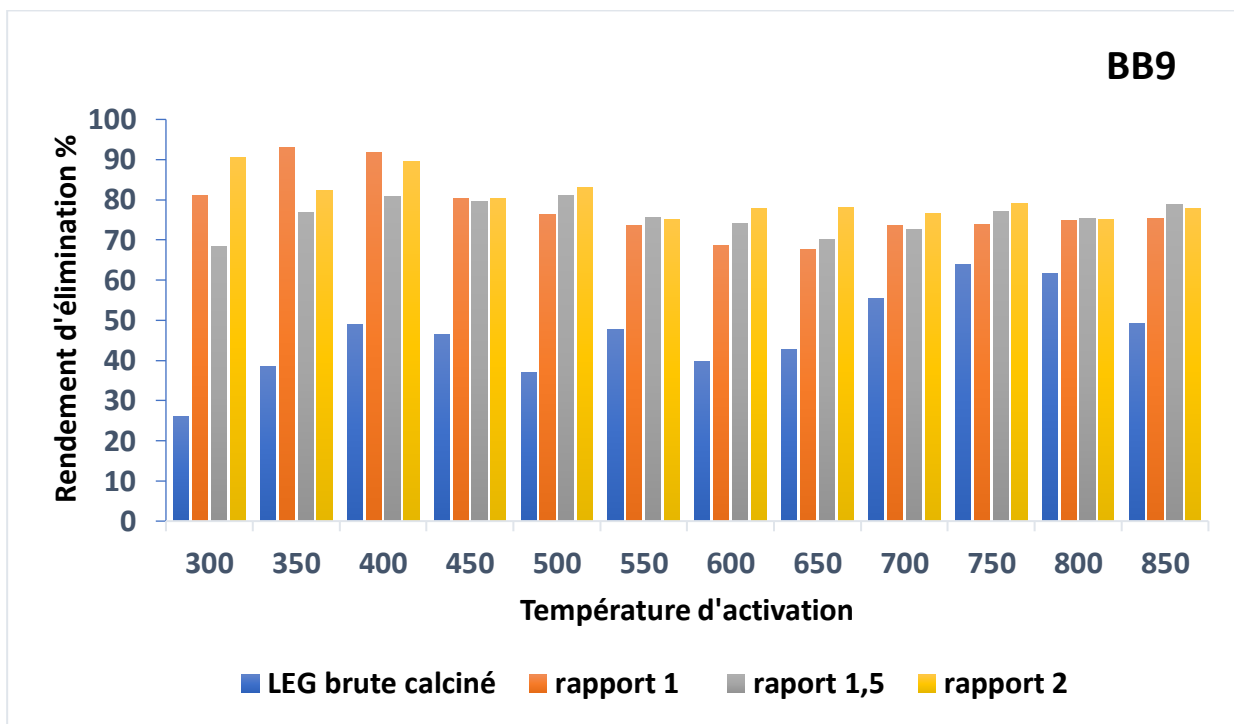


Figure IV-4: Rendement d'adsorption des LEGH's sur le BB9 en fonction de la température d'activation et le rapport d'imprégnation. (C₀ : 500 mg/L ; Temps : 24h ; rapport S/L : 1 g/L ; pH (BB9) : 6,4 ; température ambiante).

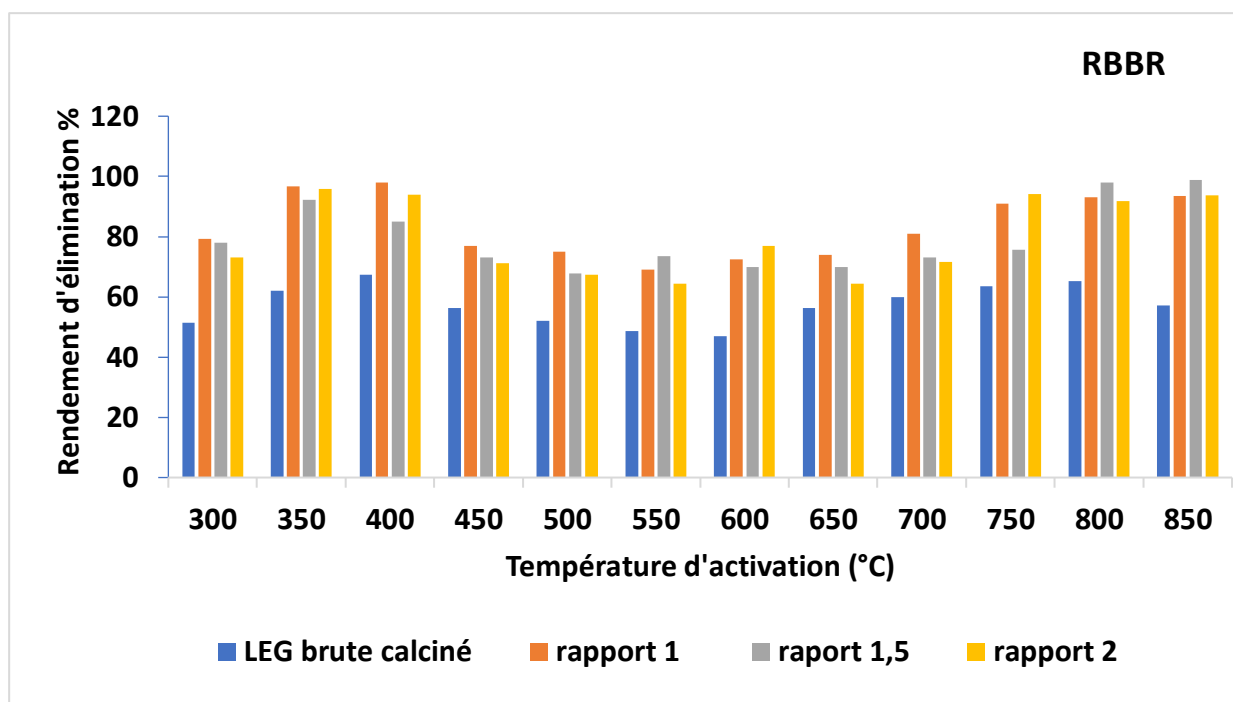


Figure IV-5: Rendement d'adsorption des LEGH's sur le RBBR en fonction de la température d'activation et le rapport d'imprégnation. (C_0 : 500 mg/L ; Temps : 24h ; rapport S/L : 1 g/L ; pH (RBBR) : 2 ; température ambiante).

Les résultats portés sur la figure (IV-4) et (IV-5), montrent que les rendements d'adsorption des LEGHs élaborés sont dépendante de la température d'activation et du rapport H_3PO_4 /lignine. Vu les résultats obtenus concernant ; d'une part, le rendement d'activation et d'autre part l'adsorption de BB9 et RBBR sur les charbons actifs élaborés. Le H_3PO_4 fonctionne efficacement en tant qu'agent d'activation, en particulier à des températures de carbonisation basses et avec un rapport d'imprégnation faible.

Pour la suite du travail et en raison de prévention économique et énergétique, nous avons choisi de travailler avec les charbons actifs calcinés à 350°C et à 400°C noté respectivement LEGH350 et le LEGH400 pour étudier l'adsorption du BB9 et RBBR.

IV.3.1.2. Optimisation du temps d'imprégnation du charbons actifs :

Différents temps d'imprégnation ont été étudiés (1h, 2h et 3h) avec les conditions opératoires suivantes à savoir la concentration initiale du colorant 500 mg/L ; température ambiante ; le temps de réaction 24 h ; le rapport solide/liquide= 1 ; rapport d'imprégnation = 1:1 ; pH de la solution pour BB9 et pH 2 pour RBBR. Les résultats sont portés sur la figure (IV-6) :

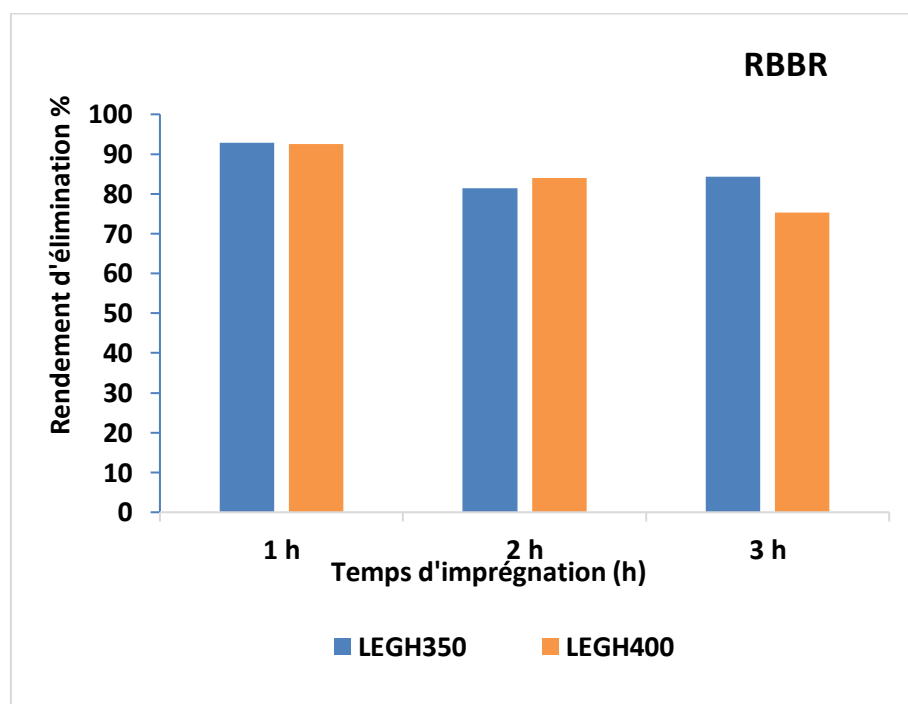
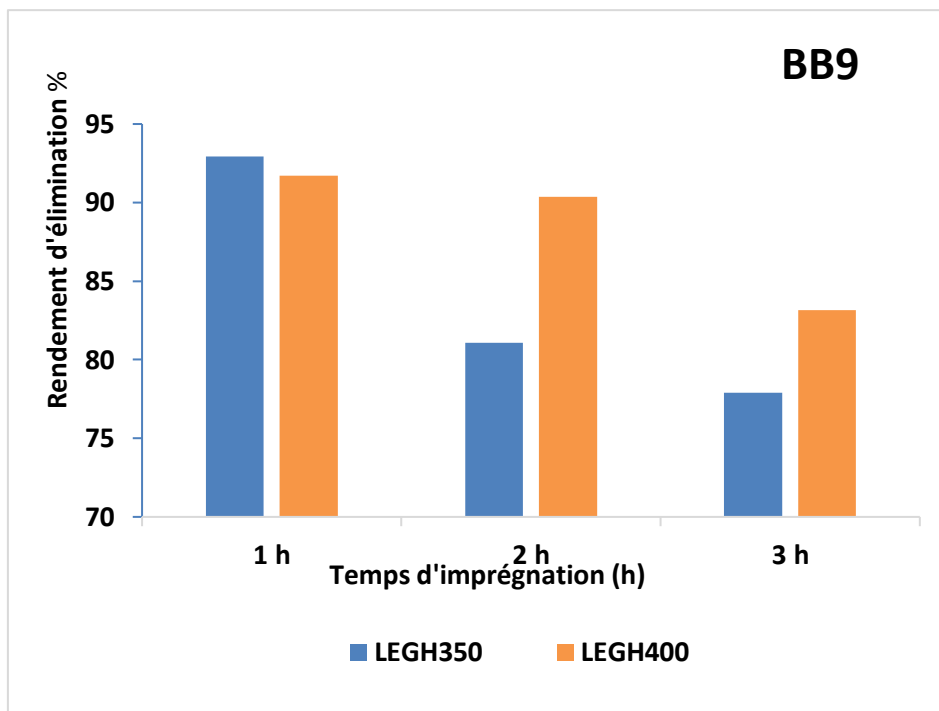


Figure IV-6: Rendement d'adsorption des charbons actifs sur le BB9 et RBBR en fonction du temps d'imprégnation.

(C_0 : 500mg/L Temps : 24h ; rapport S/L : 1 g/L ; pH_(BB9): 6,4 ; pH_(RBBR) : 2 ; température ambiante)

Les graphiques illustrent l'influence du temps d'imprégnation sur le rendement d'élimination des colorants BB9 et RBBR par les deux matériaux, LEGH350 et LEGH400. Il

a été observé qu'après 1 heure d'imprégnation, les deux adsorbants présentent des rendements élevés et comparables : environ 93 % pour LEGH350 et 91 % pour LEGH400 avec le colorant BB9, et environ 92 % pour les deux matériaux avec le colorant RBBR. Toutefois, à mesure que le temps d'imprégnation augmente, le rendement d'élimination diminue, en particulier pour LEGH350, qui chute à environ 81 % après 2 h et à 77 % après 3 h. En revanche, LEGH400 maintient une performance plus stable, avec un rendement d'environ 90 % à 2 h et 83 % à 3 h. Cette tendance suggère que LEGH400 est plus résistant à la baisse d'efficacité liée à une imprégnation prolongée, tandis que LEGH350 semble plus sensible à ce facteur.

IV.3.2. Conditions opératoires

Différents paramètres tels que la concentration initiale de colorant, le pH initial, le dosage d'adsorbant et la température de la réaction dans un système discontinu ont été étudiés afin d'obtenir les conditions optimales pour l'adsorption des deux colorants sur le charbon actif. Le tableau (IV-2) et (IV-3) résume toutes les expériences d'adsorption.

Tableau IV-2: Résumés de toutes les expériences d'adsorption de BB9.

	Paramètres			
	pH initiale	Dosage (g/L)	Concentration initiale (mg/L)	Température (°C)
Effet du pH initial	2 - 12	1	500	25
Effet de la dose	6,4	1-3	300	25
Effet de la concentration	6,4	1	25 - 1000	25
Effet de la température	6,4	1	100	25 – 55

Tableau IV-3: Résumés de toutes les expériences d'adsorption de RBBR.

	Paramètres			
	pH initiale	Dosage (g/L)	Concentration initiale (mg/L)	Température (°C)
Effet du pH initial	2 - 12	1	800	25
Effet de la dose	2	1-3	600	25
Effet de la concentration	2	1	25 - 1000	25
Effet de la température	2	1	100	25 – 55

IV.3.2.1 Effet du pH

L'effet du pH sur la capacité l'adsorption de nombreux polluants organiques et inorganiques a bien été démontré (Feng et al., 2016; Jeppu & Clement, 2012; Órfão et al., 2006), En effet, le changement de pH modifie l'équilibre chimique des groupes ioniques présents dans l'adsorbant et le colorant, ce qui influence l'interaction électrostatique. Dans la présente étude, l'adsorption de BB9 et RBBR sur LEGH350 et LEGH400 ont été évalué dans la gamme de pH de 2 à 12. Les expériences préliminaires ont été réalisées dans des conditions expérimentales définies. (Temps : 24h, $C_0(\text{BB9})$: 500 mg/L, $C_0(\text{RBBR})$: 800 mg/L, rapport S/L : 1 g/L, température ambiante). Les résultats sont montrés dans les figures (IV-7) et (IV-8) :

Les données expérimentales montrent clairement que la quantité d'adsorption de BB9 passe de 336 mg/g à 494 mg/g pour LEGH350 et de 277 mg/g à 345 mg/g Pour LEGH400 quand le pH passe de 2 à 4 (Figure IV-7). En élevant le pH la quantité adsorbée augmente et à tendance à se stabilise avec une quantité maximale de 499 mg/g pour LEGH350 et avec une quantité maximale de 375 mg/g pour LEGH400 pour les valeurs de pH de 4 à 12.

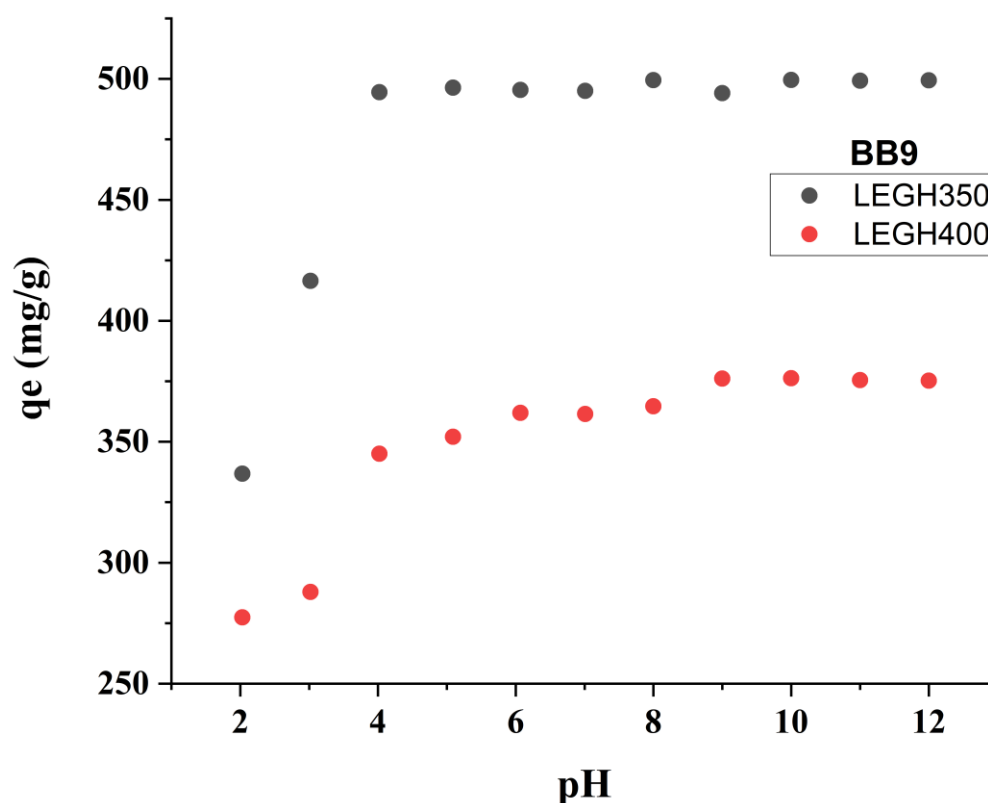


Figure IV-7: Effet du pH sur l'adsorption de colorant BB9 sur LEGH350 et LEGH400.

Ceci peut être expliqué par le fait que la structure moléculaire de LEGH350 et LEGH400 ont une teneur élevée en groupements phénoliques et hydroxyles aliphatique montré par l'analyse IRTF qui est facile à protoner ou à déprotoner à différentes valeurs de pH ; donc à $\text{pH} < 3$, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du BB9 (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

Cet aspect peut également être vérifié par le pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) (Bakatula et al., 2018), a été trouvé être 3,3 pour LEGH350. Au $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, la surface de l'adsorbant devient chargée positivement. À un pH de solution plus élevé, c'est-à-dire $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, la charge de surface globale de l'adsorbant devient négative, ce qui améliore la liaison de BB9 chargé positivement par des forces d'attraction électrostatiques. Une tendance similaire a été observée pour Adsorption du BB9 sur la lignine organosolv de la paille de riz (Zhang et al., 2016), observé également pour l'adsorption du vert malachite sur de la sciure traitée (Chikri et al., 2020) et pour adsorption du BB9 sur les coquilles de blé (Bulut & Aydin, 2006). En se basant sur ces résultats, nous avons décidés pour la suite de cette étude de travailler sans modifications du pH de la solution pour le BB9 ($\text{pH}_{\text{i (BB9)}} = 6,4$)

La figure IV-8 montre que la capacité d'adsorption du colorant RBBR (q_e) est nettement influencée par le pH. Pour l'échantillon LEGH350, q_e diminue progressivement de 582 mg/g à pH 2 à environ 532 mg/g à pH 12, soit une perte d'environ 50 mg/g. L'échantillon LEGH400 présente la même tendance mais avec des valeurs légèrement plus faibles, passant de 580 mg/g à pH 2 à 512 mg/g à pH 12, ce qui correspond à une baisse d'environ 68 mg/g. Cette diminution peut être expliquée par la nature du colorant RBBR, qui est anionique : en milieu acide, la surface de l'adsorbant est protonée et donc chargée positivement, favorisant l'attraction électrostatique avec les ions colorants négatifs, ce qui explique les fortes valeurs de q_e . En revanche, lorsque le pH augmente, la surface de l'adsorbant se déprotonne et devient progressivement négative, induisant une répulsion électrostatique avec le colorant et une diminution de la capacité d'adsorption. Un comportement d'adsorption similaire a été observée par d'autres chercheurs (Ahmad et al., 2014; Ergene et al., 2009; Sathishkumar et al., 2012) où la capacité d'adsorption la élevée du colorant RBBR sur les adsorbants a été obtenu à un pH plus bas.

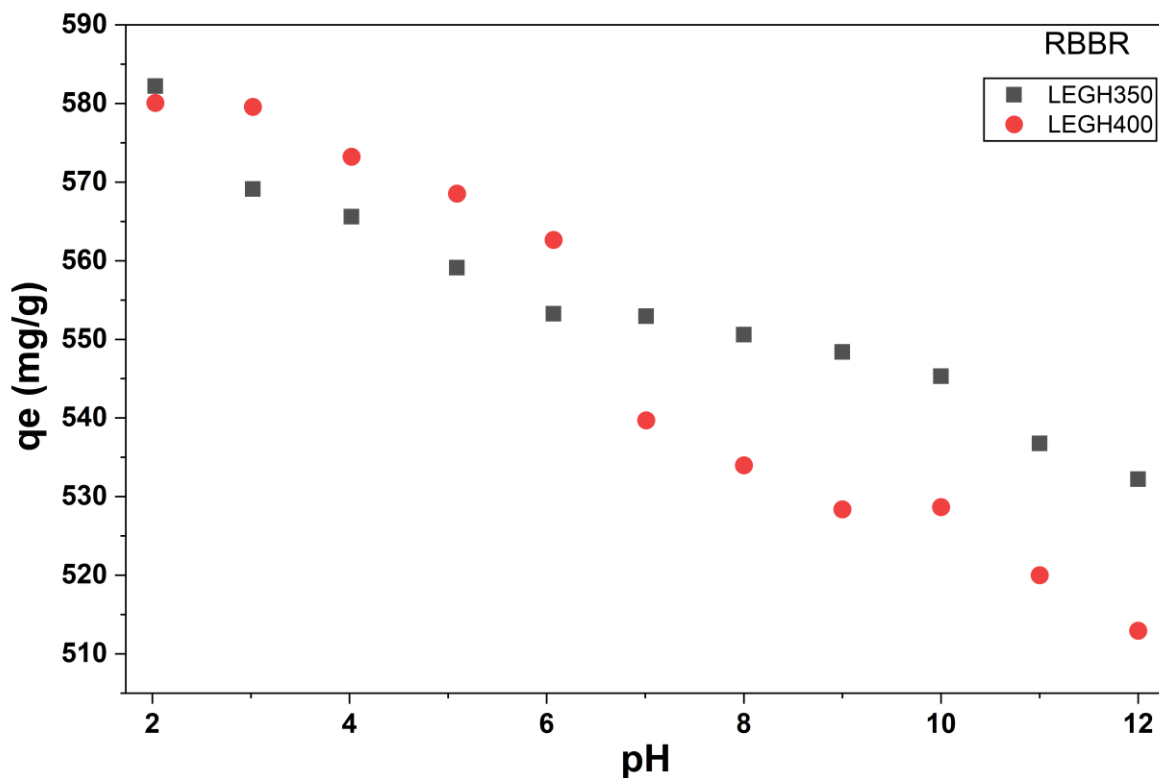


Figure IV-8: Effet du pH sur l'adsorption de colorant RBBR sur LEGH350 et LEGH400.

IV.3.2.2 Effet du rapport solide/liquide

Le dosage de l'adsorbant est un paramètre important car ce facteur détermine la capacité d'un adsorbant pour une concentration initiale donnée de l'adsorbat. Un dosage inadéquat peut entraîner une sous-utilisation ou une sur-utilisation de l'adsorbant, ce qui peut affecter l'efficacité globale du processus d'adsorption. L'effet de la dose de LEGH350 et LEGH400 sur l'élimination du BB9 et RBBR ont été étudiés dans la gamme de 1,0-3,0 g/L. Les résultats sont représentés sur les figures (IV-9) et (IV-10).

Les figures (IV-9) et (IV-10) montrent les pourcentages d'élimination du BB9 à une concentration de 300 mg/L et le RBBR à une concentration de 600 mg/L. On a pu observer que le pourcentage d'élimination des colorants BB9 et RBBR sur les matériaux LEGH350 et LEGH400 augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant. Le rendement d'adsorption est passé de 74 % à 99 % pour le LEGH350 et de 63 % à 99 % pour le LEGH400 avec le colorant BB9. Pour le colorant RBBR, il augmente de 64 % à 99 % et de 58 % à 98 % avec le LEGH350 et le LEGH400, respectivement. Cette tendance est attribuée à l'augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant, ce qui se traduit par un plus grand nombre de sites actifs disponibles pour la sorption (Javed et al., 2021).

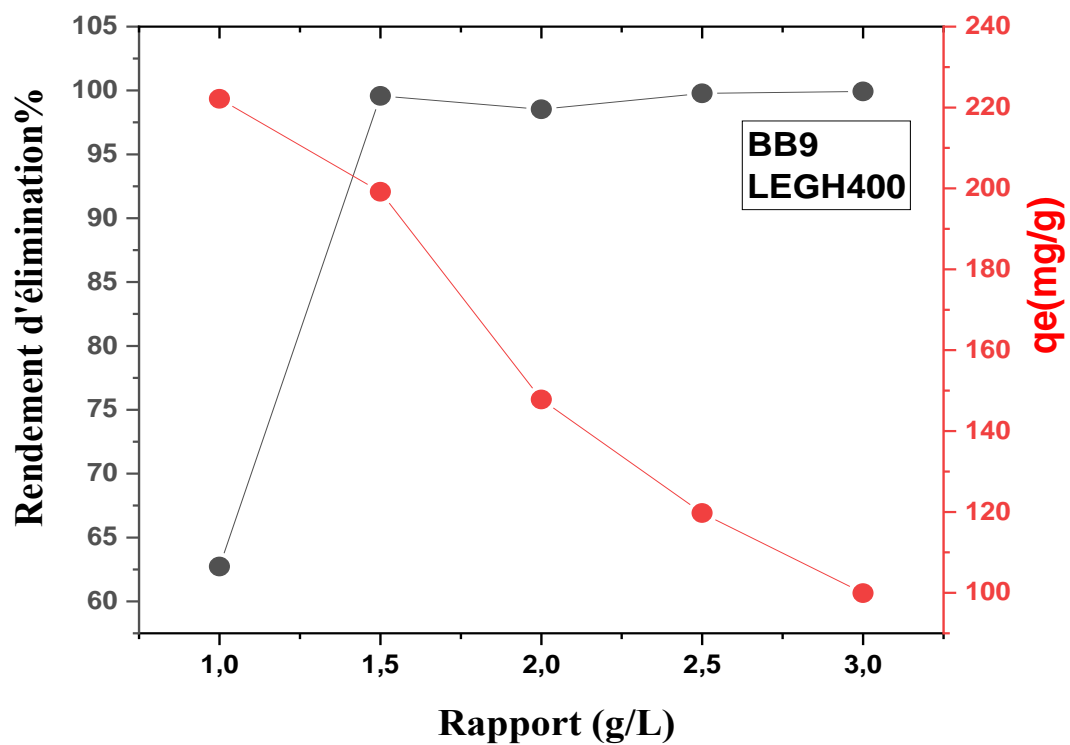
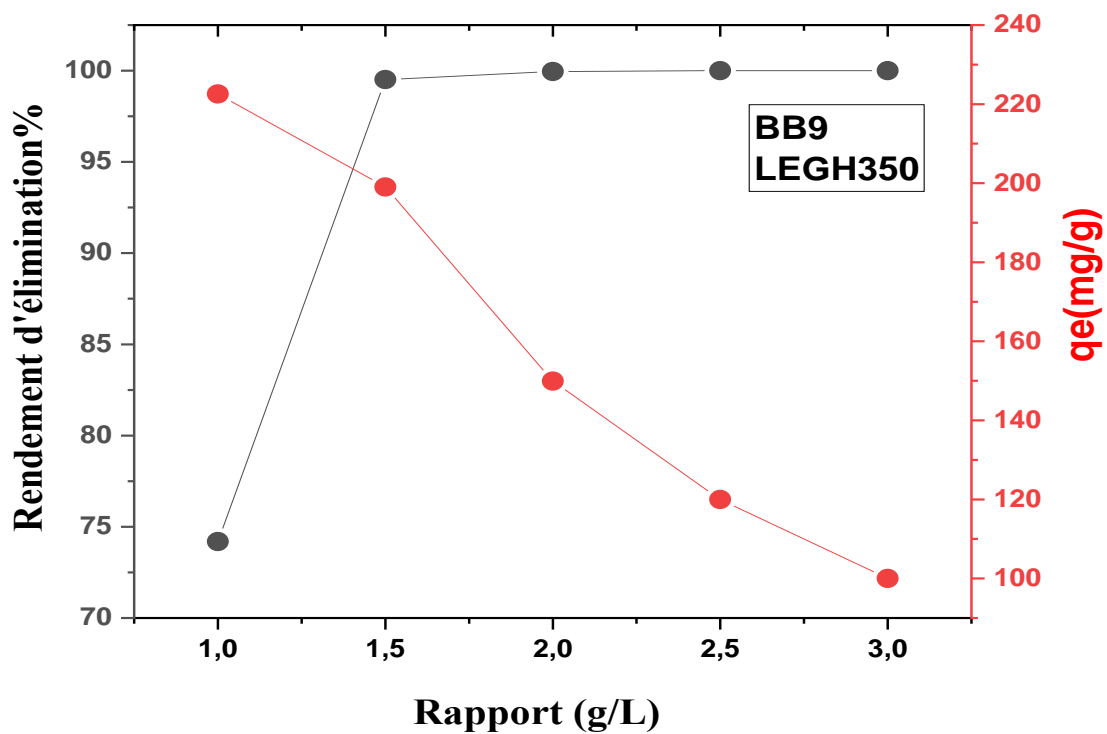


Figure IV-9: Effet du rapport sur la capacité d'adsorption du colorant BB9 sur LEGH350 et LEGH400. (C_0 : 300 mg/L ; pH : 6,4 ; température : 25°C ; temps de contact : 24h)

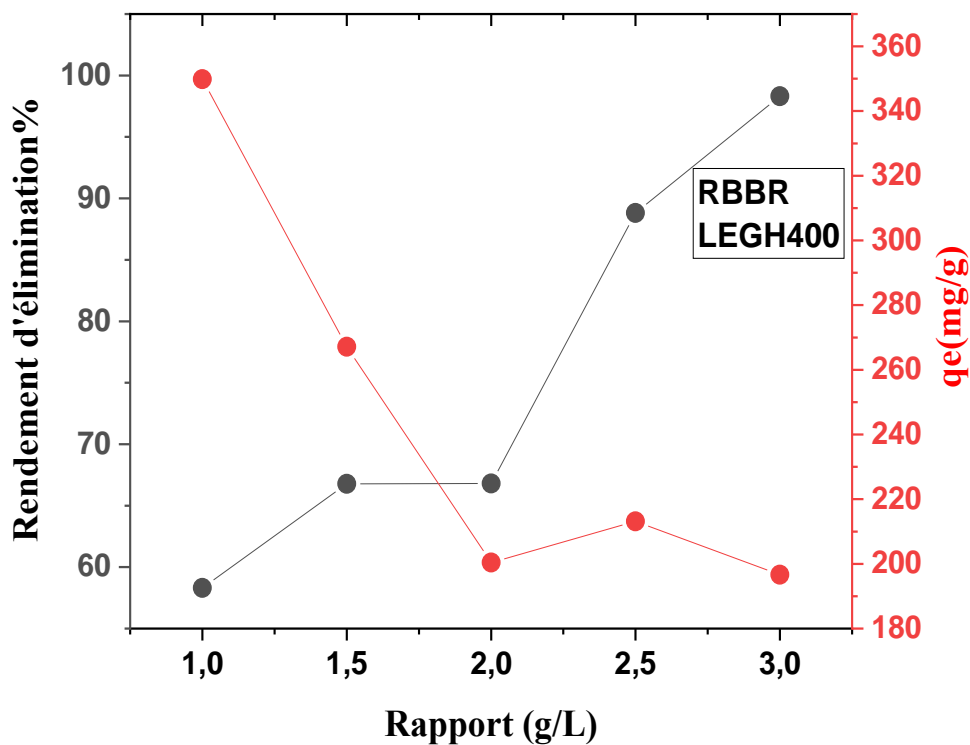
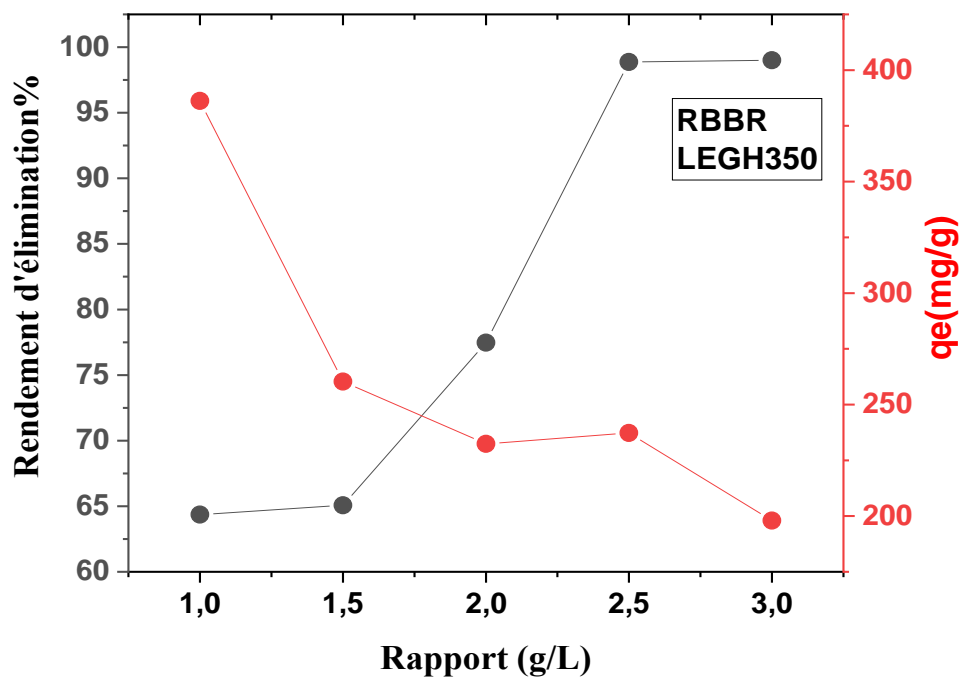


Figure IV-10: Effet du rapport sur la capacité d'adsorption du colorant RBBR sur LEGH350 et LEGH400. (C_0 : 600 mg/L ; pH : 6,4 ; température : 25°C ; temps de contact : 24h).

En revanche, la capacité d'adsorption q_e diminue continuellement avec l'augmentation du rapport adsorbant/solution. Cela s'explique par le fait que, lorsque la masse d'adsorbant augmente, la quantité de colorant disponible par gramme de charbon devient plus faible, ce qui réduit la charge adsorbée par unité de masse.

Le rapport $R = 1$ g/L a été retenu comme condition optimale car il offre un compromis satisfaisant entre rendement global et efficacité massique de l'adsorbant. En effet, à des rapports plus élevés, bien que le pourcentage de décoloration augmente légèrement, la quantité de colorant adsorbée par unité de masse de charbon (q_e) diminue en raison de la saturation rapide des sites actifs et de la superposition des particules limitant la diffusion du colorant.

IV.3.2.3 Effet de la concentration initiale de colorant

La concentration initiale des colorants dans la solution est un paramètre crucial, car elle peut varier considérablement dans les effluents industriels. La figure (IV-11) illustre les variations des capacités d'adsorption des charbons actifs LEGH350 et LEGH400 en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat, dans des conditions expérimentales définies. Pour le colorant BB9, les conditions étaient : pH naturel de la solution, dose d'adsorbant de 1,0 g/L, temps de contact de 24 h et température de 25 °C. En revanche, pour le colorant RBBR, les expériences ont été réalisées à pH 2 tout en gardant les autres paramètres similaires à celle du colorant BB9.

Les résultats présentés sur les graphiques montrent qu'avec les deux colorants, LEGH350 présente une capacité d'adsorption nettement supérieure à celle de LEGH400 sur toute la plage de concentrations. Pour le colorant BB9, la capacité d'adsorption atteignant environ 700 mg/g pour le LEGH350 contre 270 mg/g pour LEGH400. De même pour le RBBR, la capacité d'adsorption est d'environ 415 mg/g pour le LEGH350 contre 330 mg/g pour LEGH400. Cette différence suggère que LEGH350 possède une affinité plus élevée pour le colorant BB9 ainsi qu'un plus grand nombre de sites actifs disponibles. La courbe de LEGH350 montre une montée rapide suivie d'une stabilisation, indiquant une saturation progressive des sites d'adsorption, tandis que celle de LEGH400 reste relativement constante, traduisant une capacité d'adsorption plus limitée. Ainsi, LEGH350 se révèle être l'adsorbant le plus performant pour l'élimination du BB9 dans les conditions expérimentales étudiées.

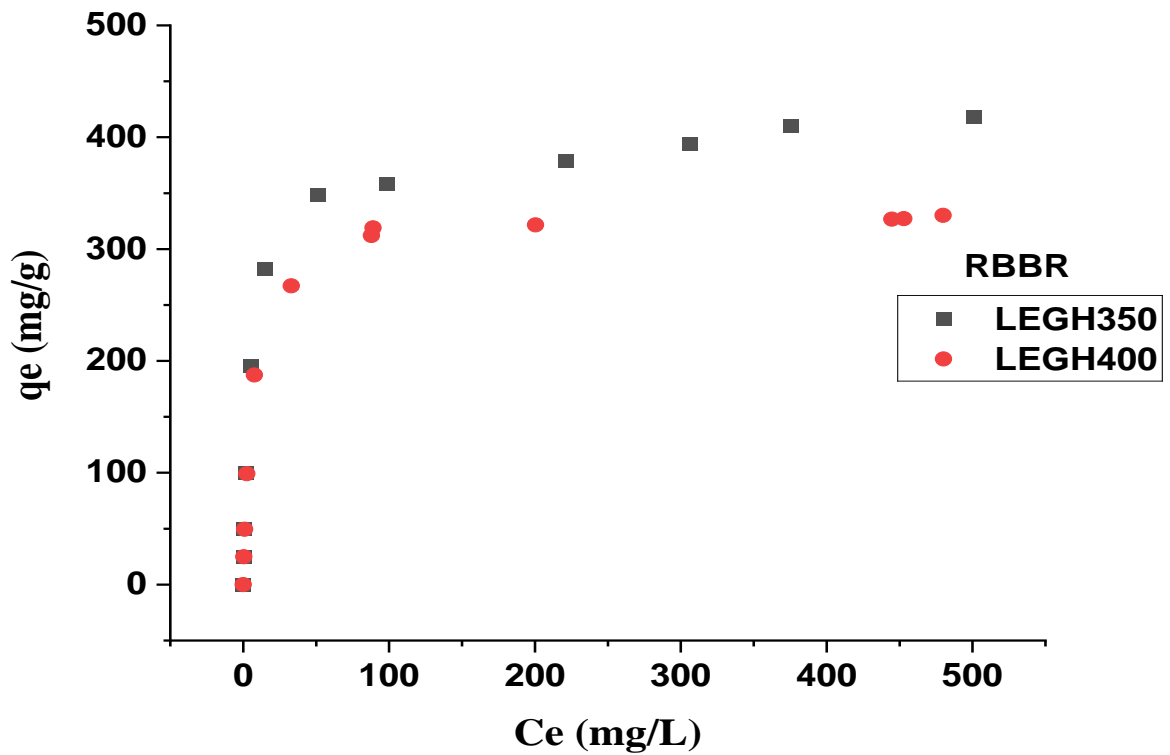
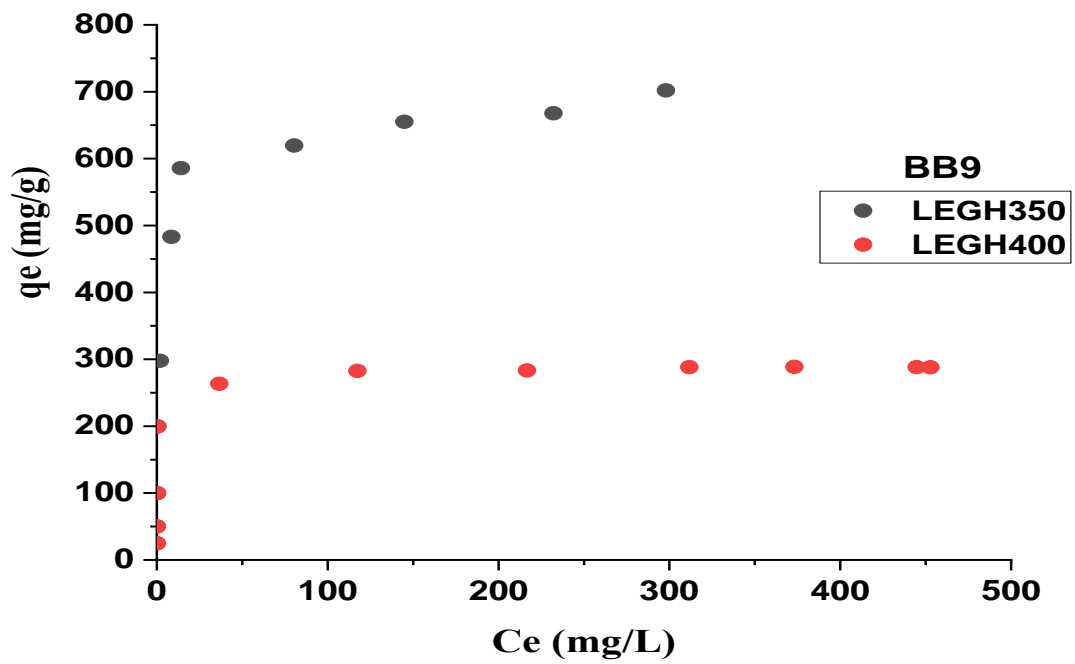


Figure IV-11 : Isotherme d'adsorption du colorants BB9 et RBBR sur LEGH350 et LEGH400. (pHi (BB9) : 6,4 ; pHi (RBBR) : 2 ; Temps : 24h, rapport S/L : 1 g/L, température : 25°C).

IV.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle essentiel dans la compréhension de la répartition à l'équilibre des molécules entre la phase liquide et la phase solide lors des processus d'adsorption. Ils établissent essentiellement la relation entre la quantité d'adsorbat fixée sur l'adsorbant et la concentration d'adsorbat restante dans la phase liquide à l'équilibre. Dans cette étude, quatre modèles d'isothermes ont été sélectionnés pour l'analyse : les isothermes à deux paramètres, Langmuir et Freundlich, ainsi que les isothermes à trois paramètres, Sips et Redlich-Peterson. Ces isothermes ont été utilisés pour caractériser la dynamique d'équilibre de l'adsorption du colorant BB9 et RBBR. L'adéquation de ces modèles isothermes à l'analyse de l'adsorption de BB9 et RBBR a été évaluée à l'aide de trois techniques d'analyse d'erreur distinctes : le coefficient de corrélation ajusté (R^2), le test du chi carré (χ^2) et l'écart-type normalisé (Δq).

Les études d'adsorption à l'équilibre ont été réalisées à une température constante de 25 °C, en utilisant des solutions de BB9 et RBBR dont les concentrations initiales variaient de 25 à 1000 mg/L. Les résultats, illustrés dans les figures (IV-12) et (IV-13), présentent les points de données expérimentaux pour les concentrations de BB9 et RBBR testées, ainsi que les ajustements non linéaires aux modèles d'isothermes à deux et trois paramètres cités précédemment. Les données révèlent une augmentation linéaire de la capacité d'adsorption de LEGH350 et LEGH400 avec l'augmentation des concentrations initiales de BB9 et RBBR, suivie d'un plateau indiquant un ralentissement des taux d'adsorption. Ces comportements observés correspondent à l'isotherme de type 1, tel que classifié par (Thommes et al., 2015). L'isotherme de type 1 se caractérise par une courbe non linéaire convexe, suggérant une diminution de l'accessibilité des sites d'adsorption à mesure que la concentration à l'équilibre de l'adsorbat augmente, ce qui reflète l'interaction dynamique entre l'adsorbant et l'adsorbat dans des conditions de concentration variables.

Les paramètres d'isotherme obtenus par régression non linéaire et l'analyse d'erreur subséquente sont résumés dans les tableaux (IV-4) et (IV-5). L'examen de ces résultats révèle que le modèle d'isotherme de Redlich-Peterson offre la meilleure précision d'ajustement aux données expérimentales, comme l'indique le coefficient de corrélation ajusté le plus élevé ($R^2 = 0,99$), ainsi que les valeurs les plus faibles pour le test du chi carré ; Pour l'adsorption du colorant BB9 sur LEGH350 et LEG400, le test du chi carré (χ^2) est égal à 3,13 et à 5,05 respectivement. Alors que pour l'adsorption du RBBR sur les deux matériaux, il est égal à

respectivement à 3,71 et 1,23. De plus les valeurs de l'écart type normalisé (Δq) confirment cette adéquation.

Le paramètre « g » du modèle de Redlich-Peterson s'approche de l'unité ($g = 0,976 ; 0,98 ; 0,94 ; 1$), ce qui suggère que l'adsorption du BB9 et RBBR sur le LEGH350 et LEGH400 s'alignent davantage sur le modèle de Langmuir que sur celui de Freundlich. Cela implique que l'adsorption sur LEGH350 et LEGH400, des charbons actifs à base de lignine, se fait sur une surface homogène caractérisée par des sites d'adsorption uniformément répartis et de même affinité. Cette homogénéité est également confirmée par le modèle d'isotherme de Sips, dans lequel l'exposant n_s égale ou s'approche de l'unité ($n_s = 0,934$), renforçant ainsi l'idée que l'adsorption du BB9 et RBBR sur le LEGH350 et LEGH400 suit principalement le modèle de Langmuir plutôt que celui de Freundlich. D'après les résultats issus du modèle d'isotherme de Langmuir, la capacité maximale d'adsorption du colorant BB9 est de 668,06 mg/g pour le matériau LEGH350 et de 283,94 mg/g pour LEGH400. En ce qui concerne le colorant RBBR, les capacités d'adsorption maximales sont respectivement de 399,21 mg/g pour LEGH350 et de 331,89 mg/g pour LEGH400. Ces valeurs traduisent une efficacité d'adsorption plus marquée du matériau LEGH350 comparé à LEGH400, pour les deux colorants étudiés. Cette analyse souligne l'efficacité du LEGH350 pour l'élimination du BB9 en solution, indiquant un processus d'adsorption en monocouche sur une surface homogène avec des énergies d'adsorption constantes sur l'ensemble des sites.

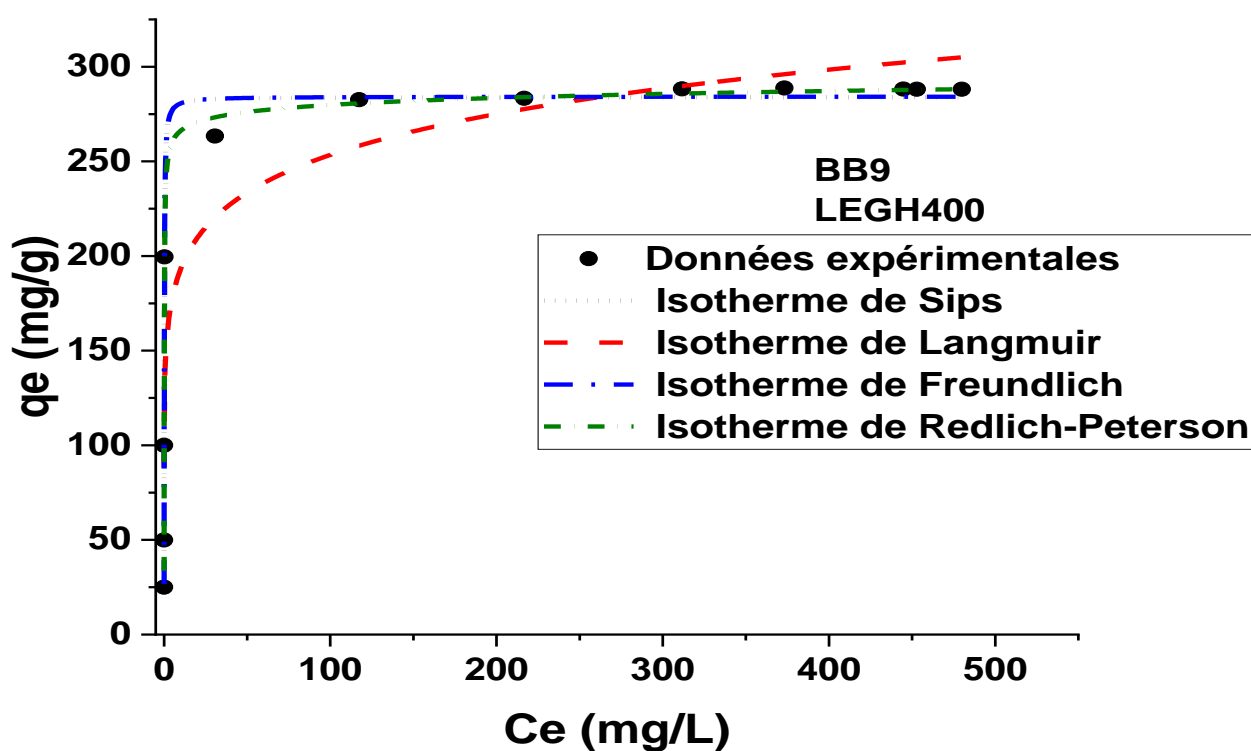
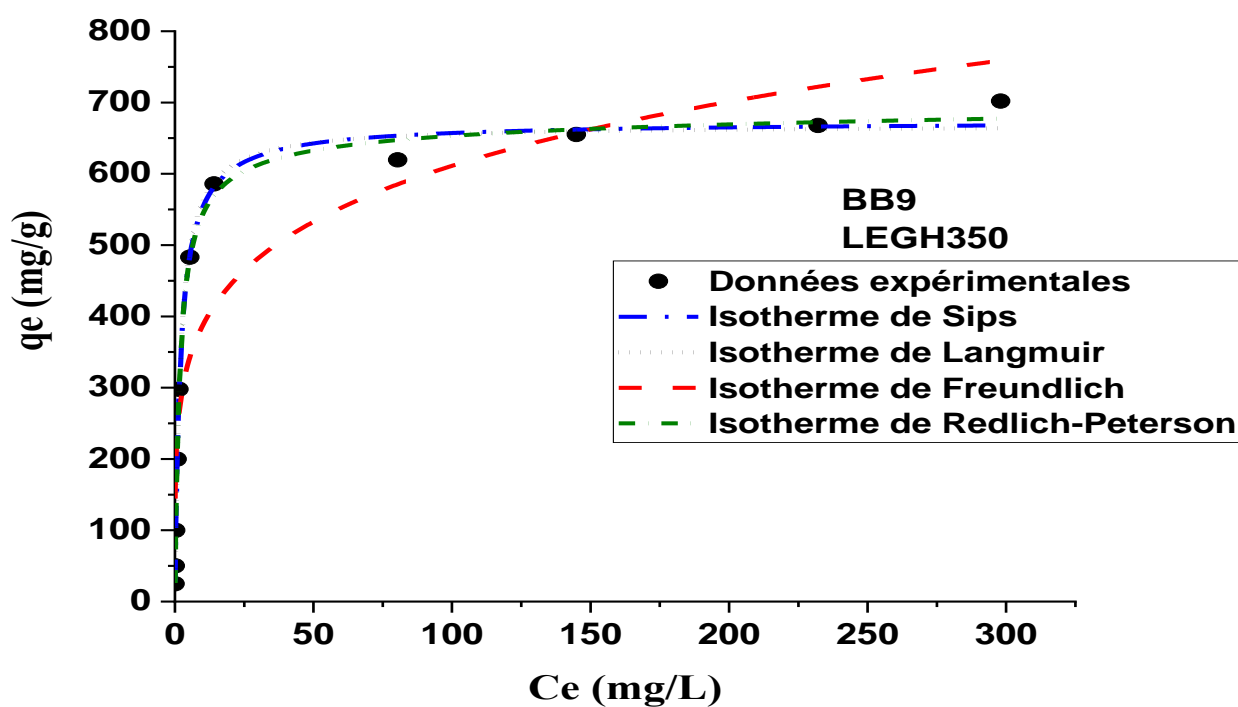


Figure IV-12: Données d'adsorption à l'équilibre et modèle d'ajustement de l'isotherme d'adsorption de BB9 sur le charbon actif LEGH350 et LEGH400 (C_0 : 10-1000 mg.L⁻¹, temps de contact : 24h, dosage d'adsorbant : 1 g.L⁻¹, pH : 6,4).

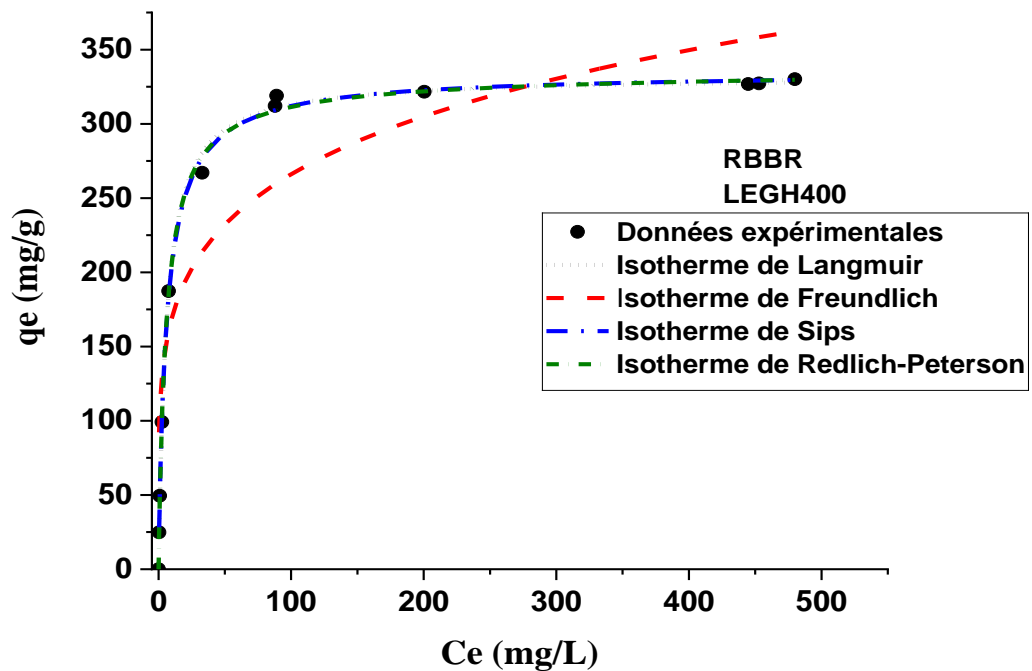
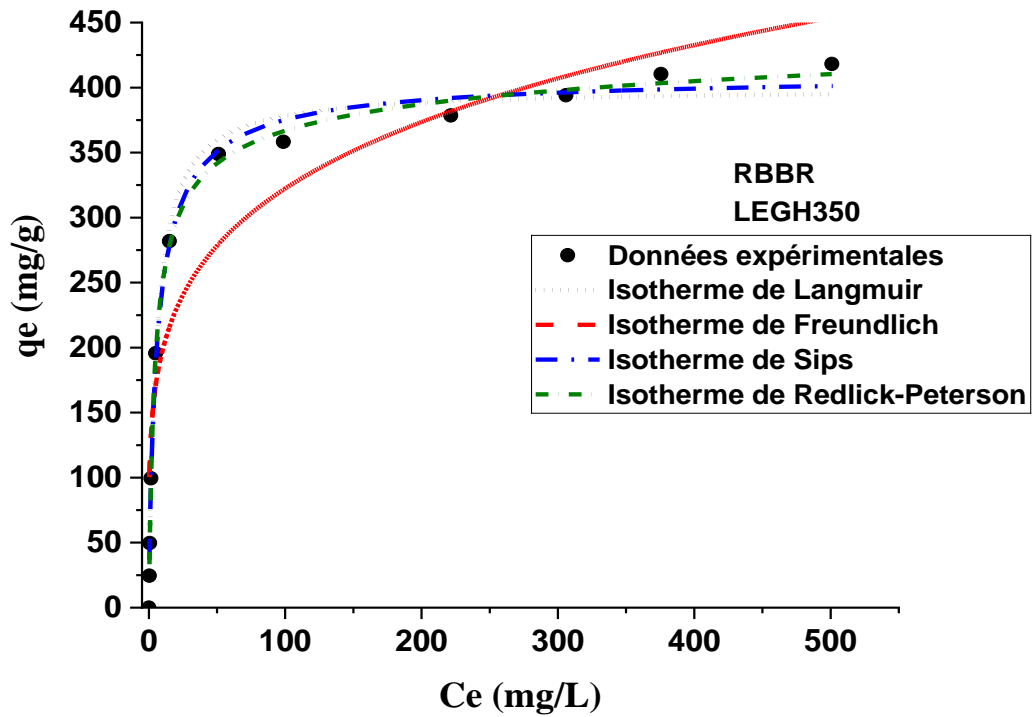


Figure IV-13: Données d'adsorption à l'équilibre et modèle d'ajustement de l'isotherme d'adsorption de RBBR sur le charbon actif LEGH350 et LEGH400 (C_0 : 10-1000 mg.L⁻¹, temps de contact : 24h, dosage d'adsorbant : 1 g.L⁻¹).

Tableau IV-4: Paramètres des équations de Langmuir, de Freundlich, Sips et de Redlich-Peterson du BB9 par LEGH350 et LEGH400 (à 25 °C).

Isothermes à deux paramètres												
Isotherme de Langmuir						Isotherme de Freundlich						
Matériaux	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2_{adj}	χ^2	Δq	K_F (L/mg)	n	R^2_{adj}	χ^2	Δq		
LEGH350	668,06	0,526	0,99	4,82	3,95	245,42	0,198	0,85	375	171,92		
LEGH400	283,94	8,91	0,99	5,16	5,10	147,15	0,118	0,86	120,89	26,68		
Isothermes à trois paramètres												
Isotherme de Sips							Isotherme de Redlich-Peterson					
Matériaux	q_{\max} (mg/g)	K_s (L/mg)	n_s	R^2_{adj}	χ^2	Δq	k_R	a_R	g	R^2_{adj}	χ^2	Δq
LEGH350	673,99	0,529	0,93	0,99	5,88	5,44	395,87	0,663	0,97	0,99	3,13	3,22
LEGH400	284,24	7,799	1	0,99	5,18	4,13	2952,7	11,46	0,98	0,99	5,09	8,12

Tableau IV-5: Paramètres des équations de Langmuir, de Freundlich, Sips et de Redlich-Peterson du RBBR par LEGH350 et LEGH400 (à 25 °C).

Isothermes à deux paramètres												
Isotherme de Langmuir						Isotherme de Freundlich						
Matériaux	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_{adj}^2	χ^2	Δq	K_F (L/mg)	N	R_{adj}^2	χ^2	Δq		
LEGH350	399,21	0,181	0,99	0,481	6,636	121,41	0,212	0,88	150,10	113,69		
LEGH400	331,89	0,166	0,99	1,602	0,168	107,29	0,197	0,83	137,19	88,83		
Isothermes à trois paramètres												
Isotherme de Sips							Isotherme de Redlich-Peterson					
Matériaux	q_{\max} (mg/g)	K_s (L/mg)	n_s	R_{adj}^2	χ^2	Δq	k_R	a_R	g	R_{adj}^2	χ^2	Δq
LEGH350	410,88	0,211	0,848	0,99	2,76	7,59	93,13	0,307	0,94	0,99	3,71	1,4
LEGH400	335,05	0,160	0,939	0,99	1,04	0,11	57,36	0,181	0,99	0,99	1,23	0,1

IV.5. Etude cinétique

L'étude de l'adsorption du BB9 et RBBR sur LEGH350 et LEGH400 a permis d'évaluer l'influence du temps de contact sur l'atteinte de l'équilibre d'adsorption, en utilisant des solutions de BB9 et RBBR avec des concentrations variaient de 25 à 500 mg/L. Le comportement d'adsorption en fonction du temps, illustré dans les figures (IV14, IV15, IV-16 et IV-17), montre que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration du colorant, tout comme le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Plus précisément, le temps d'équilibre passe de 5 minutes à 5 heures. Cette observation, concernant l'allongement du temps de contact, est en accord avec des recherches antérieures sur l'élimination des colorants à l'aide de charbon actif issu de graines de durian, où l'équilibre était atteint en 6 à 22 heures pour des concentrations de colorant comprises entre 25–200 mg/L et 400–500 mg/L (Feng et al., 2014). Le processus d'adsorption implique le transport des molécules de colorant vers la surface de l'adsorbant, suivi de leur diffusion dans sa matrice poreuse, nécessitant ainsi des temps de contact prolongés pour une adsorption complète. Dans cette étude, un temps de contact de 24 heures a été établi pour garantir l'atteinte de l'équilibre pour toutes les concentrations de colorants étudiées. Cette approche vise à tenir compte de la dynamique d'adsorption plus lente observée à des concentrations plus élevées, en garantissant une interaction complète entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Pour élucider le mécanisme d'adsorption et évaluer la vitesse d'adsorption, deux modèles cinétiques ont été utilisés : le modèle du pseudo-premier ordre et celui du pseudo-second ordre. L'étude cinétiques ont été réalisées par régression non linéaire selon les équations cinétiques du pseudo-premier ordre (Figure IV-14 et IV-15) et du pseudo-deuxième ordre (Figure IV-16 et IV-17). Les constantes de vitesse obtenues (k_1 et k_2), ainsi que les paramètres statistiques associés à chaque modèle cinétique, sont présentés en détail dans les Tableaux (IV-6), (IV-7), (IV-8) et (IV-9).

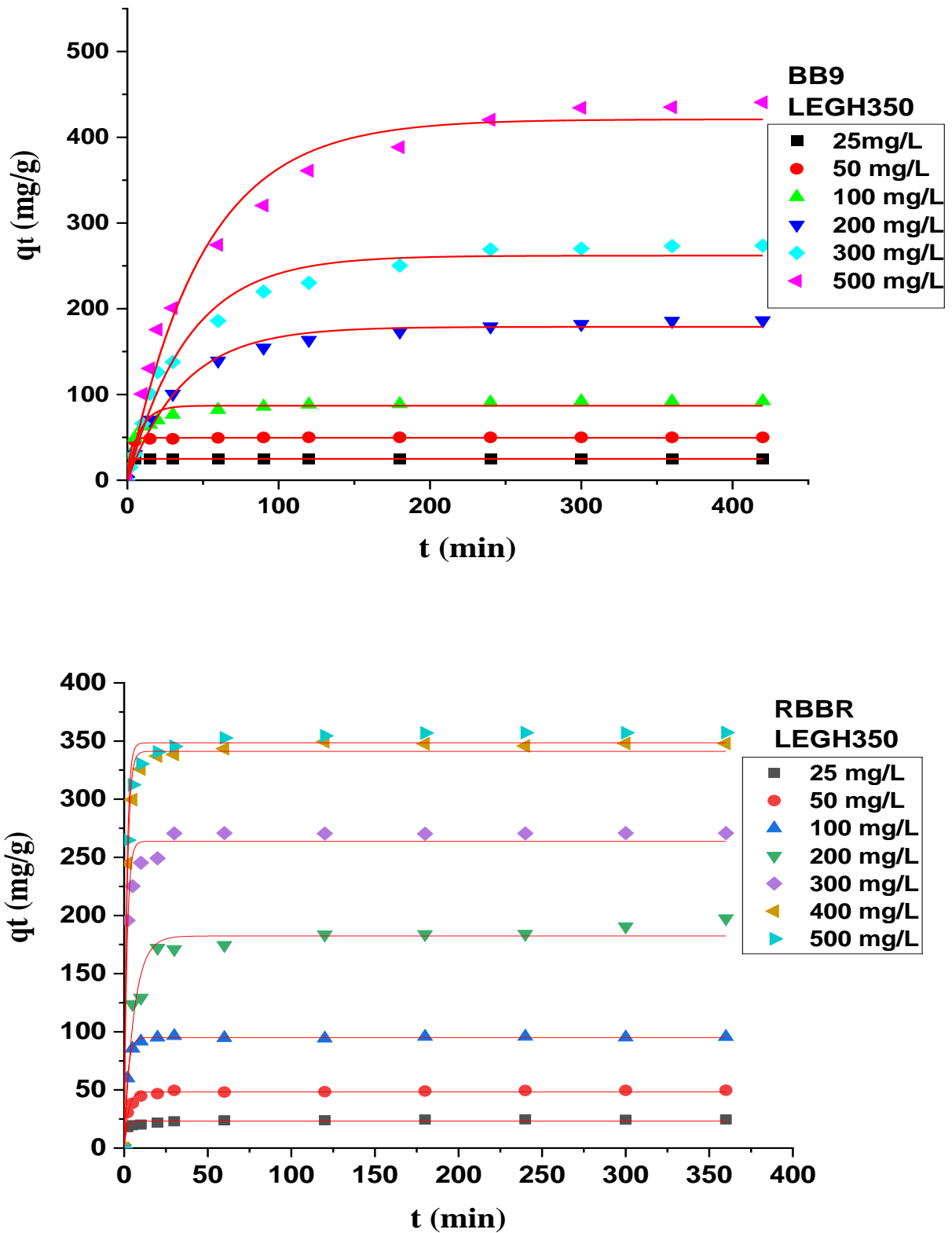


Figure IV-14: Modèle cinétique pseudo-premier ordre de l'adsorption du BB9 et RBBR sur le LEGH350.

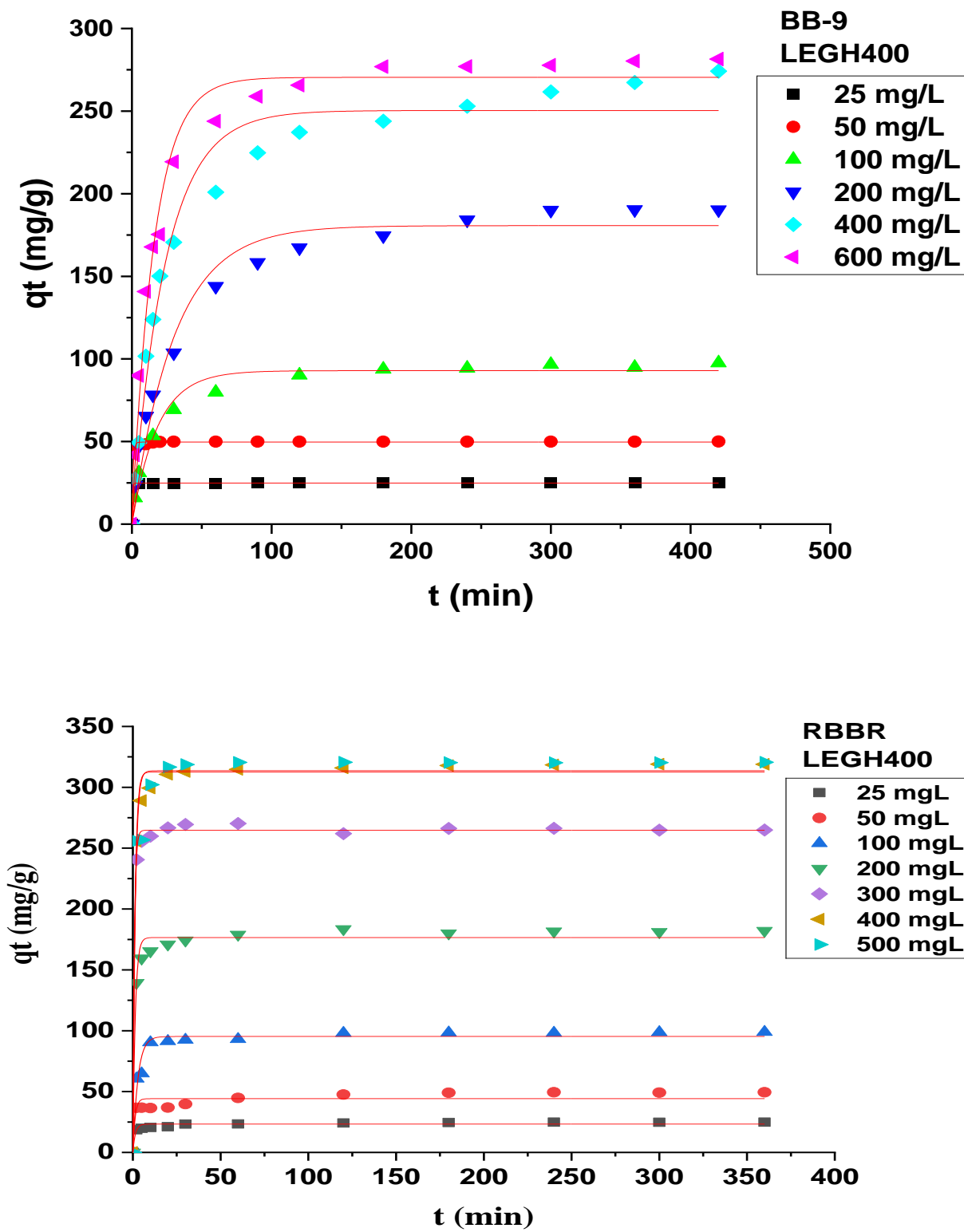


Figure IV-15: Modèle cinétique pseudo-premier ordre de l'adsorption du BB9 et RBBR sur le LEGH40

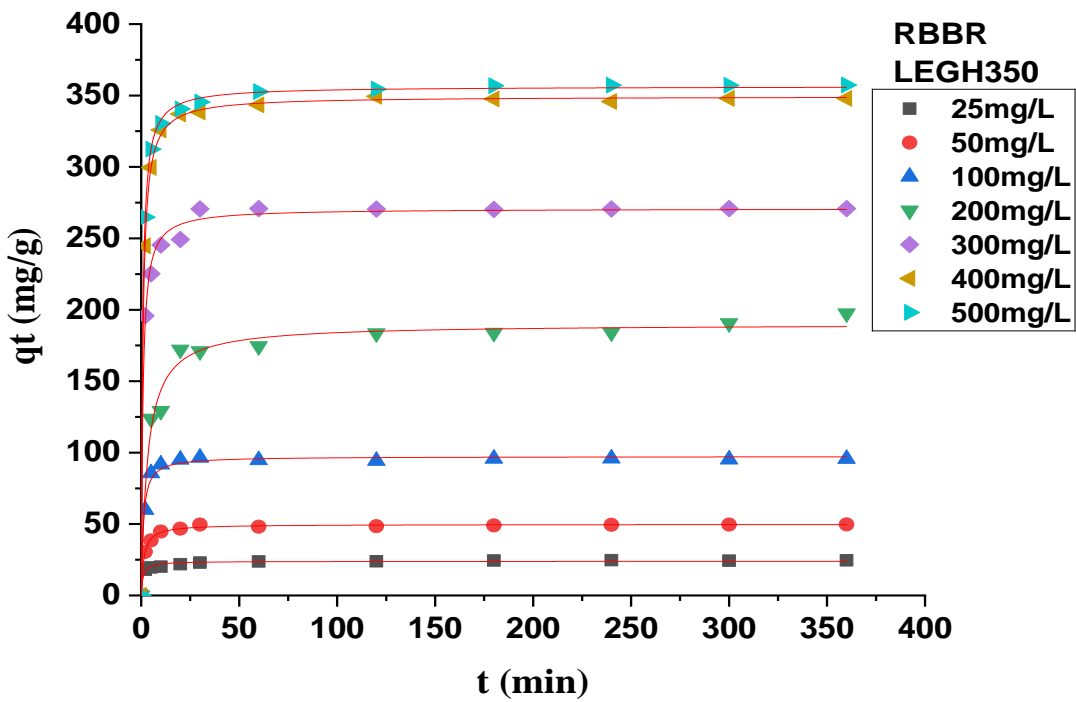
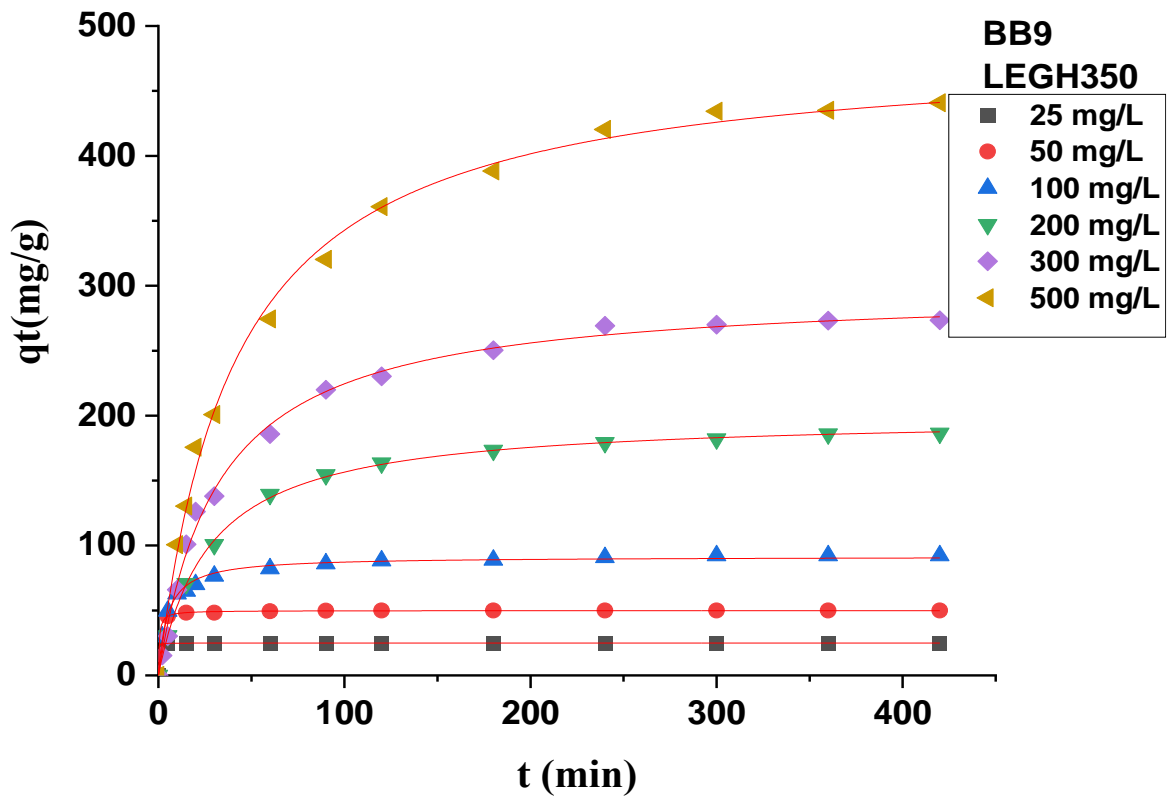


Figure IV-16: Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du BB9 et RBBR sur le LEGH350.

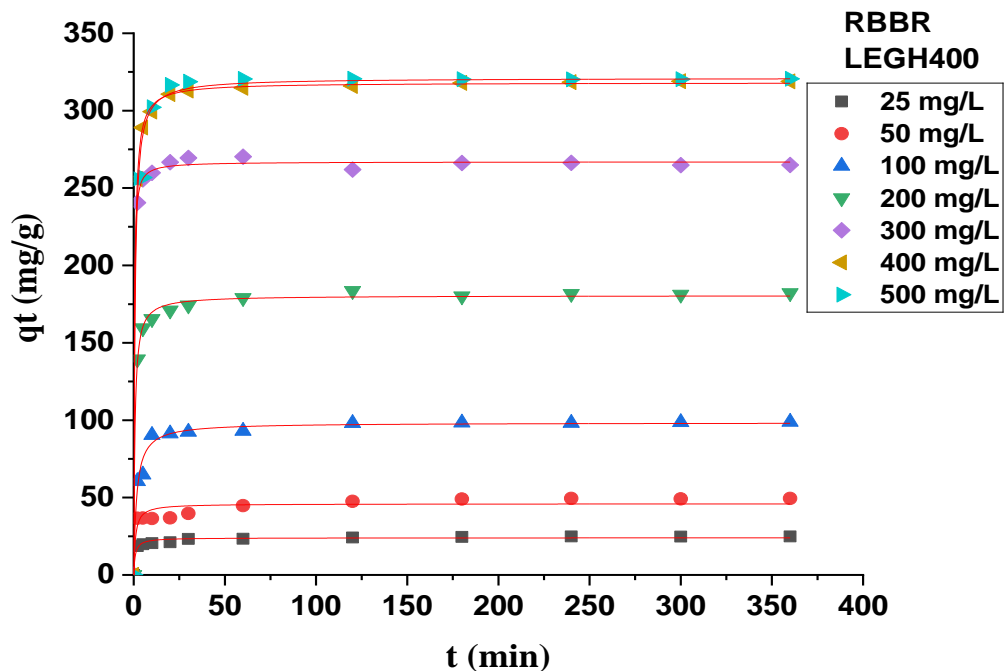
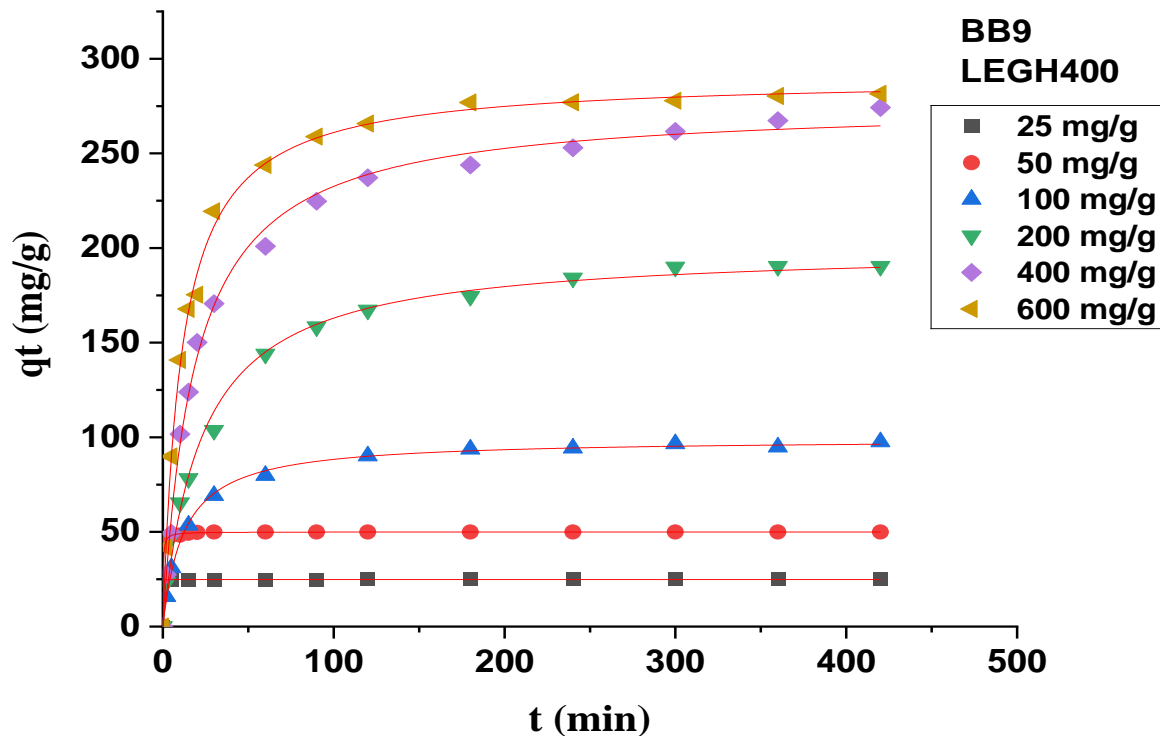


Figure IV-17: Modèle cinétique pseudo-deuxième ordre de l'adsorption du BB9 et RBBR sur le LEGH400.

Les données du Tableaux (IV-6), (IV-7), (IV-8) et (IV-9) confirment clairement que l'adsorption du BB9 et RBBR sur LEGH350 et LEGH400 suivent le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour toute la durée du contact observé. Cette conclusion est appuyée par les paramètres statistiques, notamment le coefficient de corrélation ajusté (R^2), le test du chi carré (χ^2) et l'écart-type normalisé, ainsi que par la bonne concordance entre les capacités d'adsorption à l'équilibre calculées (q_e) et les valeurs expérimentales mesurées (q_{exp}). Ce bon ajustement au modèle du pseudo-deuxième ordre suggère que la vitesse d'adsorption est contrôlée par une chimisorption. Il est à noter que les valeurs de k_1 et k_2 diminuent à mesure que la concentration des colorants augmente, ce qui indique un scénario compétitif où un nombre croissant de molécules de colorant se disputent un nombre limité de sites actifs sur l'adsorbant.

Le modèle pseudo-second ordre suppose que l'étape limitante de l'adsorption est la chimisorption, laquelle implique la formation d'une liaison entre l'adsorbant et l'adsorbat par échange ou partage d'électrons, ce qui suggère que des mécanismes d'échange d'ions contrôlent majoritairement la vitesse d'adsorption dans cette étude (S. Zhang et al., 2016). Le processus d'adsorption est caractérisé par une phase initiale rapide de physisorption, attribuée à la diffusion des molécules de colorant vers la surface de l'adsorbant, suivie d'une phase plus lente et progressive de chimisorption, dominée par un mécanisme d'échange d'ions. Ce processus séquentiel met en évidence la nature complexe de la cinétique d'adsorption, soulignant l'importance des interactions chimiques dans le phénomène d'adsorption.

Tableau IV-6: Paramètres cinétiques pour l'adsorption du BB9 sur LEGH350- non linéaire.

[BB9] (mg/L)	q _{exp} (mg/g)	Pseudo-premier ordre					Pseudo-second ordre				
		q _{cal} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R _{adj} ²	Δq (%)	χ ²	q _{cal} (mg/g)	k ₂ (g/mg.min ⁻¹)	R _{adj} ²	Δq (%)	χ ²
25	24,98	24,87	1,031	0,99	0,505	0,008	24,90	0,897	0,99	0,40	0,005
50	49,97	49,53	0,506	0,99	1,45	0,128	49,83	0,041	0,99	1,29	0,103
100	99,81	86,92	0,125	0,93	15,12	28,27	91,44	0,0022	0,99	7,80	5,56
200	199,67	178,88	0,026	0,98	11	21,91	199,88	1,80 E-04	0,99	1,14	0,195
300	297,84	261,07	0,025	0,98	5,10	48,52	296,58	1,04 E-04	0,99	10,61	5,66
500	482,96	420,92	0,019	0,97	14,46	72,89	484,65	4,98 E-05	0,99	3,92	4,01

Tableau IV-7: Paramètres cinétiques pour l'adsorption du BB9 sur LEGH400- non linéaire.

[BB9] (mg/L)	q _{exp} (mg/g)	Pseudo-premier ordre					Pseudo-second ordre				
		q _{cal} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R _{adj} ²	Δq (%)	χ ²	q _{cal} (mg/g)	k ₂ (g/mg.min ⁻¹)	R _{adj} ²	Δq (%)	χ ²
25	24,97	24,86	2,526	0,99	0,584	0,01	24,88	2,188	0,99	0,49	0,007
50	49,95	49,64	1,247	0,99	1,008	0,064	50,00	0,1018	0,99	0,52	0,862
100	99,95	92,88	0,054	0,97	14,34	11,08	99,16	8,23 E-04	0,99	3,94	0,639
200	199,56	180,33	0,034	0,97	20,07	39,54	199,88	2,20 E-04	0,99	11,36	6,424
400	282,56	250,36	0,041	0,97	15,18	57,18	276,44	1,92 E-04	0,99	7,01	5,623
600	288,33	270,42	0,068	0,98	10,80	24,63	290,13	3,10 E-05	0,99	2,59	1,377

Tableau IV-8: Paramètres cinétiques pour l'adsorption du RBBR sur LEGH350- non linéaire.

[RBBR] (mg/L)	q _{exp} (mg/g)	Pseudo-premier ordre					Pseudo-second ordre				
		q _{cal} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R _{adj} ²	Δq (%)	χ ²	q _{cal} (mg/g)	k ₂ (g/mg.min ⁻¹)	R _{adj} ²	Δq (%)	χ ²
25	24,55	23,18	0,654	0,94	6,87	1,64	23,93	0,047	0,98	5,60	0,467
50	49,72	48,31	0,414	0,98	4,71	4,17	49,78	0,015	0,99	1,74	0,06
100	99,48	95,01	0,486	0,99	4,90	109,94	97,30	0,010	0,99	4,68	1,54
200	195,61	182,37	0,170	0,95	7,66	74,08	189,71	0,0016	0,98	3,69	2,07
300	281,91	263,72	0,601	0,97	9,31	17,48	270,85	0,0043	0,99	5,05	5,98
400	348,82	341,13	0,579	0,98	2,65	5,05	349,41	0,0034	0,99	0,58	0,11
500	358,32	348,43	0,665	0,98	3,38	6,77	356,41	0,0039	0,99	0,82	0,23

Tableau IV-9: Paramètres cinétiques pour l'adsorption du RBBR sur LEGH400- non linéaire.

[RBBR] (mg/L)	q _{exp} (mg/g)	Pseudo-premier ordre					Pseudo-second ordre				
		q _{cal} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R _{adj} ²	Δq (%)	χ ²	q _{cal} (mg/g)	k ₂ (g/mg.min ⁻¹)	R _{adj} ²	Δq (%)	χ ²
25	24,55	23,27	0,7192	0,93	11,33	2,33	24,00	0,0523	0,97	6,06	0,89
50	49,72	47,77	0,653	0,97	7,29	1,94	48,90	0,0279	0,99	2,47	0,25
100	99,48	95,25	0,3481	0,94	11,02	7,68	98,37	0,0065	0,97	6,23	2,38
200	195,61	176,57	0,7325	0,98	7,84	9,21	180,54	0,0087	0,99	4,45	1,94
300	281,91	264,73	1,1831	0,99	5,83	6,12	266,97	0,0171	0,99	1,03	0,28
400	348,82	312,57	0,8179	0,99	2,78	2,23	318,12	0,0063	0,99	3,91	1,40
500	358,32	313,60	0,7413	0,96	7,02	10,7	321,11	0,0048	0,98	3,87	3,80

IV.5. 1. Mécanisme d'adsorption

La détermination de l'étape limitante dans le mécanisme d'adsorption est essentielle pour une compréhension approfondie du processus, en particulier dans les systèmes solide–liquide. À cet effet, deux modèles de diffusion intraparticulaire ont été utilisés pour analyser les données expérimentales : le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris, ainsi que le modèle de diffusion en film de Boyd. Ces modèles permettent d'élucider la dynamique du processus de diffusion, en distinguant si la vitesse d'adsorption est principalement contrôlée par la diffusion des molécules de l'adsorbat à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intraparticulaire) ou par leur transport à travers la couche limite jusqu'à la surface de l'adsorbant (diffusion en film).

Les tracés du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des colorants BB9 et RBBR à différentes concentrations (25-500 mg/L) sont présentés sur les Figure (IV-18) et (IV-19). Il a été observé que les tracés ne sont pas linéaires. Les figures montrent l'implication de trois étapes dans le processus d'adsorption, la première représentant l'adsorption du colorant à la surface de l'adsorbant, la deuxième décrivant la diffusion du colorant vers le site d'adsorption, la troisième étant l'étape d'équilibre, où la diffusion intraparticulaire diminue en raison des faibles concentrations d'adsorbat dans les solutions. Il convient de mentionner que les deuxièmes tracés linéaires ne passent pas par l'origine. On peut conclure que le mécanisme d'adsorption de ce colorant est plutôt un processus complexe et que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante (Hameed, 2008). D'autres mécanismes tels que la complexation ou la chimisorption pourraient également contrôler cette adsorption (Basu et al., 2018). Les constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire k_{id} ainsi que la constante (C) ont été déterminées à partir du second segment linéaire des courbes et sont présentées dans les Tableaux IV-10, IV-11, IV-12 et IV-13. Une augmentation des valeurs de k_{id} a été observée avec l'élévation des concentrations initiales des colorants, ce qui suggère que des concentrations plus élevées renforcent la force motrice de la diffusion. Parallèlement, les valeurs de C, indicatives de l'adsorption en surface, augmentent également avec la concentration des colorants, indiquant une adsorption plus marquée du colorant à la surface de l'adsorbant à des concentrations plus élevées. Cette analyse apporte un éclairage sur la dynamique d'adsorption des colorants BB9 et RBBR, révélant que, bien que la diffusion intraparticulaire joue un rôle dans le processus sans en constituer l'étape limitante, elle agit en parallèle avec d'autres mécanismes significatifs influençant la vitesse globale d'adsorption.

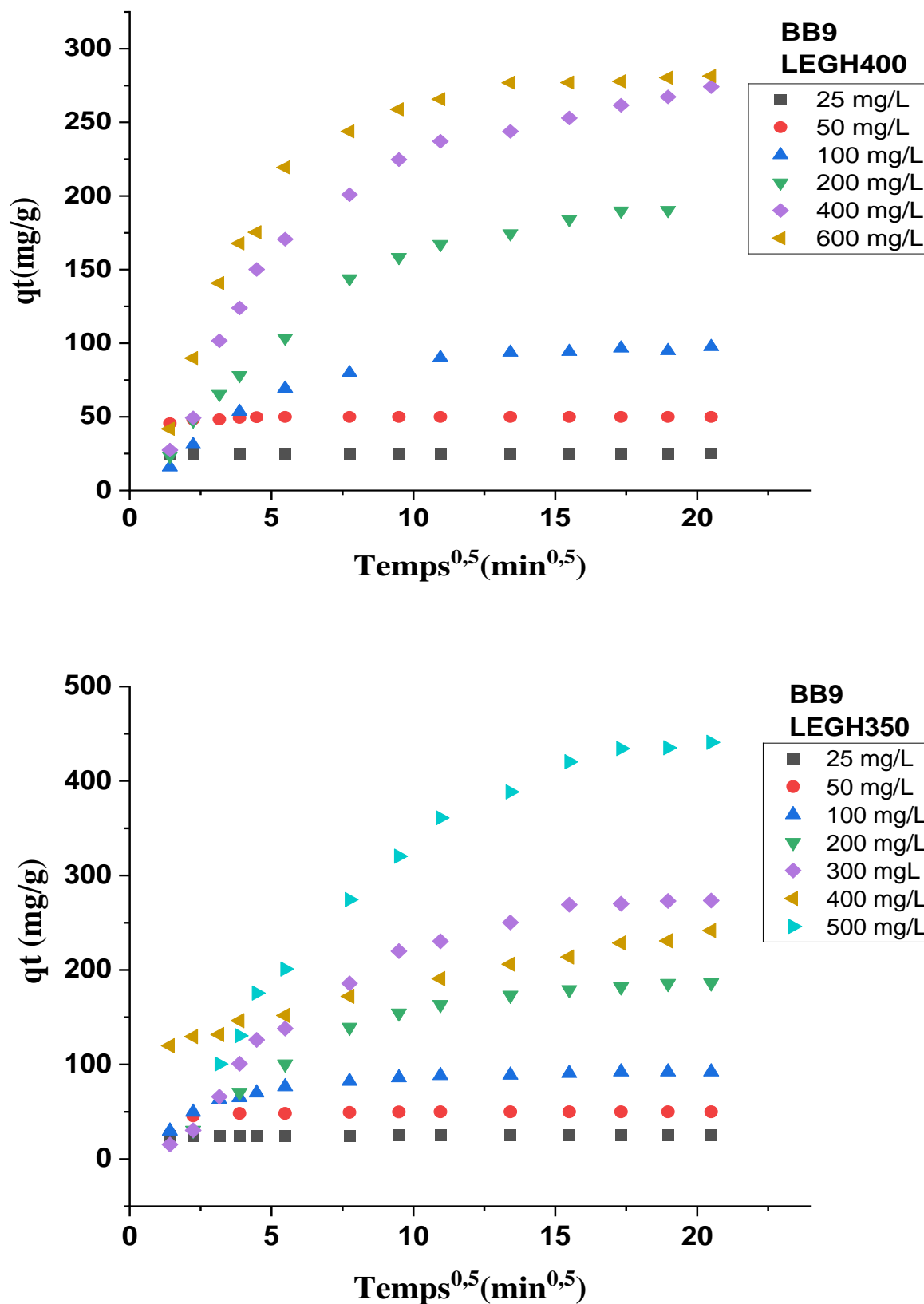


Figure IV-18: Diffusion intra particulaire de l'adsorption du colorant BB9 sur le LEGH350 et LEGH400.

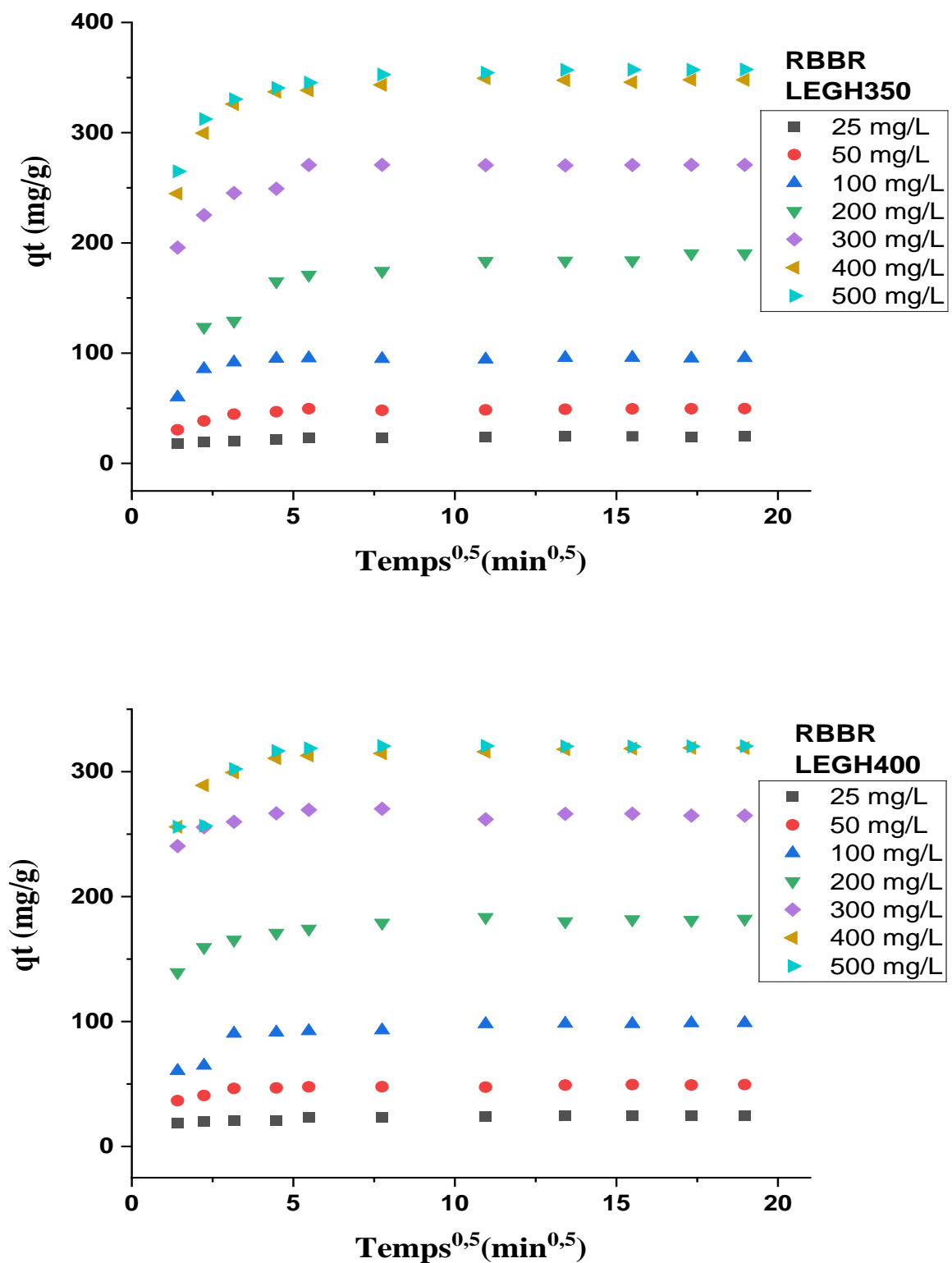


Figure IV-19: Diffusion intra particulaire de l'adsorption du colorant RBBR sur le LEGH350 et LEGH400.

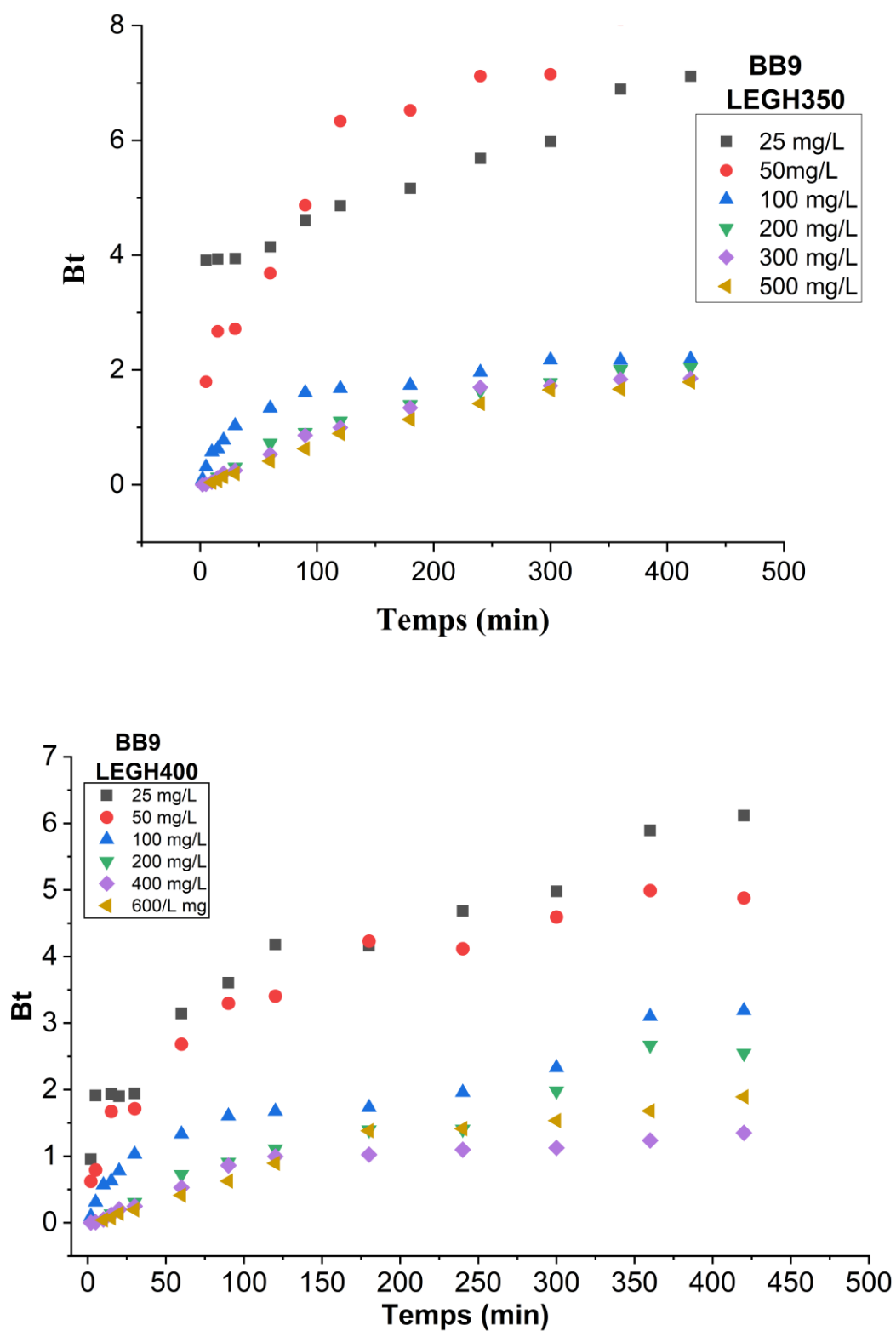


Figure IV-20: Boyd diffusion de l'adsorption du colorant BB9 sur le LEGH350 et LEGH400

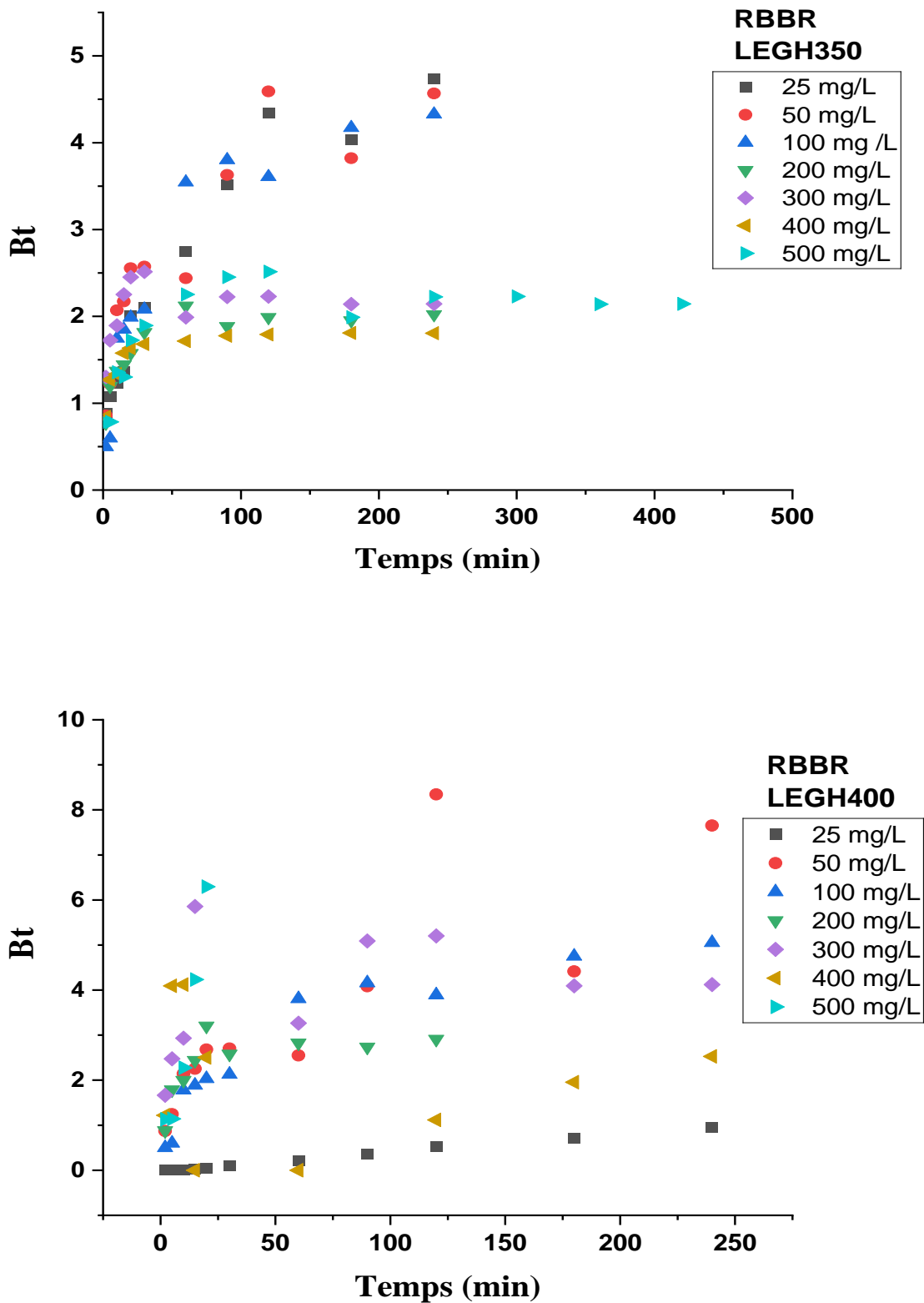


Figure IV-21: Boyd diffusion de l'adsorption du colorant RBBR sur le LEGH350 et LEGH400.

Le modèle de Boyd (Boyd et al., 1947) détermine si la principale résistance au transfert de masse se trouve dans la fine pellicule (couche limite) entourant la particule adsorbante ou dans la résistance à la diffusion à l'intérieur des pores. Ce modèle s'exprime selon les équations (II- 32), (II- 33) et (II- 34) dans le chapitre 2.

Tableau IV-10: Constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BB9 sur LEGH350 à différentes concentrations initiales à 25 (°C).

C ₀ (mg/L)	Diffusion intraparticulaire					Diffusion du Film
	K _{id} (mg/g min ^{0.5})	C(mg/g)	R _{adj} ²	Δq (%)	χ ²	D _{dif} × 10 ⁶ (cm ² /s)
25	0,119	24,75	0,97	5,117	1,097	0,048
50	0,3737	46,28	0,95	3,717	0,608	0,152
100	2,177	64,95	0,98	38,791	5,270	0,881
200	5,890	96,32	0,94	75,445	7,992	2,402
300	7,438	149,39	0,99	52,509	15,975	3,034
500	15,71	178,55	0,96	44,931	6,406	6,408

Tableau IV-11: Constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du BB9 sur LEGH400 à différentes concentrations initiales à 25 (°C).

C ₀ (mg/L)	Diffusion intraparticulaire					Diffusion du film
	k _{id} (mg/g min ^{0.5})	C(mg/g)	R _{Adj} ²	Δq (%)	χ ²	D _{Dif} × 10 ⁶ (cm ² /s)
25	0,013	24,73	0,98	0,20	0,001	0,0248
50	1,146	44,73	0,93	4,50	1,36	0,1370
100	3,086	54,25	0,93	2,25	0,42	1,0015
200	4,08	120,70	0,97	1,65	0,48	1,5660
400	4,37	185,68	0,93	0,51	0,08	1,8818
600	5,65	202,47	0,96	0,44	0,06	1,6587

Tableau IV-12: Constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du RBBR sur LEGH350 à différentes concentrations initiales à 25 (°C).

C ₀ (mg/L)	Diffusion intraparticulaire					Diffusion du Film
	<i>K_{id}</i> (mg/g min ^{0,5})	C(mg/g)	<i>R_{adj}</i> ²	Δq (%)	χ^2	<i>D_{dif}</i> × 10 ⁶ (cm ² /s)
25	0,165	22,21	0,88	12,13	4,040	1,324
50	0,337	46,71	0,97	13,43	12,329	1,329
100	1,071	85,32	0,94	11,16	15,109	1,675
200	2,847	154,53	0,95	10,82	24,611	1,948
300	4,992	199,45	0,97	10,60	23,342	2,149
400	6,805	327,55	0,99	20,18	84,726	2,256
500	8,921	324,85	0,97	10,04	54,982	2,548

Tableau IV-13: Constantes de vitesse de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du RBBR sur LEGH400 à différentes concentrations initiales à 25 (°C).

C ₀ (mg/L)	Diffusion intraparticulaire					Diffusion du Film
	<i>K_{id}</i> (mg/g min ^{0,5})	C(mg/g)	<i>R_{adj}</i> ²	Δq (%)	χ^2	<i>D_{dif}</i> × 10 ⁶ (cm ² /s)
25	0,183	22,04	0,96	7,58	1,490	1,393
50	0,533	44,68	0,97	8,81	4,362	1,676
100	1,125	87,57	0,88	14,29	25,955	1,720
200	2,226	160,46	0,92	5,22	5,870	1,760
300	4,419	245,93	0,98	11,22	47,777	2,077
400	6,007	281,4	0,83	11,32	56,483	2,240
500	7,334	280,4	0,78	14,42	26,375	2,449

Les diagrammes de Boyd de la figure (IV-20) et figure (IV-21) montrent des tracés non linéaires, ne passant pas par l'origine, ce qui signifie que le système d'adsorption n'est pas contrôlé par la diffusion intraparticulaire et que la diffusion du film est l'étape limitante. Les valeurs calculées du coefficient de diffusion, *D_{dif}*(cm²/s) pour différentes concentrations initiales sont reportés dans le tableau (IV-10), (IV-11), (IV-12) et (IV-13). Les valeurs du coefficient de diffusion sont des valeurs de l'ordre de 10⁻⁶ cm²/s, ce qui indique à nouveau que

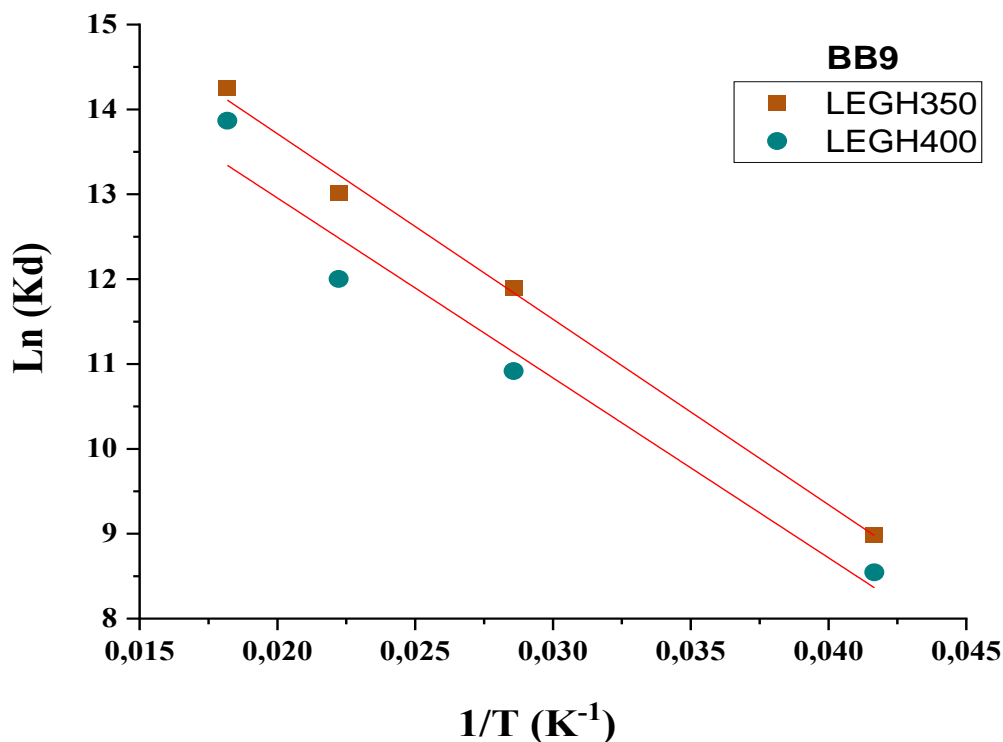
l'étape de contrôle de la vitesse est la diffusion du film (Albadarin et al., 2011; Michelsen et al., 1975)

IV.6. Effet de la température

Dans beaucoup de cas, la température provoque des effets importants sur le phénomène de l'adsorption, Son augmentation favorise non seulement la mobilité des ions en solution, mais permet aussi aux molécules de l'adsorbat de pénétrer le plus loin possible dans les pores internes des particules de l'adsorbant.

L'étude de la sensibilité à la température des processus d'adsorption fournit des informations essentielles sur la thermodynamique, notamment les variations d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) associées à l'adsorption. Cette étude s'est portée sur le comportement d'adsorption du colorant BB9 et RBBR sur le matériau LEGH350 et LEGH400, réalisée à quatre températures distinctes : 298, 308, 318 et 328 K.

A partir des tracer des graphes $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (l'équation (II- 35) de van 't Hoff) indiqué dans la figure (IV-21), les paramètres ΔH° , ΔS° et ΔG° ont été calculés. Les paramètres thermodynamiques sont groupés dans les tableaux (IV-14) et (IV-15)



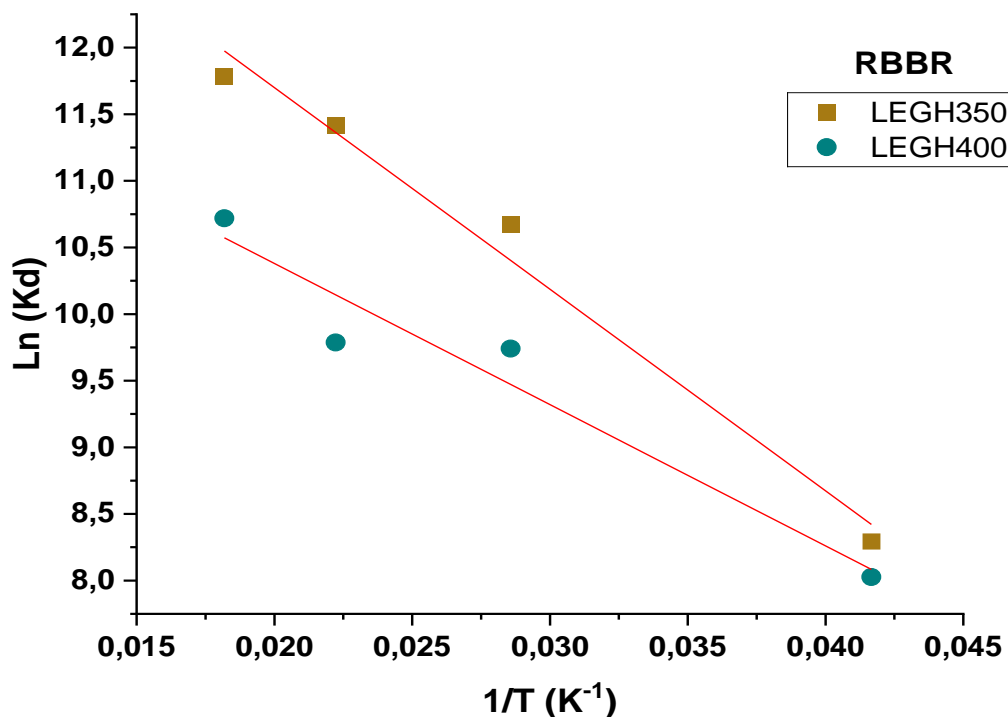


Figure IV-21: Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du BB9 et RBBR sur LEGH350 et LEGH400.

Tableau IV- 14: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de BB9 sur LEGH350 et LEGH400.

Matériaux	ΔS° (J/mol,K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)			
			298 K	308 K	318 K	328 K
LEGH350	153,48	196	-45,73	-47,27	-48,80	-50,34
LEGH400	169,68	176	-50,39	-52,26	-53,95	-55,65

Tableau IV-15: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de RBBR sur LEGH350 et LEGH400.

Matériaux	ΔS° (J/mol,K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)			
			298 K	308 K	318 K	328 K
LEGH350	122,38	125	-36,34	-37,69	-38,91	-40,14
LEGH400	103,92	88	-30,86	-32,00	-33,04	-34,08

Les valeurs négatives observées de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) indiquent le caractère spontané du processus d'adsorption. La tendance à des valeurs ΔG° de plus en plus négatives avec l'augmentation de la température suggère que des températures plus élevées favorisent l'efficacité de l'adsorption, une valeur plus faible de ΔG° traduisant une force motrice plus importante du processus. Cette observation est en accord avec la variation positive d'enthalpie (ΔH°), ce qui signifie que l'adsorption du BB9 sur LEGH350 est une réaction endothermique. L'ampleur de ΔH° permet également d'évaluer la nature de l'adsorption, en distinguant l'adsorption physique de l'adsorption chimique. L'adsorption physique présente généralement une variation d'enthalpie ne dépassant pas 4,18 kJ/mol, tandis que celle de l'adsorption chimique excède 20 kJ/mol (Kurniasih et al., 2025) Par conséquent, les caractéristiques d'adsorption du BB9 et RBBR sur LEGH350 et LEGH400 suggèrent un mécanisme d'adsorption chimique. De plus, la faible valeur de l'énergie d'activation confirme que la diffusion par film est le mécanisme prédominant dans le processus d'adsorption, ce qui est cohérent avec les résultats des analyses précédentes.

IV.7. Comparaison des adsorbants à base de lignine

Le tableau (IV-16) regroupe les capacités maximales d'adsorption du colorant Basic Blue 9 (BB9) obtenues avec différents adsorbants à base de lignine, synthétisés à partir de diverses sources de déchets solides.

Tableau IV-16: Comparaison entre les lignines modifiées et natives pour l'adsorption du BB9.

Matériaux	q_{max} (mg/g)	S_{BET} (m ² /g)	Références
Lignine AHL de peuplier	534,8	2015	(Z. Yang et al., 2020)
Lignine organosolv	40,02	-	(S. Zhang et al., 2016)
Lignine naturelle	147	463,5	(Kriaa et al., 2011)
Lignine à l'acide acétique	63,3	-	(Feng et al., 2016)
Lignine- chitosane	36,25	80,77	(Albadarin et al., 2017)
Charbon actif commercial	14	1170	(Yenisoy-Karakaş et al., 2004)
Charbon actif à base de lignine (LAC)	92,51	310,15	(Fu et al., 2013)
Lignine alcaline	121,20	-	(Feng et al., 2014)

Lignine modifiée	34,20	-	(Filho et al., 2007)
Lignine commerciale modifiée	83,2	-	(Jin et al., 2019)
Charbon actif à base de lignine Kraft	126,3	1030	(Brazil et al., 2020)
Lignine à l'acide sulfurique	66,22	-	(Taleb et al., 2020)
Lignine de <i>Eucalyptus grandis</i>	31,97	20	(Cemin et al., 2021)
Hydrogels à base de lignine sulfonée (SLG)	495	-	(Li et al., 2019)
Composite l'AABFS et de la lignine	39,9	-	(Bhuyan & Luukkonen, 2024)
Lignin based activated carbon	188	1573,31	(Ghane et al., 2023)
LEGH350	668,06	1230	Présente étude
LEGH400	283,94	1323	Présente étude

En comparant la valeur de Q_{max} de LEGH350 et LEGH400, deux charbons actifs à base de lignine avec celles d'autres matériaux similaires également utilisés pour l'élimination du bleu basic 9 (BB9), on constate que LEGH350 et LEGH400 présentent une capacité maximale d'adsorption relativement grande par rapport aux matériaux, telles que les hydrogels à base de lignine sulfonée (J. Li et al., 2019) et le charbon actif à base de lignine (Brazil et al., 2020) (Fu et al., 2013) (Yang et al., 2020) (Ghane et al., 2023), les charbons actifs commerciales (Yenisoy-Karakaş et al., 2004) et les lignines utilisées sous forme native (Kriaa et al., 2011) (Feng et al., 2014).

Les résultats présentés dans le tableau IV-17 montrent que les matériaux à base de lignine activée par H_3PO_4 (LEGH350 et LEGH400) présentent des capacités d'adsorption (q_{max}) nettement supérieures à celles rapportées dans la littérature pour d'autres adsorbants biosourcés, dans le cadre de l'adsorption du colorant RBBR (Remazol Brilliant Blue R). En particulier, LEGH350 affiche une capacité maximale d'adsorption de 399,21 mg/g, suivie de LEGH400 avec 331,89 mg/g, surpassant largement le composite chitosane–lignine alcaline (111,11 mg/g)

(Nair et al., 2014), le charbon actif issu de la biomasse de coquille de noix (54,38 mg/g) (Parimelazhagan et al., 2022), ainsi que l'algue *Scenedesmus quadricauda* (68 mg/g) (Ergene et al., 2009). Bien que LEGH400 possède une surface spécifique BET légèrement plus élevée (1323 m²/g contre 1230 m²/g pour LEGH350), c'est LEGH350 qui présente la meilleure performance d'adsorption, ce qui suggère que des facteurs tels que la nature des sites fonctionnels, l'accessibilité des pores et la structure carbonée jouent également un rôle crucial dans le processus d'adsorption. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité remarquable des charbons actifs à base de lignine activée chimiquement, par rapport à d'autres matériaux biosourcés couramment utilisés pour l'élimination du colorant RBBR.

Tableau IV-17: Comparaison entre matériaux pour l'adsorption du RBBR.

Matériaux	q_{max} (mg/g)	S_{BET} (m ² /g)	Références
Composite chitosane– lignine alcaline	111,11	-	(Nair et al., 2014)
Charbon actif à base de biomasse de coquille de noix	54,38	-	(Parimelazhagan et al., 2022)
The green algae <i>Scenedesmus</i> <i>quadricauda</i>	68	-	(Ergene et al., 2009)
LEGH350	399,21	1230	Présente étude
LEGH400	331,89	1323	Présente étude

IV.8. Régénération et stabilité des charbons activés de lignine

Dans ce travail, trois méthodes de régénération des charbons activés ont été étudiées, à savoir la régénération chimique à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl), la régénération thermique et le simple lavage à l'eau. L'analyse du graphique IV-22, montre que l'efficacité de la désorption des colorants (BB9 et RBBR) à partir des charbons activés préparés à 350 et 400 °C dépend fortement de la nature de l'agent de régénération utilisé. En effet, le HCl apparaît comme le désorbant le plus performant, traduisant sa capacité à rompre efficacement les interactions entre les molécules de colorant et la surface du charbon actif. En comparaison, la régénération thermique présente une efficacité intermédiaire, indiquant une libération partielle des colorants retenus dans la structure poreuse, tandis que l'eau s'avère quasi inefficace

(< 5 %), ce qui confirme qu'elle n'agit pas comme un agent chimique de régénération mais uniquement comme un solvant de rinçage, capable d'éliminer seulement les molécules faiblement fixées.

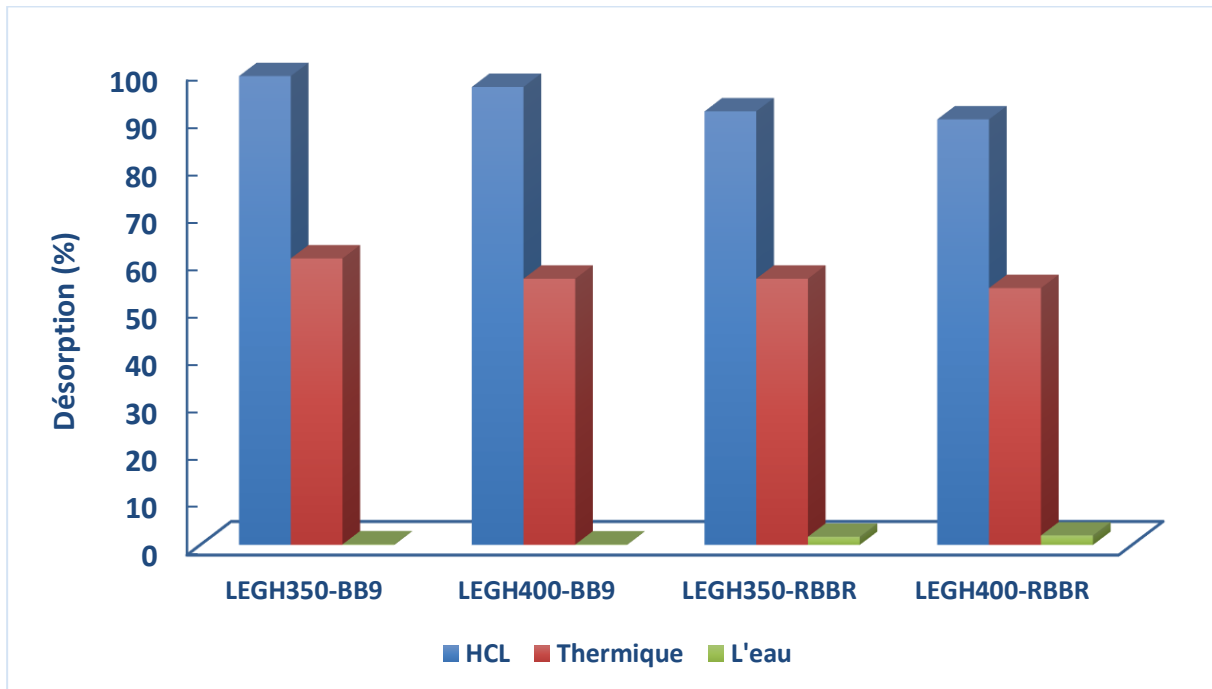


Figure IV-22 : Pourcentage de désorption des colorants BB9 et RBBR à partir des matériaux LEGH350 et LEGH400.

Dans ce travail, l'étude adsorption–désorption n'a été réalisée que sur le matériau le plus performant, à savoir LEGH350 avec le colorant BB9. Le rendement d'élimination du charbon actif LEGH350 diminue progressivement au fil des cycles de régénération, traduisant une perte d'efficacité liée à la saturation des sites actifs et à l'obstruction partielle des pores. Ce comportement est en accord avec plusieurs études sur des charbons actifs dérivés de la lignine. Par exemple, Cao et ses collaborateurs (Cao et al. 2024) ont rapporté une bonne stabilité du charbon de lignine activé au K_2CO_3 pour l'adsorption du phénol, tandis que des carbones magnétiques issus de la lignine ont montré une performance élevée et réutilisable pour le bleu de méthylène (Lu et al, 2022). De même, un charbon phénolique dérivé de lignine a confirmé une capacité de réutilisation satisfaisante pour le colorant Congo Red (Su et al, 2023). Ces comparaisons mettent en évidence que la tendance observée pour le LEGH350 s'inscrit dans les résultats déjà établis sur la régénération des charbons actifs à base de lignine.

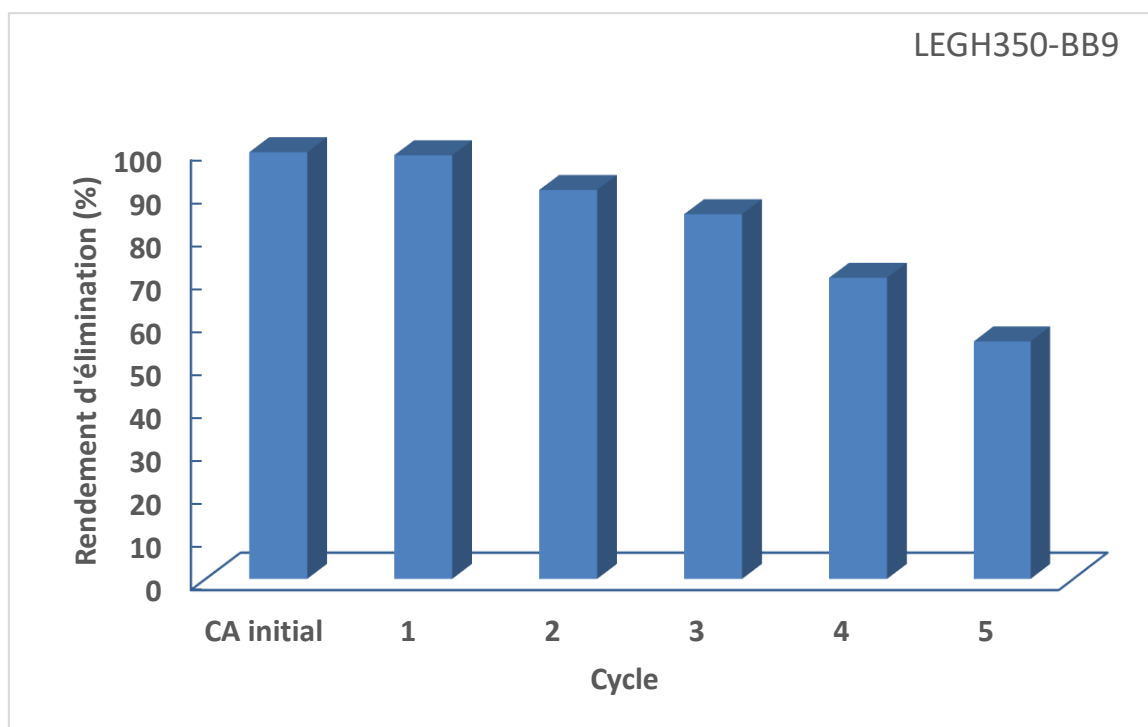


Figure IV-23. Régénération de LEG350 à l'aide de HCl pendant 5 cycles adsorption–désorption

IV .9. Conclusion

Cette étude met en évidence l'efficacité des charbons actifs dérivés de la lignine (LEGHs), synthétisés à partir de sciure de bois par un procédé de conversion thermochimique utilisant l'éthylène glycol comme agent de liquéfaction et l'acide phosphorique comme agent d'activation, avec un rapport d'imprégnation de 1:1 et une température optimale de 350 °C et 400 °C. Les deux matériaux obtenus (LEGH350 et LEGH400) présentent des surfaces spécifiques et des volumes microporeux élevés. L'adsorption du colorant Basic Blue 9 (BB9) et Rémazole brillant R (RBBR) a été optimale à pH de la solution et à pH 2 respectivement, pour une dose de 1 g/L et un temps de contact de 5 heures. Des capacités maximales de 668 mg/g et de 283,94 mg/g ont été obtenues pour le BB9 adsorbé respectivement sur LEGH350 et LEGH400, et des capacités d'adsorption de 399,21 mg/g et 331,89 mg/g pour le RBBR sur les deux matériaux respectivement. Les données expérimentales sont bien décrites par le modèle isotherme de Langmuir ($R^2 = 0,99$), indiquant une adsorption monomoléculaire sur surface homogène, et la cinétique suit un modèle pseudo-second ordre ($R^2 = 0,99$), suggérant un mécanisme de chimisorption, avec la diffusion en film comme étape limitante. L'analyse thermodynamique montre un processus spontané et endothermique. Dans l'ensemble, ces résultats démontrent le fort potentiel des LEGHs comme adsorbants durables, efficaces et économiques pour le traitement des eaux usées industrielles colorées. Par ailleurs, bien que le

LEGH350 présente une perte progressive d'efficacité au cours des cycles de régénération, ses performances demeurent comparables à celles rapportées pour d'autres charbons actifs issus de la lignine, confirmant ainsi son intérêt comme matériau adsorbant réutilisable.

Références

- Acemioğlu, B., Samil, A., Alma, M. H., & Gundogan, R. (2003). Copper(II) removal from aqueous solution by organosolv lignin and its recovery. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(6), 1537–1541. <https://doi.org/10.1002/app.12251>
- Ahmad, M. A., Ahmad, N., Bello, O. S., Azmier, M., Ahmad, N., & Solomon, O. (2014). Adsorption Kinetic Studies for the Removal of Synthetic Dye Using Durian Seed Activated Carbon. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36, 670–684. <https://doi.org/10.1080/01932691.2014.913983>
- Ahmadpour, A., & Do, D. . (1997). The preparation of activated carbon from Macadamia Nutshell by chemical activation. *Carbon*, 35(12), 1723–1732. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00127-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00127-9)
- Ahmed, M. J., & Dhedan, S. K. (2012). Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*, 317, 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.12.026>
- Albadarin, A. B., Al-muhtaseb, A. H., Walker, G. M., Allen, S. J., & Ahmad, M. N. M. (2011). Retention of toxic chromium from aqueous phase by H₃PO₄-activated lignin : Effect of salts and desorption studies. *DES*, 274(1–3), 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.079>
- Albadarin, A. B., Collins, M. N., Naushad, M., Shirazian, S., Walker, G., & Mangwandi, C. (2017). Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, 307, 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.089>
- Alsulaili, A. D., Refaie, A. A., & Garcia, H. A. (2023). Chemosphere Adsorption capacity of activated carbon derived from date seeds : Characterization , optimization , kinetic and equilibrium studies. *Chemosphere*, 313(November 2022), 137554. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137554>
- Arrigo, P. D., Rossato, L. A. M., & Strini, A. (2024). From Waste to Value : Recent Insights into Producing Vanillin from Lignin. *Molecules*, 29, 442.
- ASTM International. (2004). Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples. *ASTM Standards*, 15(1), 3–4. <https://doi.org/10.1520/D5832-98R14.2>
- Aurich, A., Hofmann, J., Oltrogge, R., Wecks, M., Gläser, R., Blömer, L., Mauersberger, S., Müller, R. A., Sicker, D., & Giannis, A. (2017). Improved Isolation of Microbiologically Produced (2R,3S)-Isocitric Acid by Adsorption on Activated Carbon and Recovery with Methanol. *Organic Process Research and Development*, 21(6), 866–870. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00090>
- Alvarez-Montero. M.A, Sanz-Santos. E, Gomez-Avil. A, Belver. C, Bedia J. (2025), Lignin-based activated carbon as an effective adsorbent for the removal of polystyrene nanoplastics: Insights from adsorption kinetics and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*.361 131380. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.131380>
- Avelino, F., Teixeira, K., Sá, M. De, Souza, M. De, Mazzetto, S. E., & Lomonaco, D. (2018). Microwave-assisted organosolv extraction of coconut shell lignin by Brønsted and Lewis

- acids catalysts. *Journal of Cleaner Production*, 189, 785–796. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.126>
- Bajpai, P. (2016). Structure of Lignocellulosic Biomass. In S. in G. C. for Sustainability (Ed.), *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production, SpringerBriefs* (pp. 7–12). https://doi.org/10.1007/978-981-10-0687-6_2
- Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., & Zagury, G. J. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(8), 7823–7833. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>
- Baklanova, O. N., Plaksin, G. V., Drozdov, V. A., Duplyakin, V. K., Chesnokov, N. V., & Kuznetsov, B. N. (2003). Preparation of microporous sorbents from cedar nutshells and hydrolytic lignin. *Carbon*, 41(9), 1793–1800. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00149-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00149-0)
- Barker-Rothschild, D., Chen, J., Wan, Z., Renneckar, S., Burgert, I., Ding, Y., Lu, Y., Rojas, O. ., Lu, Y., & Rojas, O. J. (2025). Hydrothermal pretreatment of lignin-derived activated carbon for enhanced competitive adsorption of benzene and NO: Mechanistic insights from DFT simulations. *Chem Soc R*, 54, 623. <https://doi.org/10.1039/d4cs00923a>
- Basu, S., Ghosh, G., & Saha, S. (2018). Adsorption characteristics of phosphoric acid induced activation of bio-carbon : Equilibrium , kinetics , thermodynamics and batch adsorber design. *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 125–142. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.04.015>
- Baurhoo, B., Ruiz-feria, C. A., & Zhao, X. (2008). Purified lignin : Nutritional and health impacts on farm animals — A review. *Animal Feed Science and Technology*, 144, 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2007.10.016>
- Bedmohata, M. A. (2015). *Adsorption Capacity of Activated Carbon Prepared by Chemical Activation of Lignin for the Removal of Methylene Blue Dye*. 2(8), 1–13.
- Benaddi, H., Bandosz, T. J., Jagiello, J., Schwarz, J. A., & Rouzaud, J. N. (2000). Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. *Carbon*, 38, 669–674.
- Benamraoui Faouzia. (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l’agriculture. In *Magister*.
- Benmerzouka, Y., Driouch, A., & Aguedal, H. (2024). A sustainable production of lignin - based activated carbon from sawdust for efficient removal of Basic Blue 9 dye from water systems. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s11144-024-02728-5>
- Benyoucef, S., & Amrani, M. (2012). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution by chemically modified biosorbent. *Desalination and Water Treatment*, 44(1–3), 306–313. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.691740>
- Benyoucef, S., & Harrache, D. (2015). Caractérisation de la microstructure de sciure de bois de pin sylvestre " Pinus sylvestris " [Microstructure characterization of scots pine " Pinus sylvestris " sawdust]. *J. Mater. Environ. Sci.*, 6(January), 765–772.
- Bergna, D., Varila, T., Romar, H., & Lassi, U. (2022). Activated carbon from hydrolysis lignin :

- Effect of activation method on carbon properties Biomass and Bioenergy Activated carbon from hydrolysis lignin : Effect of activation method on carbon properties. *Biomass and Bioenergy*, 159(February), 106387. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106387>
- Bhuyan, M. A. ., & Luukkonen, T. (2024). Adsorption of methylene blue by composite foams containing alkali - activated blast furnace slag and lignin. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 21(4), 3789–3802. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05245-5>
- Bopenga, C. S. A. B., Edou, S. D. P., & Gérardin, E. P. (2020). Relationships between chemical composition and decay durability of *Coula edulis* Baill as an alternative wood species in Gabon. *Wood Science and Technology*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s00226-020-01158-5>
- Bouaouine, O. (2018). *Caractérisation et valorisation de bioressources végétales pour prétraitement d'effluents par coagulation-floculation*. University de Limoges.
- Boyd, G. E., Adamson, A. W., & Myers, L. S. J. (1947). The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. 11. Kinetics'. *J Am Chem Soc*, 69(11), 2836–2848. <https://doi.org/10.1021/ja01203a066>
- Brazil, T. R., Gonçalves, M., Junior, M. S. O., & Rezende, M. C. (2020). A statistical approach to optimize the activated carbon production from Kraft lignin based on conventional and microwave processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110485. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110485>
- Bulut, Y., & Aydin, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194(1–3), 259–267. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.032>
- Cabalova, I., Bélik, M., Kucerova, V., & Jurczykova, T. (2021). Chemical and Morphological Composition of Norway Spruce. *Polymers*, 13, 1619. <https://doi.org/10.3390/polym13101619>
- Cao, P., Li, Y., & Shao, J. (2024). Experimental Study on the Preparation of Lignin-Based Activated Carbon and the Adsorption Performance for Phenol. *ACS Omega* 2024, 9, 24453–24463. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00352>
- Carrott, P. J. M., & Carrott, M. M. L. R. (2007). *Lignin – from natural adsorbent to activated carbon : A review*. 98, 2301–2312. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.008>
- Cemin, A., Ferrarini, F., Poletto, M., Bonetto, L. R., Bortoluz, J., Lemée, L., Guégan, R., Esteves, V. I., & Giovanela, M. (2021). Characterization and use of a lignin sample extracted from *Eucalyptus grandis* sawdust for the removal of methylene blue dye. *International Journal of Biological Macromolecules*, 170, 375–389. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.155>
- Chavan, B. P. R. B. (2013). Health and Environmental Hazards of Synthetic Dyes. In *Health and Environmental Hazards of synthetic dyes* (Saket Proj).
- Chen, J., Kazzar, A. E., Mazandarani, N. A., Feizi, Z. H., & Fatehi, P. (2018). Production of Flocculants, Adsorbents, and Dispersants from Lignin. *Molecules*, 23, 868. <https://doi.org/10.3390/molecules23040868>

- Chikri, R., Elhadiri, N., Benchanaa, M., & El, Y. (2020). Efficiency of Sawdust as Low-Cost Adsorbent for Dyes Removal. *Hindawi Journal of Chemistry*, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2020/8813420>
- Condassamy, O. (2016a). *Valorisation d'une lignine alcaline industrielle: vers le développement de nouveaux synthons et oligomères bio-sourcés issus de la lignine* [Université de Bordeaux]. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01256622%0AHAL>
- Condassamy, O. (2016b). *Valorisation d'une lignine alcaline industrielle: vers le développement de nouveaux synthons et oligomères es issus de la lignine*. 80–124.
- Condassamy, O. (2016c). *Valorisation d'une lignine alcaline industrielle: vers le développement de nouveaux synthons et oligomères bio-sourcés issus de la lignine To cite this version: HAL Id: tel-01256622 DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX École Doctorale des Sciences Ch.* University of Bordeaux.
- Copur, Y., & Tozluoglu, A. (2008). A comparison of kraft, PS, kraft-AQ and kraft-NaBH₄ pulps of Brutia pine. *Bioresource Technology*, 99, 909–913. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.015>
- Dahmane, A., Driouch, A., Chouaih, A., Aguedal, H., & Ziat, S. A. (2024). *Development of a Starch-based Biocomposite Reinforced by Natural Fibers Extracted from Sawdust: Biodegradability Study*. 25(2).
- Del Bagno, V. ., Miller, R. L., & Watkins, J. . (1978). *On-Site Production of Activated Carbon From Kraft Black Liquor* (V. 22161 . National Technical Information Service, Springfield (ed.); St. Regis).
- Demirbas, A. (2004). *Adsorption of lead and cadmium ions in aqueous solutions onto modified lignin from alkali glycerol delignification*. 109, 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.04.002>
- Demirbas, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials Journal*, 167, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.114>
- Dence, C. W. (1992). The Determination of Lignin. In *Springer-Verlag Berlin* (pp. 33–61). https://doi.org/10.1007/978-3-642-74065-7_3
- Dizhbite, T., Telysheva, G., Jurkjan, V., & Viesturs, U. (2004). Characterization of the radical scavenging activity of lignins — natural antioxidants. *Bioresource Technology*, 95, 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.02.024>
- Domínguez-Robles, J., Peresin, M. S., Tamminen, T., Rodríguez, A., Larrañeta, E., & Jääskeläinen, A. S. (2018). Lignin-based hydrogels with “super-swelling” capacities for dye removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 115, 1249–1259. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.044>
- Domínguez-robles, J., Tamminen, T., Liitiä, T., Peresin, M. S., Rodríguez, A., & Jääskeläinen, A. (2017). Aqueous acetone fractionation of kraft, organosolv and soda lignins. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.102>

- Ergene, A., Ada, K., Tan, S., & Kat, H. (2009). Removal of Remazol Brilliant Blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized *Scenedesmus quadricauda*: Equilibrium and kinetic modeling studies. *Desalination Journal*, 249, 1308–1314. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.027>
- Eugenio, M. E., Alaejos, J., Dias, M. ., Lopez, F., & Vidal, T. (2006). Evaluation of Holm oak (*Quercus Ilex*) wood as alternative source for cellulose pulp. *Cellulose Chemistry and Tecnology*, 40((1-2)), 53–61.
- Fajobi, M. O., Lasode, O. A., Adeleke, A. A., Ikubanni, P. P., & Balogun, A. O. (2022). Investigation of physicochemical characteristics of selected lignocellulose biomass. *Scientific Reports*, 12(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-07061-2>
- Fangueiro, J. F., Mota, N., Carvalho, D., Antunes, F., Mota, F., Pintado, M. E., Madureira, A. R., & Santos, P. (2023). *Lignin from sugarcane bagasse as a prebiotic additive for poultry feed*. 239(March). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124262>
- Feng, Q., Cheng, H., Chen, F., Zhou, X., Wang, P., & Xie, Y. (2016). Investigation of cationic dye adsorption from water onto acetic acid lignin. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 36(3), 173–181. <https://doi.org/10.1080/02773813.2015.1104546>
- Feng, Q., Cheng, H., Li, J., Wang, P., & Xie, Y. (2014). Adsorption Behavior of Basic Dye from Aqueous Solution onto Alkali Extracted Lignin. *Bioresources*, 9(2), 3602–3612.
- Fierro, V., Torné-Fernández, V., Montané, D., & Celzard, A. (2008). Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111(1–3), 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.08.002>
- Filho, N. C., Venancio, E. C., Barriquello, M. F., Hechenleitner, A. A. W., & Pineda, E. A. G. (2007). Methylene blue adsorption onto modified lignin from sugar cane bagasse. *Eclética Quimica*, 32(4), 63–70. <https://doi.org/10.26850/1678-4618EQJ.V32.4.2007.P63-70>
- Freundlich, H. (1907). Über die Adsorption in Lösungen. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 57U(1), 385–470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>
- Fromm, J., Rockel, B., Lautner, S., Windeisen, E., & Wanner, G. (2003). Lignin distribution in wood cell walls determined by TEM and backscattered SEM techniques. *Journal of Structural Biology* 143, 143, 77–84. [https://doi.org/10.1016/S1047-8477\(03\)00119-9](https://doi.org/10.1016/S1047-8477(03)00119-9)
- Fu, K., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., & Zhu, L. (2013). Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. *Chemical Engineering Journal*, 228, 1074–1082. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.028>
- Gamal, M. El, Mousa, H. A., El-naas, M. H., Zacharia, R., & Judd, S. (2018). *Separation and Puri fi cation Technology Bio-regeneration of activated carbon : A comprehensive review*. 197(December 2017), 345–359. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.015>
- Garcia-maraver, A., Salvachúa, D., Martínez, M. J., Diaz, L. F., & Zamorano, M. (2013). Analysis of the relation between the cellulose , hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. *WASTE MANAGEMENT*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.010>

- Ghane, S., Moosavi, E., & Karimzadeh, R. (2023). Insights into the Impacts of Synthesis Parameters on Lignin-Based Activated Carbon and Its Application for : Methylene Blue Adsorption. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 57(1), 111–132. <https://doi.org/10.22059/jchpe.2023.350503.1414>
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3). <https://doi.org/10.1007/s41193-016-0111-5>
- Gioia, C., Colonna, M., Tagami, A., Medina, L., Sevastyanova, O., Berglund, L. A., & Lawoko, M. (2020). Lignin-Based Epoxy Resins: Unravelling the Relationship between Structure and Material Properties. *Biomacromolecules*, 21(5), 1920–1928. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00057>
- Gonzalez-Serrano, E., Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., Cotoruelo, L., & Rodriguez, J. J. (2004). Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research*, 38(13), 3043–3050. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.048>
- Gonzalez-Serrano, E., Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., & Rodriguez, J. J. (1997). Development of Porosity upon Chemical Activation of Kraft Lignin with ZnCl₂. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 4832–4838. <https://doi.org/doi:10.1021/ie970261q>
- Gottipati, R. (2012). Preparation and Characterization of Microporous Activated Carbon from Biomass and its Application in the Removal of Chromium (VI) from Aqueous Phase Department of Chemical Engineering. *Department of Chemical Engineering National Institute of Technology, Rourkela Odisha, India, January*, 1–242.
- Guo, X., Zhang, S., & Shan, X. (2008). Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*, 151, 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.065>
- Guo, Y., & Rockstraw, D. A. (2006). Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation. *Carbon*, 44(8), 1464–1475. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.002>
- Gupta, T. B., & Lataye, D. H. (2019). Removal of crystal violet and methylene blue dyes using Acacia Nilotica sawdust activated carbon. *Indian Journal of Chemical Technology*, 26(January), 52–68.
- Hameed, B. H. et F. B. M. D. et al. (2008). Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat. *Chemical Engineering Journal*, 139(1), 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.089>
- Haqiqi, M. T., Bankeeree, W., Lotrakul, P., Pattananuwat, P., Punnapayak, H., Ramadhan, R., Kobayashi, T., Amirta, R., & Prasongsuk, S. (2021). Antioxidant and UV-Blocking Properties of a Carboxymethyl Cellulose – Lignin Composite Film Produced from Oil Palm Empty Fruit Bunch. *ACS Omega*, 6, 9653–9666. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00249>
- Hayashi, J., Kazehaya, Atsuo, Muroyama, K., & Watkinson, A. P. (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, 38, 1873–1878. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00027-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00027-0)
- Hemmati, S., Seradj, H., & Mehrabi, N. (2017). Characterization of the lignin polymer in

- Brassicaceae family Characterization of the lignin polymer in Brassicaceae family. *Research Journal of Pharmacognosy*, 4(2), 1–13.
- Henriksson, G., Germgard, U., & Lindstrom, M. E. (2024). A review on chemical mechanisms of kraft pulping. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 39(3), 297–311. <https://doi.org/10.1515/npprj-2023-0015>
- Hoareau, W., Trindade, W. G., Siegmund, B., Castellan, A., & Frollini, E. (2004). Sugar cane bagasse and curaua lignins oxidized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: Characterization and stability. *Polymer Degradation and Stability*, 86(3), 567–576. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.005>
- Hochegger, M., Cottyn-boitte, B., Laurent, C., Schober, S., & Mittelbach, M. (2019). Influence of Ethanol Organosolv Pulping Conditions on Physicochemical Lignin Properties of European Larch. *Hindawi International Journal of Chemical Engineering*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/1734507>
- Hu, S., & Hsieh, Y. (2017). Lignin derived activated carbon particulates as an electric supercapacitor: carbonization and. *RSC Adv*, 7, 30459–30468. <https://doi.org/10.1039/c7ra00103g>
- Huang, M., Xu, J., Ma, Z., Yang, Y., Zhou, B., & Wu, C. (2021). Bio-BTX production from the shape selective catalytic fast pyrolysis of lignin using different zeolite catalysts: Relevance between the chemical structure and the yield of bio-BTX. *Fuel Processing Technology*, 216(December 2020), 106792. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106792>
- Inkrod, C., Raita, M., Champreda, V., & Laosiripojana, N. (2018). Characteristics of Lignin Extracted from Different Lignocellulosic Materials via Organosolv Fractionation. *BioEnergy Research (2018)*, 11, 277–290. <https://doi.org/10.1007/s12155-018-9895-2>
- Ismadji, S., & Bhatia, S. K. (2001). Characterization of activated carbons using liquid phase adsorption. *Carbon*, 39, 1237–1250. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00252-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00252-9)
- Jadhav, M. V., & Mahajan, Y. S. (2013). Desalination and Water Treatment Assessment of feasibility of natural coagulants in turbidity removal and modeling of coagulation process. *Desalination and Water Treatment*, 52(31–33), 5812–5821. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.816875>
- Jeanne-Rose, Valérie, et al. (2017) « Chapitre VIII. Les charbons actifs pour le traitement des eaux usées ». *Eaux industrielles contaminées*, édité par Nadia Morin-Crini et Grégorio Crini, Presses universitaires de Franche-Comté,, <https://doi.org/10.4000/books.pufc.11077>.
- Janshekar, H., & Fiechter, A. (1983). Lignin: Biosynthesis, Application, and Biodegradation. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 119–178. <https://doi.org/10.1007/BFb0009107>
- Jaouadi, M. (2020). Characterization of activated carbon , wood sawdust and their application for boron adsorption from water. *International Wood Products Journal*, 0(0), 1–12. <https://doi.org/10.1080/20426445.2020.1785605>
- Jasiukaityt, E., Kunaver, M., & Crestini, C. (2010). Lignin behaviour during wood liquefaction - Characterization by quantitative 31P, 13C NMR and size-exclusion chromatography.

- Catalysis Today*, 156(1–2), 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.001>
- Jasiukaityte-Grojzdek, E., Kunaver, M., & Crestini, C. (2012). Lignin structural changes during liquefaction in acidified ethylene glycol. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 32(4), 342–360. <https://doi.org/10.1080/02773813.2012.698690>
- Javed, F., Ahmad, S. W., Ikhtlaq, A., Rehman, A., & Saleem, F. (2021). Elimination of basic blue 9 by electrocoagulation coupled with pelletized natural dead leaves (*Sapindus mukorossi*) biosorption. *International Journal of Phytoremediation*, 23(5), 462–473. <https://doi.org/10.1080/15226514.2020.1825328>
- Jeppu, G. P., & Clement, T. P. (2012). A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129–130, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.12.001>
- Jiang, G., Nowakowski, D. J., & Bridgwater, A. V. (2010). Effect of the temperature on the composition of lignin pyrolysis products. *Energy and Fuels*, 24(8), 4470–4475. <https://doi.org/10.1021/ef100363c>
- Jiang, W., Kumar, A., & Adamopoulos, S. (2018). Liquefaction of lignocellulosic materials and its applications in wood adhesives — A review. *Industrial Crops & Products*, 124(March), 325–342. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.053>
- Jiménez, L., Rodríguez, A., Pérez, A., Moral, A., & Serrano, L. (2008). Alternative raw materials and pulping process using clean technologies. *Industrial Crops and Products*, 28, 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.12.005>
- Jin, Y., Ruan, X., Cheng, X., & Lü, Q. (2011). Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol. *Bioresource Technology*, 102(3), 3581–3583. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.050>
- Jin, Y., Zeng, C., Lü, Q. F., & Yu, Y. (2019). Efficient adsorption of methylene blue and lead ions in aqueous solutions by 5-sulfosalicylic acid modified lignin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 123, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.213>
- Jun'ichi Hayashi , Atsuo Kazehaya , Katsuhiko Muroyama, A. P. W. a, & A. (2006). Preparation of activated carbon from polycarbonate by chemical activation. *CHISA 2006 - 17th International Congress of Chemical and Process Engineering*, 38, 1873–1878.
- Kendall Pye, E., & Lora, J. H. (1991). The Alcell process: A proven alternative to kraft pulping. *E. Tappi J*, 74(March), 113–117.
- Khormaei, M., Nasernejad, B., Edrisi, M., & Eslamzadeh, T. (2007). Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 269–274. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.074>
- Kriaa, A., Hamdi, N., & Srasra, E. (2011). Adsorption studies of methylene blue dye on Tunisian activated lignin. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85(2), 279–287. <https://doi.org/10.1134/S0036024411020191>
- Kurnia, M., Suprpto, S., & Lailun, Y. (2024). Bio-adsorbent for Remazol Brilliant Blue R (RBBR) dye. *South African Journal of Chemical Engineering*, 47(October 2023), 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.11.002>

- Kurniasih, M., Hidayat, N., Roto, R., & Mudasir, M. (2025). Case Studies in Chemical and Environmental Engineering Modification of coal fly ash for high capacity adsorption of methylene blue. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 11(October 2024), 101101. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2025.101101>
- Lagergren, S. K. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1–39.
- Laine, J., Calafat, A., & Labady, M. (1989). Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell. *Carbon*, 27(2), 191–195. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90123-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90123-1)
- Lan, X., Jiang, X., Song, Y., Jing, X., & Xing, X. (2019). Self-dual Leonard pairs Let coke-based and properties of blue activated carbon. *Green Process Synth*, 8, 837–845. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/gps-2019-0054>
- Langmuir, I. (1917). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part II.- Liquids. *Journal of the Franklin Institute*, 184(5), 721. [https://doi.org/10.1016/s0016-0032\(17\)90088-2](https://doi.org/10.1016/s0016-0032(17)90088-2)
- Lashaki, M. J., Fayaz, M., Wang, H. H., Hashisho, Z., Philips, J. H., Anderson, J. E., & Nichols, M. (2012). Effect of Adsorption and Regeneration Temperature on Irreversible Adsorption of Organic Vapors on Beaded Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol*, 46, 4083–4090. <https://doi.org/10.1021/es3000195> |
- Lee, W.-J., Kuo, E.-S., Chao, C.-Y., & Kao, Y.-P. (2015). *Properties of polyurethane (PUR) films prepared from liquefied wood (LW) and ethylene glycol (EG)*. 69(5), 547–554. <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0142>
- Lei, Y. (2015). Synthetic Strategies in Molecular Imprinting. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 123(July 2015), 127–141. <https://doi.org/10.1007/10>
- Li, J., Li, H., Yuan, Z., Fang, J., Chang, L., Zhang, H., & Li, C. (2019). International Journal of Biological Macromolecules Role of sulfonation in lignin-based material for adsorption removal of cationic dyes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 1171–1181. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.024>
- Li, P., Wei, Y., & Wu, C. (2022). supercapacitor electrode materials. *RSC Adv*, 12, 19485–19494. <https://doi.org/10.1039/d2ra02200a>
- Li, X. (2004). Physical, chemical, and mechanical properties of bamboo and its utilization potential for fiberboard manufacturing. *Agriculture and Mechanical College, Master of*, 76.
- Li, Y., Wu, M., Wang, B., Wu, Y., Ma, M., & Zhang, X. (2016). *Synthesis of magnetic lignin-based hollow microspheres : a highly adsorptive and reusable adsorbent derived from renewable resources*. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01244>
- Li, Z., Gao, L., Pi, K., Wan, D., & Xiang, S. (2012). *Preparation of activated carbon from tea seed shell by zinc chloride activation*. 553, 1099–1102. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.550-553.1099>
- Li, Z., Ge, Y., & Wan, L. (2014). Fabrication of a green porous lignin-based sphere for the removal of lead ions from aqueous media. *Elsevier B.V.*

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.033>

- Liang, F., Song, Y., Huang, C., Zhang, J., & Chen, B. (2013). Journal of Environmental Chemical Engineering Adsorption of hexavalent chromium on a lignin-based resin : Equilibrium , thermodynamics , and kinetics. *Biochemical Pharmacology*, 1(4), 1301–1308. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.025>
- Liang, H., Zhao, X., Li, N., Zhang, H., Geng, Z., & She, D. (2024). Corrigendum to “ Three-dimensional lignin-based polyporous carbon @ polypyrrole for efficient removal of reactive blue 19 : A synergistic effect of the N and O groups ” [Int . J . Biol . Macromol . 239 (2023) 124220]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 270, 132490. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132490>
- Liou, T. H. (2010). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 129–142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.016>
- Lippens, B. C. (1965). *Studies on Pore Systems in Catalysts*. 323, 319–323.
- Liu, Q., Luo, L., & Zheng, L. (2018). Lignins : Biosynthesis and Biological Functions in Plants. *Int. J. Mol. Sci*, 19, 335. <https://doi.org/10.3390/ijms19020335>
- Liu, Q., Zheng, T., Wang, P., & Guo, L. (2010). *Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation*. 31, 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.10.011>
- Lobato-Peralta, D.-R., Duque-brito, E., Villafan-vidales, I. H., Longoria, A., Sebastian, P. ., Cuentas-Gallegos, A. K., Arancibia-bulnes, C. A., & Okoye, P. U. (2021). A review on trends in lignin extraction and valorization of lignocellulosic biomass for energy applications. *Journal of Cleaner Production*, 293, 126123. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126123>
- Lonchay, W., Bagnato, G., & Sanna, A. (2022). Bioresource Technology Highly selective hydrolysis of lignin waste to benzene , toluene and xylene in presence of zirconia supported iron catalyst. *Bioresource Technology*, 361(June), 127727. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127727>
- Lora, J. H., & Glasser, W. G. (2002). Recent Industrial Applications of Lignin A Sustainable. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(April), 39–48.
- Lu, P., Lin, H., Yu, W., & Chern, J. (2011). Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(2), 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.001>
- Lu Yu, David J. Keffer, Chien-Te Hsieh, Jakob R. Scroggins, Hao Chen, Sheng Dai, and David P. Harper. Lignin-Derived Magnetic Activated Carbons for Effective Methylene Blue Removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61, 11840–11850. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c02311>
- Lua, A. C., Yang, T., & Guo, J. (2004). *Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells*. 72, 279–287.

<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.08.001>

- Ludvík, J., & Zuman, P. (2000). Adsorption of 1,2,4-triazine pesticides metamitron and metribuzin on lignin. *Microchemical Journal*, 64, 15–20. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(99\)00015-6](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(99)00015-6)
- Lunne, T., Knudsen, S., Blaker, Vestgården, T., Powell, J. J. M., Wallace, C. F., Krogh, L., Thomsen, N. V., Yetginer, G., & Ghanekar, R. K. (2019). Methods used to determine maximum and minimum dry unit weights of sand: Is there a need for a new standard? *Canadian Geotechnical Journal*, 56(4), 536–553. <https://doi.org/10.1139/cgj-2017-0738>
- Ma, C., Kim, T. H., Liu, K., Ma, M. G., Choi, S. E., & Si, C. (2021). Multifunctional Lignin-Based Composite Materials for Emerging Applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9(July), 1–12. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.708976>
- Maazouzi, A., Aguedal, H., Driouch, A., Merouani, D. R., Singh, K., Goel, G., & El, A. (2023). Performance study of paracetamol sequestration from hospital wastewater by thermochemical activated sandstone clay: understanding of the removal mechanism. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1–23. <https://doi.org/10.1080/03067319.2023.2243833>
- Mashkoo, F., & Nasar, A. (2020). Magnetized Tectona grandis sawdust as a novel adsorbent : preparation , characterization , and utilization for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Cellulose*, 8. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02918-8>
- Mehmet, Ş., Orhan, R., & Erdem, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. 125, 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.002>
- Mellouk, H. (2009). *Extraction des volatils à partir du bois par détente instantanée contrôlée : valorisation industrielle des extraits et des résidus solides.*
- Meng, X., Scheidemantle, B., Li, M., Wang, Y. Y., Zhao, X., Toro-González, M., Singh, P., Pu, Y., Wyman, C. E., Ozcan, S., Cai, C. M., & Ragauskas, A. J. (2020). Synthesis, Characterization, and Utilization of a Lignin-Based Adsorbent for Effective Removal of Azo Dye from Aqueous Solution. *ACS Omega*, 5(6), 2865–2877. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03717>
- Method, S. T. (2000). *iTeh Standards iTeh Standards Document Preview. 08(Reapproved 1989)*, 3–4. <https://doi.org/10.1520/C1709-18>.
- Michelsen, D. L., Gideon, J. A., Griffith, G. P., Pace, J. E., & Kutat, H. L. (1975). Removal of Soluble Mercury from Waste Water By Complexing Techniques. In *Bulletin 74*. Université de l'Illinois à Urbana-Champaign.
- Milan, M., Milovan, P., Aleksandar, B., & Zarubica Aleksandra, R. M. (2011). Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *Desalination*, 276, 53–59. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.013>
- Moghaddam, L., Zhang, Z., Wellard, R. M., Bartley, J. P., Hara, I. M. O., & Doherty, W. O. S. (2014). ScienceDirect Characterisation of lignins isolated from sugarcane bagasse pretreated with acidified ethylene glycol and ionic liquids. *Biomass and Bioenergy*, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.07.030>

- Mogni, A. (2015). *Fractionnement des complexes lignines-polysaccharides issus de différentes biomasses lignocellulosiques par extrusion Bi-vis et separation chromatographique*. University de Toulouse.
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Single , binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin — a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297, 489–504. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.023>
- Molina-Sabio, M., & Rodriguez-Reinoso, F. (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 241, 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.007>
- Moulefera, I., García-Mateos, F. J., Benyoucef, A., Rosas, J. M., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2020). Effect of Co-solution of Carbon Precursor and Activating Agent on the Textural Properties of Highly Porous Activated Carbon Obtained by Chemical Activation of Lignin With H₃PO₄. *Frontiers in Materials*, 7(May), 1–14. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00153>
- Muddasar, M., Beaucamp, A., Culebras, M., & Collins, M. N. (2024). Materials Today Sustainability High performance all lignin derived supercapacitors for energy storage applications. *Materials Today Sustainability*, 26(March), 100767. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100767>
- Mussatto, S. I., Fernandes, M., Rocha, G. J. M., Órfão, J. J. M., Teixeira, J. A., & Roberto, I. C. (2010). Production, characterization and application of activated carbon from Brewer's spent grain lignin. *Bioresource Technology*, 101(7), 2450–2457. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.025>
- Nair, V., Panigrahy, A., & Vinu, R. (2014). Development of novel chitosan – lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater Development of novel chitosan – lignin composites for adsorption of dyes and metal ions from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 254, 491–502. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.045>
- Namasivayam, C., & Sangeetha, D. (2006). *Removal of molybdate from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon*. 97, 1194–1200. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.008>
- Nasrullah, A., Bhat, A. H., & Isa, M. H. (2016). Lignin : A Sustainable Biosorbent for Heavy Metal Adsorption from Wastewater , A Review. *4th International Conference on Fundamental and Applied Sciences (ICFAS2016)*, 040001. <https://doi.org/10.1063/1.4968080>
- Ngakou, C. S., Anagho, G. S., & Ngomo, H. M. (2019). Non-linear Regression Analysis for the Adsorption Kinetics and Equilibrium Isotherm of Phenacetin onto Activated Carbons. *Current Journal of Applied Science and Technology*, August, 1–18. <https://doi.org/10.9734/cjast/2019/v36i430246>
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I. M., Singh, D., & Marchant, R. (2000). Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresource Technology*, 72, 219–226. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00123-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00123-6)

- Nitsos, C., Rova, U., & Christakopoulos, P. (2018). Organosolv fractionation of softwood biomass for biofuel and biorefinery applications. *Energies*, *11*, 50. <https://doi.org/10.3390/en11010050>
- NOUI, K. B. É. (2013). *Des Polluants organiques et inorganiques par des argiles locales: Application dans l'imperméabilité des C.E.T.*
- Obasa, V. D., Olanrewaju, O. A., Gbenedor, O. P., Ochulor, E. F., Odili, C. C., Abiodun, Y. O., & Adeosun, S. O. (2022). A Review on Lignin-Based Carbon Fibres for Carbon Footprint Reduction. *Atmosphere*, *13*, 1605. <https://doi.org/10.3390/atmos13101605>
- Olusakin, P., Oladiran, T., Oyinkansola, E., & Joel, O. (2022). Results in Engineering Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*, *16*(August), 100678. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>
- Órfão, J. J. M., Silva, A. I. M., Pereira, J. C. V., Barata, S. A., Fonseca, I. M., Faria, P. C. C., & Pereira, M. F. R. (2006). Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, *296*(2), 480–489. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.063>
- Ouyang, X., Ke, L., Qiu, X., Guo, Y., Pang, Y., Ouyang, X., Ke, L., Qiu, X., Guo, Y., & Pang, Y. (2010). Sulfonation of Alkali Lignin and Its Potential Use in Dispersant for Cement. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *30*(1), 1–6. <https://doi.org/10.1080/01932690802473560>
- Parimelazhagan, V., Yashwath, P., Pushparajan, D. A., & Carpenter, J. (2022). Rapid Removal of Toxic Remazol Brilliant Blue-R Dye from Aqueous Solutions Using Juglans nigra Shell Biomass Activated Carbon as Potential Adsorbent : Optimization , Isotherm , Kinetic , and Thermodynamic Investigation. *Int. J. Mol. Sci.*, *23*, 12484. <https://doi.org/Parimelazhagan>
- Paul, S., Bhardwaj, S. K., Kaur, R., & Bhaumik, J. (2020). Lignin - Derived Hybrid Materials as Promising Adsorbents for the Separation of Pollutants [Chapter]. *Multidisciplinary Advances in Efficient Separation Processes, Part 8 - Lignin-Derived Hybrid Materials as Promising Adsorbents for the Separation of Pollutants*. <https://doi.org/10.1021/bk-2020-1348.ch008>
- Pereira, M., Beck, P. H., Müller, D. G., Moreira, J. B., Silva, S., Maria, A., & Durigon, M. (2017). Extraction of Organosolv Lignin from Rice Husk under Reflux Conditions. *Biological and Chemical Research*, *March 2018*, 87–98.
- Perezdrienko, I. V., Molodozhnyuk, T. B., Shermatov, B. E., & Yunusov, M. P. (2001). Effect of Carbonization Temperature and Activation on Structural Formation of Active Lignin Carbons. *Russian Journal of Applied Chemistry*, *74*(10), 1650–1652. <https://doi.org/https://doi.org/10.1023/A:1014844900142>
- Permata, D. A., Kasim, A., & Asben, A. (2021). Delignification of Lignocellulosic Biomass. *World Journal of Advanced Research and Reviews*, *12*(02), 462–469. <https://doi.org/10.30574/wjarr.2021.12.2.0618>
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2008). *Activated carbon from jackfruit peel waste by H 3 PO 4 chemical activation : Pore structure and surface chemistry*

- characterization*. 140, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032>
- Puziy, A. M., Poddubnaya, O. I., Martínez-Alonso, A., Suárez-García, F., & Tascón, J. M. D. (2002). Synthetic carbons activated with phosphoric - Acid I. Surface chemistry and ion binding properties. *Carbon*, 40(9), 1493–1505. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00317-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00317-7)
- Pye, E. K., & Lora, J. H. (1991). Solvent Pulplnam The Alcell ”” process A proven alternative to kraft pulping. *Tappi Journal, March*, 113–117.
- Quesada-Medina, J., López-Cremades, F. J., & Olivares-Carrillo, P. (2010). Organosolv extraction of lignin from hydrolyzed almond shells and application of the δ -value theory. *Bioresource Technology*, 101(21), 8252–8260. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.011>
- Redlich, & Peterson. (1958). hydrochloric acid was then filtered through the fritted glass. Following this a 9.3. *Notes*, 63(1955), 1958.
- Reichenberg. (1953). *Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange*. 2838(6).
- Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., & Rodríguez, J. J. (1993). Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin. *Carbon*, 31(1), 87–95. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90160-C](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90160-C)
- Rosas, J. M., Bedia, J., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2008). Preparation of hemp-derived activated carbon monoliths. Adsorption of water vapor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(4), 1288–1296. <https://doi.org/10.1021/ie070924w>
- S, N. J., & Schwarz, J. A. (1989). Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 130(1). [https://doi.org/doi:10.1016/0021-9797\(89\)90086-6](https://doi.org/doi:10.1016/0021-9797(89)90086-6)
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5), 787–799. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>
- Sadeghifar, H., Venditti, R., Jur, J., Gorga, R. E., Pawlak, J. J., Science, P., Branch, S., & Box, P. O. (2017). Cellulose-Lignin Biodegradable and Flexible UV Protection Film. *ACS Sustainable Chem. Eng*, 5, 625–631. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02003>
- Sánchez, R., Rodríguez, A., Requejo, A., Garcia, A., & Jiménez, L. (2010). Chemical and thermogravimetric analysis and soda and organosolv pulping of *Hesperaloe funifera*. *Cellulose Chemistry and Technology*, 44(9), 327–334.
- Samuel H. S, Okino I.A, Okibe G, Etim E.E. (2024). Sustainable Wastewater Treatment: Recent Progress in the use of Bio-Waste-Derived Adsorbents for Organic Dye Removal. *Asian Journal of Environmental Research* 173 Vol. 1 (3), Page: 137-151 <https://doi.org/10.69930/ajer.v1i3>
- Sathishkumar, P., Arulkumar, M., & Palvannan, T. (2012). Utilization of agro-industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR). *Journal of Cleaner Production*, 22(1), 67–75.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.09.017>

- Schmetz, Q., Maniet, G., Jacquet, N., & Teramura, H. (2016). Comprehension of an organosolv process for lignin extraction on *Festuca arundinacea* and monitoring of the cellulose degradation. *Industrial Crops & Products*, 94(December), 308–317. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.003>
- Schorr, D. (2014). *Caractérisation et modification des lignines industrielles*. University Laval.
- Schutyser, W., Renders, T., Bosch, S. Van Den, Koelewijn, S., Beckham, G. T., & Sels, B. F. (2018). Chem Soc Rev Chemicals from lignin : an interplay of lignocellulose. *Chemical Society Reviews*. <https://doi.org/10.1039/C7CS00566K>
- Sellaoui, L., Dhaouadi, F., Bedia, J., Rtimi, S., & Bolver, C. (2023). Adsorption of emerging pollutants on lignin-based activated carbon: Analysis of adsorption mechanism via characterization , kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 452(September 2022), 139399. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139399>
- Shah, I. K., Pre, P., Alappat, B. J., Shah, I. K., Pre, P., Alappat, B. J., & Regeneration, S. (2023). *Steam Regeneration of Adsorbents : An Experimental and Technical Review To cite this version : HAL Id : hal-02427441 Steam Regeneration of Adsorbents : An Experimental and Technical Review*. <https://doi.org/10.7598/cst2013.545>
- Sheng, H., Wang, S., Tao, H., Xiaoben, Z., Zhang, B., Song, H., & Huang, Y. (2025). Hydrothermal pretreatment of lignin-derived activated carbon for enhanced competitive adsorption of benzene and NO: Mechanistic insights from DFT simulations. *Journal of Molecular Structure*, 1333, 141770. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.141770>
- Singh, S. K., Ostendorf, K., Euring, M., & Zhang, K. (2022). lignin-derived universal adhesive. *Green Chem*, 24, 2624–2635. <https://doi.org/10.1039/d2gc00014h>
- Sinha, P., Datar, A., Jeong, C., Deng, X., Chung, Y. G., & Lin, L. C. (2019). Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method: Limitations and Improvements [Research-article]. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(33), 20195–20209. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02116>
- Sips, R. (1948). On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, 16(5), 490–495. <https://doi.org/10.1063/1.1746922>
- Stavropoulos, G. G., & Zabaniotou, A. A. (2005). Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, 82, 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.03.009>
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review. *Bioresource Technology*, 83, 1–11. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7)
- Supanchaiyamat, N., Jetsrisuparb, K., Knijnenburg, J. T. N., Tsang, D. C. W., & Hunt, A. J. (2018). Lignin materials for adsorption: current trend, perspectives and opportunities. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.139>
- Takahashi, S., Hattori, M., Morimoto, M., Uraki, Y., & Yamada, T. (2014). Performance of softwood soda-anthraquinone lignin aswater-reducing chemical admixture in concrete.

- Journal of Wood Chemistry and Technology*, 34(1), 31–38.
<https://doi.org/10.1080/02773813.2013.820322>
- Takahashi, S., Nge, T. T., Resource, E. T., Ohashi, Y., & Yamada, T. (2020). Flocculation properties of polyethylene glycol-modified lignin. *Separation and Purification Technology*, 117524. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117524>
- Taleb, F., Ammar, M., Mosbah, M., & Salem, R. (2020). Chemical modification of lignin derived from spent coffee grounds for methylene blue adsorption. *Scientific Reports*, 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68047-6>
- Tan, Y., Wang, X., Xiong, F., Ding, J., Qing, Y., & Wu, Y. (2021). Industrial Crops & Products Preparation of lignin-based porous carbon as an efficient absorbent for the removal of methylene blue. *Industrial Crops & Products*, 171(August), 113980. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113980>
- Tappi. (2011). Lignin in Wood and Pulp. *T222 Om-02*, 1–7.
- Tchakala, I., Bawa, L. M., & Nambo, K. S. D. P. (2012). Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H 3 PO 4) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 6(February), 461–478.
- Tejado, A., Peña, C., Labidi, J., Echeverria, J. M., & Mondragon, I. (2007). Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology*, 98(8), 1655–1663. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.042>
- Thiebaud, S. (1995). Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux. In *thèse de doctorat*. Institut national polytechnique de Toulouse.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tian, D., Chandra, R. P., Lee, J. S., Lu, C., & Saddler, J. N. (2017). Biotechnology for Biofuels A comparison of various lignin - extraction methods to enhance the accessibility and ease of enzymatic hydrolysis of the cellulosic component of steam - pretreated poplar. *Biotechnology for Biofuels*, 1–10. <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0846-5>
- TihamerTibor, S., & Grande, C. A. (2022). Industrial production of activated carbon using circular bioeconomy principles: Case study from a Romanian company. *Cleaner Engineering and Technology*, 7(February), 100443. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2022.100443>
- Tomani, P. (2015). The lignoboost process. *Cellulose Chemistry and Technology*, 44(1–3), 53–58.
- Tribot, A. (2020). *prétraitement de biomasse forestière : élaboration et caractérisation d ' agrocomposites* [Clermont Auvergne]. <https://theses.hal.science/tel-03048262v2>
- Ustinov, E. A., Do, D. D., & Fenelonov, V. B. (2006). Pore size distribution analysis of activated carbons: Application of density functional theory using nongraphitized carbon black as a reference system. *Carbon*, 44(4), 653–663.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.09.023>

- Wang, G., Liu, Q., Chang, M., Jang, J., Sui, W., & Si, C. (2019). Industrial Crops & Products Novel Fe₃O₄ @ lignosulfonate / phenolic core-shell microspheres for highly efficient removal of cationic dyes from aqueous solution. *Industrial Crops & Products*, 127(29), 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.10.056>
- Wang, K., Xu, F., & Sun, R. (2010). Molecular Characteristics of Kraft-AQ Pulping Lignin Fractionated by Sequential Organic Solvent Extraction. *Int. J. Mol. Sci*, 11, 2988–3001. <https://doi.org/10.3390/ijms11082988>
- Wang, L., Wu, J., Ma, H., Han, G., Yang, D., Chen, Y., & Zhou, J. (2021). H₃PO₄-Assisted Synthesis of Apricot Shell Lignin-Based Activated Carbon for Capacitors : Understanding the Pore Structure / Electrochemical Performance Relationship. *Energy Fuels*, 35, 8303–8312. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00169>
- Wang, S., Bai, J., Tendo, M., Wang, Q., Xiang, H., Tang, J., & Zhu, M. (2021). Lignin-based carbon fibers : Formation , modification and potential applications. *Green Energy and Environment*, xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.04.006>
- Wang, S., Bai, J., Tendo, M., Wang, Q., Xiang, H., Tang, J., & Zhu, M. (2022). ScienceDirect Lignin-based carbon fibers : Formation , modification and potential applications. *Green Energy and Environment*, 7(4), 578–605. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.04.006>
- Wang, S., Dai, G., Dai, H., & Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism : A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33–86. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>
- Weber, W. ., & Morris, J. C. (1963). *Kinetics of adsorption carbon from solutions*. 89, 31–60.
- Wen, J., Sun, S., Xue, B., & Sun, R. (2013). Quantitative Structures and Thermal Properties of Birch Lignins after Ionic Liquid Pretreatment. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 635–645. <https://doi.org/10.1021/jf30519391>
- Xiaojun, M., & Guangjie, A. Z. (2010). *Preparation of carbon fibers from liquefied wood*. 44, 3–11. <https://doi.org/10.1007/s00226-009-0264-3>
- Xu, Q., Bai, Y., Zhao, X., Ren, M., Wang, S., & Kong, F. (2021). Synthesis and characterization of an amphiphilic lignin-based cationic surfactant. *Industrial Crops & Products*, 164(February), 113376. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113376>
- Xu, W., Liu, J., Liu, Y., Chen, C., Wang, A., & Sun, H. (2021). Effect of Activation Temperature on Properties of H₃PO₄-Activated Carbon. *BioResources*, 16(2), 4007–4020. <https://doi.org/10.15376/biores.16.2.4007-4020>
- Yang, T., & Lua, A. C. (2003). Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation. *Journal Of Colloid and Interface Science*, 267, 408–417. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00689-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00689-1)
- Yang, Z., Gleisner, R., Mann, D. H., Xu, J., Jiang, J., & Zhu, J. Y. (2020). Lignin based activated carbon using h₃po₄ activation. *Polymers*, 12(12), 1–16. <https://doi.org/10.3390/polym12122829>
- Yao, Q., Xie, J., Liu, J., & Kang, H. (2014). Adsorption of lead ions using a modified lignin

- hydrogel. *J Polym Res*, 21, 465. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0465-9>
- Yenisoy-Karakaş, S., Aygün, A., Güneş, M., & Tahtasakal, E. (2004). Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. *Carbon*, 42(3), 477–484. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.11.019>
- Yin, H., Liu, L., Wang, X., Wang, T., Zhou, Y., Liu, B., Shan, Y., Wang, L., & Lü, X. (2018). A novel flocculant prepared by lignin nanoparticles-gelatin complex from switchgrass for the capture of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Colloids and Surfaces A*, 545(December 2017), 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.02.033>
- Yousuf, A., Pirozzi, D., & Sannino, F. (2020). Fundamentals of lignocellulosic biomass. In *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*. INC. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815936-1.00001-0>
- Yu, L., Seabright, K., Bajaj, I., Keffer, D. J., Alonso, D. M., Hsieh, C., Li, M., Chen, H., Dai, S., & Gandomi, Y. A. (2022). *Performance and Economic Analysis of Organosolv Softwood and Herbaceous Lignins to Activated Carbons as Electrode Materials in Supercapacitors*. 10(March), 1–15. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.849949>
- Yun, H., Hwang, S.-W., Jung, M., Choi, I.-G., Yeo, H., & Kwak, H. W. (2024). Microwave-assisted utilization of kraft lignin-derived activated carbon for efficient dye removal. *Biomass and Bioenergy*, 186, 107279. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107279>
- Yun, H., Hwang, S.-W., Jung, M., Choi, I.-G., Yeo, H., & Kwak, H. W. (2025). Microwave-assisted utilization of kraft lignin-derived activated carbon for efficient dye removal. *Separation and Purification Technology*, 361(December 2024), 131380. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.131380>
- Zeng, L., Lou, X., Zhang, J., Wu, C., Liu, J., & Jia, C. (2019). Carbonaceous mudstone and lignin-derived activated carbon and its application for supercapacitor electrode (a) (b) 50 µm 20 µm 50 µm 20 µm. *Surface & Coatings Technology*, 357(August 2018), 580–586. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.10.041>
- Zhang, D., Mo, X., Xiang, J., & Zhou, N. (2016). Molecular identification of original plants of *fritillariae cirrhosae bulbus*, a traditional chinese medicine (TCM) using plant DNA barcoding. *African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines*, 13(6), 74–82. <https://doi.org/10.21010/ajtcam.v13i6.12>
- Zhang, H., Yan, Y., Yang, L., & Engineering, C. (2008). Preparation of Activated Carbons from Sawdust by Chemical Activation. *Adsorption Science & Technology Vol.*, 26(7), 533–543. <https://doi.org/https://doi.org/10.1260/0263-6174.26.7.533>
- Zhang, S., Wang, Z., Zhang, Y., Pan, H., & Tao, L. (2016). Adsorption of methylene blue on organosolv lignin from rice straw. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 3–11. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.001>
- Zhang, W., Ma, Y., Wang, C., Li, S., Zhang, M., & Chu, F. (2013). Preparation and properties of lignin – phenol – formaldehyde resins based on different biorefinery residues of agricultural biomass. *Industrial Crops & Products*, 43, 326–333. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.07.037>
- Zhao Zhang, V. T. and E. G. (2021). Lignin Nanoparticles and Their Nanocomposites.

Nanomaterials, 11, 1336. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/nano11051336>

Zou, Y., & Han, B. (2001). High-Surface-Area Activated Carbon from Chinese Coal. *Energy & Fuels* 2001, 15, 1383–1386. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ef0002851>

Zuman, P., Ainso, S., Paden, C., & Pethica, B. A. (1988). Soption on lignin, Wood and celluloses. I.Bile salts. *Colloids and Surfaces*, 33, 121–132.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

L'objectif de cette étude expérimentale est d'évaluer le potentiel de la lignine en tant que précurseur pour la production de charbon actif. La lignine, un polymère aromatique complexe et abondant dans la biomasse lignocellulosique, est souvent considérée comme un déchet dans les procédés de délignification tels que le procédé Kraft ou le traitement par sulfite, utilisés dans l'industrie papetière pour extraire la cellulose. Cependant, sa structure riche en carbone et en groupements fonctionnels en fait une matière première prometteuse pour la production de charbons actifs. La valorisation de la lignine permet non seulement de réduire l'impact environnemental de son élimination, mais aussi de produire des adsorbants performants à haute valeur ajoutée.

La sciure de bois a été choisie comme biomasse lignocellulosique abondante, bon marché et largement disponible comme sous-produit des industries du bois et de la menuiserie. Riche en Cellulose (44,98 %), hémicellulose (28,06%) et en lignine (23,94%), elle constitue une matière première renouvelable idéale pour la production de biocarburants, de charbons actifs, ou de matériaux biosourcés.

La lignine a été extraite de la sciure de bois par un procédé de conversion thermochimique, un procédé plus respectueux de l'environnement, en présence de l'éthylène glycol (EG) comme agent de liquéfaction. La lignine-EG obtenue est une lignine de grande pureté (90,31 %).

L'activation chimique de ce précurseur par l'acide phosphorique (H_3PO_4) a permis de produire des charbons actifs (LEGHs) aux caractéristiques de surface variées. Le développement de ces charbons a été influencé par plusieurs paramètres, notamment le rapport d'imprégnation, le temps d'imprégnation, la température de carbonisation et le temps de maintien.

De nombreuses caractérisations ont été réalisées afin d'évaluer en détail les propriétés physiques, morphologiques et chimiques des charbons actifs obtenus. La distribution de la taille des pores (PSD) a permis de déterminer la proportion de micropores, mésopores et macropores, essentielle pour évaluer la capacité d'adsorption du matériau. Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont fourni des images de la surface des charbons, révélant leur

texture, leur structure poreuse. L'analyse par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDX) a permis d'identifier les éléments chimiques présents à la surface, tandis que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a mis en évidence les groupes fonctionnels caractéristiques, jouant un rôle clé dans les interactions adsorbant/adsorbat. L'ensemble de ces techniques a contribué à une compréhension approfondie des caractéristiques des charbons actifs produits

L'acide phosphorique (H_3PO_4) agit comme agent déshydratant et catalyseur lors de la carbonisation de la lignine : il favorise l'élimination des groupes hydroxyles. Simultanément, il établit des liaisons phosphate avec les résidus organiques : des esters P–O–C se forment grâce à l'interaction entre les groupes phosphates et les sites hydroxylés de la lignine, tandis que des liaisons P=O, P–OOH et des enchaînements P–O–P apparaissent au sein de la matrice carbonée. Ces réseaux phosphate intermédiaires stabilisent la structure macromoléculaire pendant le chauffage, limitent la fusion ou la volatilisation prématurée, et favorisent le développement d'une porosité fine et d'une forte aromatisation du charbon obtenu. Ces résultats ont été confirmés par analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

La température d'activation influence fortement les propriétés texturales du charbon actif à base de lignine. À 300 °C, une surface spécifique notable est déjà observée, tandis qu'à 400 °C, elle atteint un maximum, traduisant un développement optimal de la porosité. Au-delà, notamment à 500 °C, la surface spécifique diminue en raison d'une combustion excessive du carbone, entraînant l'élargissement des pores et la dégradation des structures internes. Parallèlement, le volume total des pores est maximal à 400 °C, alors que le volume microporeux culmine à 350 °C, avant de décroître. Cela montre que les températures modérées favorisent la formation de micropores, tandis que des températures plus élevées favorisent le développement des mésopores. Ainsi, la température d'activation détermine non seulement l'ampleur de la surface spécifique, mais aussi la nature et la distribution des pores dans le matériau final.

Deux échantillons, LEGH350 et LEGH400, activés à l'acide phosphorique, ont présenté les meilleures performances dans des conditions optimales (rapport d'imprégnation de 1, carbonisation à 350 °C et 400 °C, temps d'imprégnation de 1 heure et maintien pendant 2 heures), avec des surfaces spécifiques de 1230 m²/g et 1323 m²/g, des volumes de pores de 0,5639 cm³/g et 0,6327 cm³/g, des surfaces microporeuses de 860 m²/g et 785,99 m²/g, et des volumes microporeux de 0,3477 cm³/g et 0,3169 cm³/g, respectivement.

Les performances d'adsorption ont été évaluées à l'aide de deux colorants synthétiques : le Basic Blue 9 (BB9) et le Rémozol Brillant R (RBBR). L'adsorption optimale du BB9 a été observée au pH naturel de la solution, tandis que celle du RBBR a été maximale à un pH acide de 2. Les conditions expérimentales fixées pour ces tests comprenaient une dose d'adsorbant de 1 g/L et un temps de contact de 24 heures. Les capacités d'adsorption maximales ont atteint 668 mg/g pour le BB9 sur LEGH350, et 283,94 mg/g sur LEGH400. Concernant le RBBR, les capacités d'adsorption étaient de 399,21 mg/g pour LEGH350 et 331,89 mg/g pour LEGH400. Ces valeurs illustrent une très bonne efficacité des matériaux développés, supérieure à celle des charbons actifs commerciaux.

L'analyse des isothermes a montré que les données expérimentales s'ajustaient parfaitement au modèle de Langmuir ($R^2 = 0,99$), indiquant une adsorption monomoléculaire sur des surfaces homogènes. En parallèle, l'étude cinétique a révélé que l'adsorption suit un modèle de pseudo-second ordre ($R^2 = 0,99$), suggérant que le mécanisme principal est de type chimisorption. La diffusion à travers le film liquide a été identifiée comme l'étape limitante du processus d'adsorption. Enfin, l'analyse thermodynamique a confirmé que le processus d'adsorption est spontané et endothermique. Ces résultats soulignent le fort potentiel des charbons activés LEGHs comme adsorbants durables, performants et économiquement viables pour le traitement des eaux usées industrielles contenant des colorants.

Dans la continuité de ce travail, plusieurs perspectives peuvent être envisagées. Il serait intéressant d'optimiser davantage les conditions de préparation du charbon actif à base de lignine, en variant les agents d'activation ou les températures de pyrolyse afin d'améliorer la surface spécifique et la distribution de porosité. De nouvelles études pourraient aussi élargir le champ d'application en testant l'adsorption d'autres polluants d'intérêt environnemental, tels que les pesticides, les métaux lourds ou les composés pharmaceutiques émergents. Par ailleurs, l'évaluation de la régénération sur un nombre plus élevé de cycles et avec des solvants plus respectueux de l'environnement permettrait de mieux cerner la durabilité du matériau et son potentiel industriel. L'analyse approfondie des mécanismes d'adsorption et de désorption par des techniques spectroscopiques (XPS, RMN solide) et de modélisation moléculaire pourrait aussi apporter des informations précieuses sur les interactions entre adsorbant et adsorbat. Enfin, la mise en place d'essais pilotes sur effluents réels, ainsi que la comparaison avec d'autres précurseurs biosourcés, constituerait une étape clé pour évaluer la faisabilité de l'utilisation de charbons actifs à base de lignine à une échelle industrielle.