



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Réf :

Présenté et soutenu par :

Boussaha Madjda

Le : lundi 27 juin 2022

Élimination de cuivre (II) par un charbon actif à partir des déchets cyprès

Jury :

Mr.	Guttaf Temem Elhachemi	MCA	Université de Biskra	Président
Mme.	Rehali Hanane	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Mme.	Bekiri Fedia	MRB	CRSTRA Biskra	Co-Rapporteur
Mme.	Djebabra Sihem	MCB	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021-2022

عَلَّمَ الْقُرْآنَ

Remerciement

Tout d'abord je remercie Dieu le tout puissant, de la bonne santé, la volonté et le courage qu'il m'a donné pour réaliser ce travail.

*Je voudrais exprimer ma grande gratitude et mon profond respect mon honneur à **M^{me} REHALI HANANE**, qui m'a guidé et encouragé dans ce travail, ainsi que sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience.*

*Je remerciement vivement tous les membres du jury "**Dr GUTTAJ TEMEM ELHACHEMI, M^{me} DJEBABRA SIHEM**" qui ont biens accepté de juger mon travail.*

*Sans oublier de remercier les personnels de Laboratoire Qualité Des Eaux (C.R.S.T.R.A) **M^{me} BEKIRI FEDIA** comme Co encadreur pour leur accueil et leur aide.*

Je remercie également toutes les personnes qui ont participé de près à la réalisation de ce travail.

Enfin, nous remercions tous les enseignants du Département de Chimie Industrielle.

Merci à tous.

DEDICACE

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A mon cher papa et ma chère maman

Pour leur amour et tous les soutiens qu'ils m'ont apportés, ils ont toujours été à mes côtés malgré les situations difficiles que nous traversons, qu'ils soient bénis à jamais.

A mes chers frères et ma chère sœur

Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral, pour leur indulgence en notre faveur qu'ils touchent ici l'affection la plus intime qu'on ressent à leur égard.

A mon cher oncle Youssef

Qu'Allah tout puissant vous donne longue vie, beaucoup de santé et vous protège du mal.

*A la mémoire de **ma grand-mère**, paix à son âme. On ne t'oubliera jamais chère Mani.*

*A toute **ma famille** sans exception.*

A mes amis et collègues

Pour leur compagnie et bons moments passés ensemble.

Et tous ceux qui nous sont chers...

Merci d'être toujours là pour nous.

Que Dieu vous garde.

Sommaire

Remerciements	I
Dédicace	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV
Introduction générale	1
Chapitre I : Rappel bibliographique sur l'adsorption.	
I.1.L'adsorption.	3
I.2.Définition.	3
I.3.Différents types d'adsorption.	4
I.3.1.L'adsorption physique (physisorption).	4
I.3.2.L'adsorption chimique (chimisorption).	4
I.4.Mécanisme d'adsorption.	5
I.5.Les Facteurs influençant l'adsorption.	6
I.5.1.Facteurs liés à l'adsorbant.	6
I.5.2.Facteurs liés à l'adsorbat.	6
I.5.3.Facteurs liés aux conditions opératoires.	6
I.6.Isotherme d'adsorption.	7
I.6.1.Classification des isothermes d'adsorption.	7
I.6.2.Modélisation des isothermes d'adsorption.	9
I.7.Cinétique d'adsorption.	11
I.8.Les modèles cinétiques d'adsorption.	12
I.9.Les adsorbants.	13

I.10. Les grands types d'adsorbants « physiques ».	14
I.11. Les applications de l'adsorption.	15

Chapitre II : Généralité sur le charbon actif et leurs applications.

II.1. Généralités sur le charbon actif.	16
II.2. Définition de charbon actif.	16
II.3. Structure du charbon actif.	16
II.4. Extraction du charbon actif.	17
II.5. Les différentes formes du charbon actif.	18
II.5.1. Le Charbon actif en poudre (CAP).	18
II.5.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre (CAP).	18
II.5.1.2. Avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre (CAP).	19
II.5.2. Charbon actif granulé (CAG).	19
II.5.2.1. Utilisation du charbon actif granulé (CAG).	20
II.5.2.2. Avantages et les inconvénients du charbon actif granulé (CAG).	21
II.5.3. Le charbon actif extrudé.	22
II.6. Les caractéristiques chimiques.	22
II.7. Qualité et performances.	22
II.7.1. Le taux d'humidité.	22
II.7.2. L'indice d'iode.	23
II.8. Fabrication de charbon actif.	23
II.8.1. La carbonisation (pyrolyse).	23
II.8.2. L'Activation.	23
II.9. Généralités sur le cyprès.	25

II.10.Définition des métaux lourds.	25
II.10.1.Cuivre.	26
II.10.2.Propriétés chimiques.	26
II.10.3.Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement.	27

Chapitre III : Synthèse d'un charbon actif à base de déchets cyprès.

III.1.Les produits et les équipements utilisés.	28
III.2.Méthode.	28
III.2.1.Préparation de charbon actif à partir des déchets de cyprès.	28
III.2.1.1.Purification et séchage.	28
III.2.1.2.Broyage.	29
III.2.1.3.Tamisage.	30
III.2.1.4.Activation chimique de charbon par un agent activant.	30
III.2.1.5.Carbonisation.	31
III.2.1.6.Lavage.	31
III.3.Etude des propriétés physiques et chimiques de charbon.	32
III.3.1.Taux d'humidité.	32
III.3.2.Taux d'activation.	32
III.3.3.Analyse de charbon naturel, brute et active.	33
III.4.Préparation d'une solution.	33
III.4.1.Préparation des solutions de sulfate du cuivre.	33
III.4.2.Spectroscopie UV-Visible.	34
III.4.3.Description des essais d'adsorption.	34

Chapitre IV : Résultats et discussion.

IV.1.Adsorption de cuivre (II) par un charbon actif (CADC).	36
IV.1.1.La courbe d'étalonnage.	36
IV.2.Les paramètres d'influence sur l'adsorption.	37
IV.2.1.Effet du temps de contact.	37
IV.2.2.Effet de la concentration initial du cuivre.	38
IV.2.3.Effet de la masse d'adsorbant.	39
IV.2.4.Effet de vitesse d'agitation.	39
IV.3.La cinétique d'adsorption de cuivre (II) par un charbon actif à base CADC.	40
IV.3.1.Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.	41
IV.3.2.Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.	42
IV.4.Modélisation des isothermes d'adsorption.	43
IV.4.1.Modèle de Langmuir.	43
IV.4.2.Modèle de Freundlich.	44
Conclusion générale.	47
Référence bibliographique.	
Résumé.	

Liste des figures

Figure I.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.	4
Figure I.2: Le mécanisme d'adsorption.	6
Figure I.3: Les différents types d'isothermes d'adsorption.	8
Figure I.4: Les étapes de l'adsorption.	11
Figure II.1: Structure cristalline: (a) graphite; (b) charbon actif.	17
Figure II.2: Charbon actif en poudre.	18
Figure II.3: Charbon actif granulé.	20
Figure II.4: Le charbon actif extrudé.	22
Figure II.5: Les étapes de fabrication du charbon actif.	24
Figure II.6: Le cyprès.	25
Figure III.1: Nettoyage et séchage des déchets cyprès.	29
Figure III.2: Broyage manuelle.	29
Figure III.3: Broyage électrique.	29
Figure III.4: Tamisages des déchets cyprès.	30
Figure III.5: Charbon brut en poudre.	30
Figure III.6: Activation et séchage le charbon actif à base de déchets cyprès (CADC).	31
Figure III.7: Charbon actif (CADC) carbonisés.	31
Figure III.8: Lavage de charbon actif.	32
Figure III.9: Préparation des solutions de sulfate du cuivre à différentes concentrations.	34
Figure III.10: Spectrophotomètre UV-Visible.	34
Figure III.11: Agitateur (Jar test).	35

Figure IV.1: La courbe d'étalonnage	36
Figure IV.2: Effet de temps de contact sur l'adsorption de cuivre (II) à base CADC.	37
Figure IV.3: Effet de concentration initiale sur l'adsorption de cuivre (II) à base CADC.	38
Figure IV.4: Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de cuivre (II) à base CADC.	39
Figure IV.5: Effet de vitesse d'agitation sur l'adsorption de cuivre à base CADC.	40
Figure IV.6: Application du modèle de pseudo-première ordre pour l'adsorption du cuivre (II) à base CADC.	41
Figure IV.7: Application du modèle de pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du cuivre (II) à base CADC.	42
Figure IV.8: Isotherme de Langmuir.	44
Figure IV.9: Isotherme de Freundlich.	45

Liste des tableaux

Tableau I.1: Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.	5
Tableau II.1: Les avantages et les inconvénients de CAP.	19
Tableau II.2: Les avantages et les inconvénients de CAG.	21
Tableau II.3: Propriétés chimiques du cuivre.	27
Tableau III.1: Détermination de taux d'humidité et de taux d'activation.	33
Tableau III.2: Détermination la caractérisation de solution.	33
Tableau IV.1: Résultats des modèles cinétiques d'adsorption du cuivre (II) sur CADC.	43
Tableau IV.2: Résultats des modèles Langmuir et Freundlich d'adsorption du cuivre (II) sur CADC.	45

Introduction générale

Introduction

La tâche actuelle du spécialiste en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des principes connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation, ont augmenté la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs; ce qui a donné naissance à de nouveaux problèmes (les virus, les métaux lourds et les micropolluants...); et a engendré autant de risques que le spécialiste doit résoudre techniquement et de façon économique.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine végétaux avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds. Parmi ces matériaux [1], les déchets cyprès ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption.

Des quantités importantes de déchets cyprès sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. De tels sous-produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets.

Elaborer des charbons à partir de déchets agricoles permet d'une part de les éliminer et d'autre part d'optimiser le rendement et les coûts de production des exploitations.

L'objectif de notre travail est de préparer un charbon actif à partir de déchets cyprès afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux usées et notamment pour l'élimination de cuivre en utilisant l'adsorption.

Notre travail comporte quatre chapitres :

*Le premier chapitre est consacré à la présentation de rappel bibliographique sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption, les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène.

*Le deuxième chapitre nous donne des généralités sur la pollution par les métaux lourds notamment; le cuivre, les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement, leurs impacts sur l'homme, ainsi que quelques procédés d'élimination de ces métaux est une étude généralité sur le charbon actif et les précurseurs les plus utilisés pour la fabrication de ce dernier en exposant quelques résultats des travaux effectués dans ce domaine.

*Dans le troisième chapitre on étudie les étapes de préparation de charbon brut et charbon actif à partir de déchets cyprès et étudie les différentes propriétés physiques et chimiques.

*Dans le quatrième chapitre, on fait une discussion des résultats obtenus, nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux; la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, la concentration du milieu et le temps de contact. Ainsi que les isothermes d'adsorption appliquent sont le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich et nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I :

Rappel bibliographique sur l'adsorption

I.1.L'adsorption :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface d'un solide, et une adsorption de gaz processus dans lequel les molécules de gaz s'adsorbent à la surface du solide. Le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc. BAIN qui désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption. [2]

La technique de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Cependant son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures, le traitement de l'air et des eaux pour l'élimination de polluants. [3]

I.2.Définition :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption c'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : (gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. [4]

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [5], comme montre la figure (I.1).

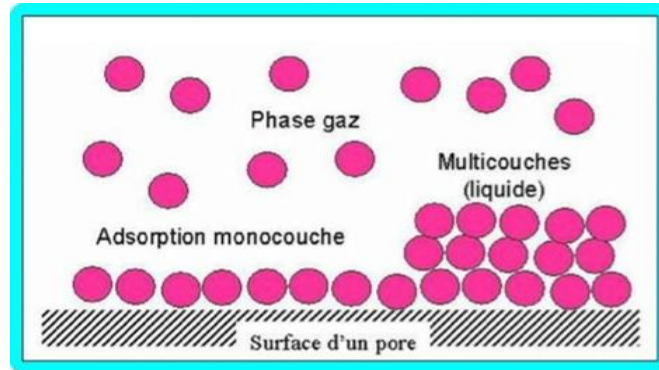


Figure I.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption. [5]

I.3. Différents types d'adsorption :

Il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

I.3.1. L'adsorption physique (physisorption) :

Physisorption ou adsorption de Van Der Waals résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux molécules. Elle met en jeu des interactions faibles, telles que les forces d'attraction de type Van Der Waals et les forces d'interaction électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules d'adsorbat. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et la surface adsorbant peut être recouverte d'une ou de plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 50 kJ/mole. [6]

I.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption) :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide. [7]

Le tableau (I.1) résume les principaux critères qui permettent de différencier les deux types d'adsorption.

Tableau I.1 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption. [8]

Propriétés	Adsorption physique (physisorption)	Adsorption chimique (chimisorption)
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique forte (covalente et ionique)
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Energie de liaison	Inférieure à 40 kJ/mol	Supérieure à 40 kJ/mol
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 41,87 kJ/mol	Supérieure à 41,87 kJ/mol
Caractéristique du phénomène	Processus non spécifique	Processus spécifique
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Homogène
Type de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouche
Mobilité d'adsorbat	Très grande	Limitée
Désorption	Facile	Difficile

I.4.Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se déroule principalement en quatre étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs), cette étape est lente.
- 4) Réaction d'adsorption correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide. [9]

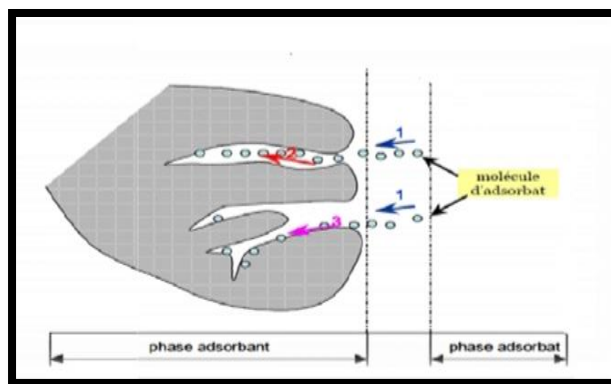


Figure I.2 : Le mécanisme d'adsorption. [9]

I.5. Les Facteurs influençant l'adsorption :

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés soit à l'adsorbant, l'adsorbat ou les conditions opératoires.

I.5.1. Facteurs liés à l'adsorbant :

- La nature des groupements fonctionnels.
- La surface spécifique.
- La distribution des diamètres des pores.
- La masse de l'adsorbant.

I.5.2. Facteurs liés à l'adsorbat :

- La solubilité de l'adsorbat.
- La polarité.
- La masse molaire.
- La taille des particules.

I.5.3. Facteurs liés aux conditions opératoires :

- Le pH.
- La température du milieu.
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel.

- La compétition entre les espèces présentes dans le milieu.
- Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- La force ionique. [4,10]

I.6. Isotherme d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. [11]

I.6.1. Classification des isothermes d'adsorption :

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par gilles et coll. [12]

➤ Isotherme de type I :

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une formation d'une couche monomoléculaire complète. Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 Å. [13]

➤ Isotherme de type II :

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500 Å.

➤ Isotherme de type III :

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation de couches poly-moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire.

➤ **Isotherme de type IV :**

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å°.

La pente croit à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly-couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. [14]

➤ **Isotherme de type V :**

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle est similaire à l'isotherme du type III, c'est-à-dire que la poly-couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit pas totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores [13]. Les cinq types d'isothermes sont représentés dans la figure (I.3).

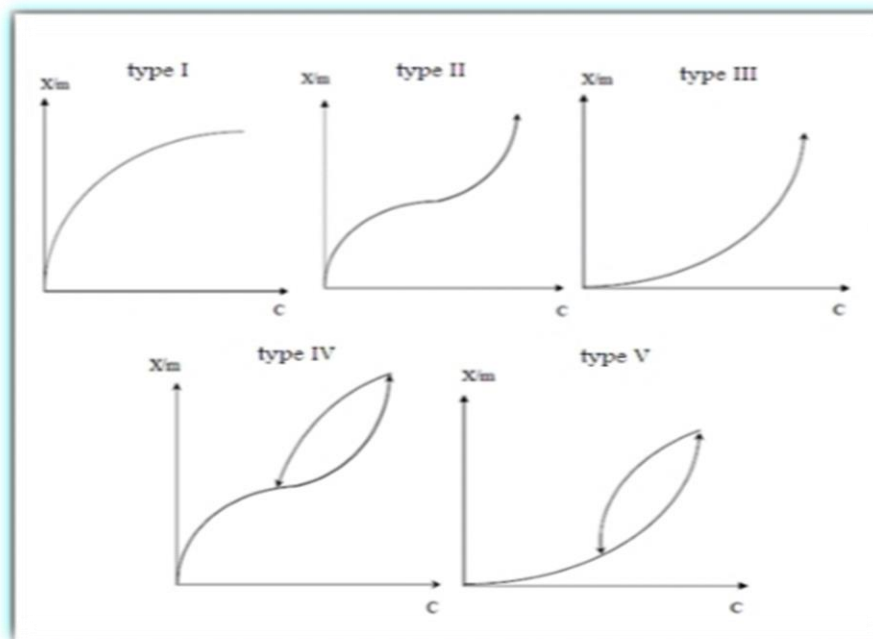


Figure I.3 : Les différents types d'isothermes d'adsorption. [15]

I.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

➤ **Modèle de Langmuir :**

Langmuir [13] propose le modèle suivant :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots(\mathbf{I.1})$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b} \dots\dots\dots(\mathbf{I.2})$$

Où :

- b** : La constante de Langmuir.
- q_m** : La capacité maximale d'adsorption.

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant **C_e / q_e** en fonction de **C_e**, une droite de pente **1/ q_m** et d'ordonnée à l'origine **1/ q_m.b**

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir **q_m** et **b**; et déterminé aussi le facteur de séparation **R_L** défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \dots\dots\dots(\mathbf{I.3})$$

Où :

R_L : Facteur de séparation (adimensionnel).

Selon les valeurs d'obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

- Non favorable : si **R_L > 1**
- Linéaire : si **R_L = 1**
- Favorable : si **0 > R_L > 1**
- Irréversible : si **R_L = 0**

➤ **Modèle de Freundlich :**

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toute fois l'expérience montre qu'elle

décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [16]. Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = K C_e^{1/n} \dots\dots\dots(\mathbf{I.4})$$

Où :

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

K et **1/n** : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots(\mathbf{I.5})$$

En traçant (**ln q_e**) en fonction de (**ln C_e**), on obtient une droite de pente (**1/n**) et d'ordonnée à l'origine (**ln K**).

➤ **Modèle de Temkin :**

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbant/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule : [16]

$$q_e = B \ln A C_e \dots\dots\dots(\mathbf{I.6})$$

Linéarité sous la forme :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \dots\dots\dots(\mathbf{I.7})$$

Où :

$$\mathbf{B} = \mathbf{RT} / \Delta\mathbf{Q}$$

B : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

A : Constante de l'isotherme de Temkin (L/g).

R : Constante des gaz parfaits (J/mol.K).

T : Température (K).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).

ΔQ : Fonction de la chaleur d'adsorption.

I.7.Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour l'optimisation des facteurs de fabrication et d'amélioration d'un adsorbant. Il est admis que le processus d'adsorption, se produit principalement en 4 étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. [17]

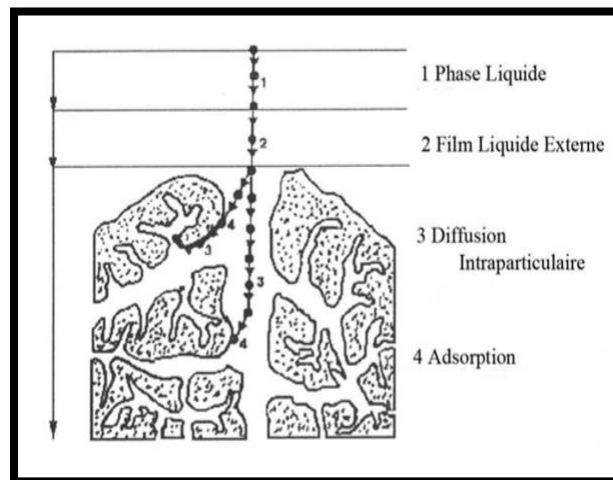


Figure I.4 : Les étapes de l'adsorption. [18]

I.8. Les modèles cinétiques d'adsorption :

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le /les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption, ceux qu'on a testé dans notre étude sont les suivants :

a. Modèle basé sur la composition des milieux :

a.1. Modèle du pseudo-premier ordre (Lagergren) :

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre exprimé par la relation suivante : [19]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots(L.8)$$

Où :

q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité de soluté adsorbé à un instant t (mg/g).

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact adsorbât-adsorbant :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \dots\dots\dots(L.9)$$

a.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre (Holet al) :

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-deuxième ordre et son équation différentielle s'écrit : [20]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(L.10)$$

K_2 : est la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbât-adsorbant, la quantité adsorbée conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2 ainsi qu'à q_e théorique. [21]

Sa linéarisation est de cette forme :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots(\mathbf{I.11})$$

b.Modèle basé sur la diffusion moléculaire :

b.1.Modèle de diffusion externe :

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitant, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante : [22]

$$\ln(1 - F) = -K_{fd} t \dots\dots\dots(\mathbf{I.12})$$

Avec :

F : Fraction partielle à l'équilibre ($F = q_t/q_e$).

K_{fd} : Coefficient de diffusion externe (cm/s).

Notons que **K_{fd}** est déterminé en traçant $\ln(1 - F) = f(t)$.

b.2.Modèle de diffusion intra-particulaire :

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitant dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris. [23]

$$q_t = K_{int} \sqrt{t} + I \dots\dots\dots(\mathbf{I.13})$$

K_{int} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$).

I : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

La représentation de **q_t** en fonction \sqrt{t} de permet de calculer la constante de vitesse (**K_{int}**) et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I.9.Les adsorbants :

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités

d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques. [24]

I.10. Les grands types d'adsorbants « physiques » :

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

❖ Les charbons actifs :

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur. [25]

❖ Les zéolithes :

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 10^{10} V.m^{-1} , ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires. [25]

❖ Les alumines activées :

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $Al_2O_3, 0.5 H_2O$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de

groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. [25]

❖ **Les gels de silice :**

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un Alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. [25]

❖ **Les argiles activées :**

Les argiles activées sont des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. [25]

I.11. Les applications de l'adsorption :

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultant de trois caractéristiques qui la différencie des autres procédés de séparation, à savoir;

- ✓ La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- ✓ La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confère au produits couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité ;
- ✓ La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants de mélange.

Parmi les applications, on cite :

- ✓ Le séchage, la purification et désodorisation des gaz ;
- ✓ Purification des liquides particulièrement le traitement des eaux potables ;
- ✓ L'élimination des polluants dans les eaux résiduaires industrielle ou alimentaire ;
- ✓ Récupération de gaz carbonique (CO_2) des fumés industriels. [26]

Chapitre II :
Généralité sur le charbon actif
et leurs applications

II.1.Généralités sur le charbon actif :

Le charbon actif est un matériau adsorbant préparé à partir de la carbonisation du bois. Il est l'un des premiers matériaux adsorbants utilisés à grande échelle. L'utilisation du charbon remonte à l'antiquité. Dans le cadre de la médecine et du traitement des odeurs, les propriétés d'adsorption des charbons actifs ont été utilisées par les Égyptiens dans les années 1550 avant Jésus Christ. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable. Actuellement son utilisation est très variée dans les domaines comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans le traitement des effluents, et avec l'accroissement de la pollution, son emploi s'est étendu à l'élimination de nombreux polluants et micropolluants tels que les phénols, les hydrocarbures, les pesticides, les détergents, et même certains métaux lourds. Les utilisations les plus courantes de ce matériau en tant qu'adsorbant sont le traitement des gaz et l'eau des stations d'épuration dans l'étape de finition pour purifier l'eau du goût et de l'odeur qui les affecte. [27]

Le développement des procédés d'adsorption sur charbons actifs a conduit les chercheurs à élaborer des charbons spécifiques. Le charbon non traité n'a pas de propriétés adsorbantes particulières vis-à-vis de certains composés pouvant polluer les eaux. Par contre en subissant un traitement adapté, les fonctionnalisations acquises par le CA lui octroient de nouvelles propriétés de rétention ciblée. De là, la dénomination de « charbon actif » prend tout son sens. [28]

II.2.Définition de charbon actif :

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption. [29]

II.3.Structure du charbon actif :

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en

hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques. L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition de ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [30]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant. [31]

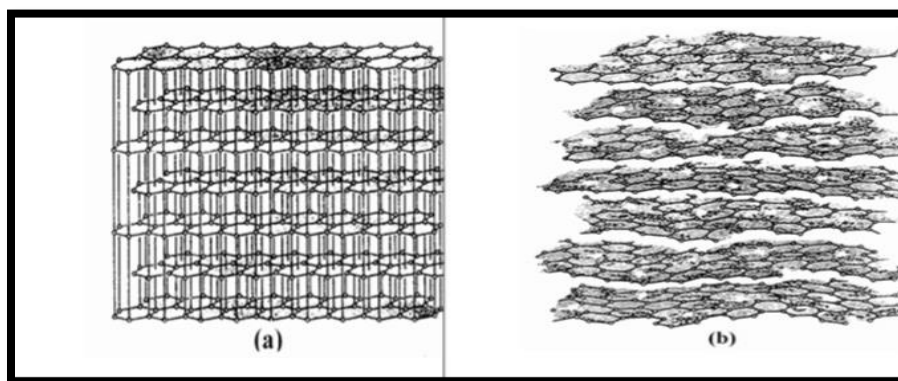


Figure II.1 : Structure cristalline : (a) graphite ; (b) charbon actif. [30]

II.4.Extraction du charbon actif :

L'extraction du charbon actif base sur le choix de la matière première qui sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Le charbon actif peut être extrait à partir des matières d'origine végétale, animale et minérale.

A-Origine végétale :

On peut citer plusieurs sources de matières premières d'origine végétales qui peuvent introduire dans la fabrication des charbons actifs et sous différentes formes variées :

- Déchets agricoles non utilisables exemple : noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne à sucre, noyaux des dattes, noix.....
- Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz.
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : bouleau, chêne vert, eucalyptus, lignite.

B-Origine animale :

Les charbons activés peuvent être obtenus à partir d'ossements, sang, et les cheveux d'animaux, mais aussi partir de leur sang voire de leur chair.

C-Origine minérale :

Les charbons actifs sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral sous forme de roche, pétrole, coke, dioxyde de carbone etc.

Toutes ses matières premières précédentes peuvent être transformées en charbon actif par l'activation. [32]

II.5. Les différentes formes du charbon actif :

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudé.

II.5.1. Le charbon actif en poudre (CAP) :

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion; la vitesse d'adsorption est très rapide. [33]



Figure II.2 : Charbon actif en poudre. [34]

II.5.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre (CAP) :

De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch.

-Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

-Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.
 -Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents floculats. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue. [34]

II.5.1.2. Avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre (CAP) :

Tableau II.1 : Les avantages et les inconvénients de CAP. [34 ,35]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ●Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé. ●Leur dosage en quantité réglable peut suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue. ●Leur cinétique d'adsorption est rapide. ●Favorise la décantation. ●Leur emploi ne nécessite qu'un investissement réduite quand le traitement ne comporte qu'une étape de floculation-décantation. 	<ul style="list-style-type: none"> ●Ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde. ●Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. ●La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée. ●La concentration applicable est limitée à 80mg/l. ●Il est utilisé essentiellement à l'occasion de dosage discontinue ou de faible importance.

II.5.2. Le charbon actif granulé (CAG) :

La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption.

Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau. [33]

C'est le procédé logique d'extraction par adsorption, au fur et à mesure que la concentration de l'eau en produits adsorbables diminue est mise en contact avec des couche de charbon de plus en plus pur. En conservant une vitesse suffisamment importante, il est possible d'extraire les corps adsorbables.

On peut considérer le procédé d'adsorption sur charbon granuleux comme un procédé de finition particulièrement bien adapté à l'élimination d'un apport continue et mode des matières polluantes adsorbable. Il faut cependant tenir compte du fait que le lit fixe constitue une barrière efficace contre une vergue de pollution. [36]



Figure II.3 : Charbon actif granulé. [34]

II.5.2.1. Utilisation du charbon actif granulé (CAG) :

Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau. [33]

- Pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates.
- Et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants.
- Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.
- Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant.
- En outre, son utilisation en filtration biologique. [34]

II.5.2.2. Avantages et les inconvénients du charbon actif granulé (CAG) :

Tableau II.2 : Les avantages et les inconvénients de CAG. [34,37]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> •Le charbon actif granulé utilise sous forme de lit filtrant. •La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination. •Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs. •Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants. •Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps. •Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité. •Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité. •Il est facilement disponible et de bon marché. •Il est facile à manipuler. •Sa régénération est possible. 	<ul style="list-style-type: none"> •Durée de vie limitée. •Préfiltration : Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas. •Il est plus couteux que le charbon actif en poudre. •La cinétique d'adsorption est lente. •Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.

II.5.3. Le charbon actif extrudé :

De formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Le charbon actif extrudé est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières. [38]



Figure II.4 : Charbon actif extrudé. [39]

II.6. Les caractéristiques chimiques :

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Les quelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption. [40]

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- Les charbons de type **L** qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile.
- Les charbons de type **H** au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe. [41]

II.7. Qualité et performances :

Outre la surface spécifique, la taille des pores, la densité et le taux de cendre présentés dans les propriétés des charbons actifs, plusieurs caractéristiques sont primordiales pour la définition de la qualité d'un charbon actif et ses performances.

II.7.1. Le taux d'humidité :

Rend compte de l'eau physiquement liée au charbon actif. Une valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse.

II.7.2.L'indice d'iode :

(En mg.g^{-1}) permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif grâce à une solution d'iode. Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Elle traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour de petites molécules. [41]

II.8.Fabrication de charbon actif :

La fabrication de charbon actif se décompose en deux étapes : la carbonisation (ou pyrolyse) et l'activation.

II.8.1.La carbonisation (pyrolyse) :

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation. [42]

II.8.2.L'activation :

L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. L'activation consiste à augmenter son pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores. Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique. [43]

• **L'activation physique :**

Permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz. [28]

• **L'activation chimique :**

Consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc,...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavée et séchée. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. [43]

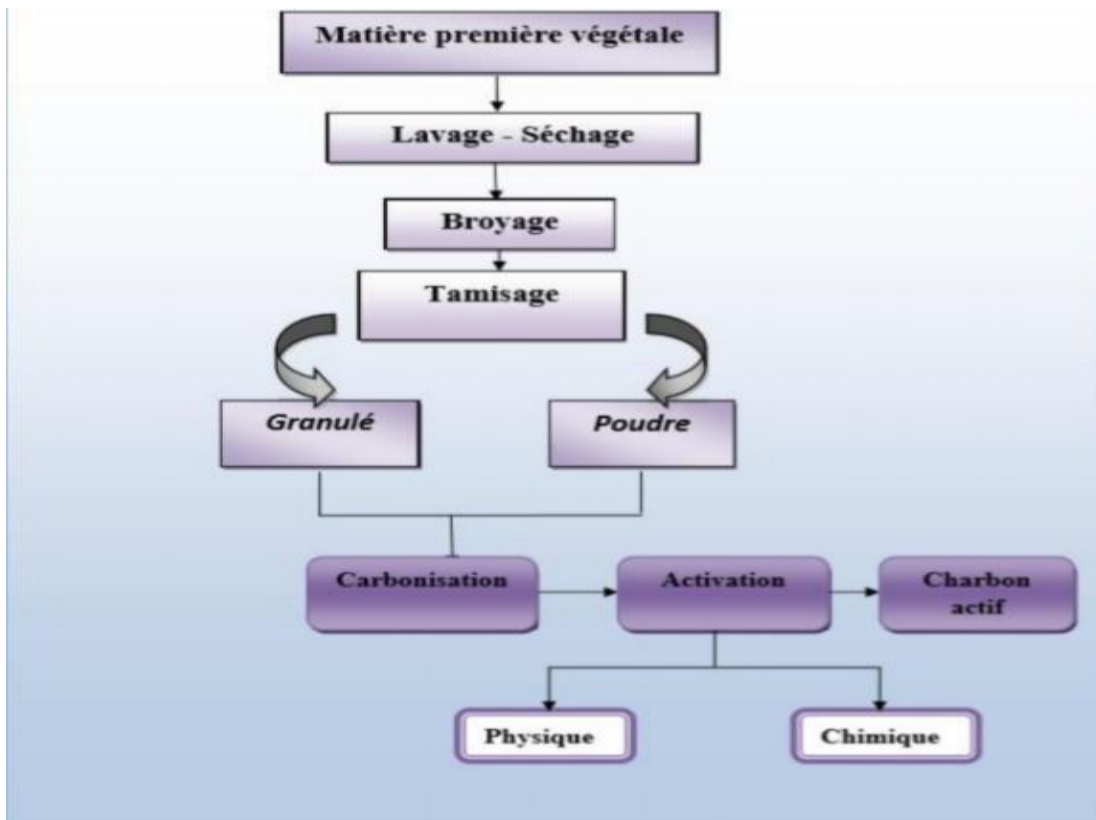


Figure II.5 : Les étapes de fabrication du charbon actif. [44]

II.9.Généralités sur le cyprès :

Le cyprès est un grand arbre, sempervirent, élancé, à cime pyramidale aiguë. C'est une plante ornementale, de belle prestance, typique de la méditerranée.

Le cyprès se caractérise par un feuillage persistant d'une hauteur qui peut atteindre 30 mètres. Il est très souvent employé comme coupe-vent et planté dans les haies. L'écorce, de couleur gris et rouge, est couverte d'écaille de 0,5 à 1 mm.

Botanique :

Les feuilles du cyprès sont en écailles triangulaires. Elles sont persistantes, opposées et imbriquées sur plusieurs rangs couvrant les rameaux. Les petites feuilles au schéma de flocon poussent dans toutes les directions.

Les fruits du cyprès, formés d'écailles arrondies, sont des cônes de forme globuleuse, de 2 à 4 cm de longueur. Ils sont de couleur vert puis deviennent ligneux et gris à maturité. Ils sont appelés noix ou galbules. [45]



Figure II.6 : Le cyprès

II.10.Définition des métaux lourds :

Depuis plusieurs décennies, le terme « métaux lourds » est abondamment utilisé pour définir un groupe de métaux et métalloïdes liés à la contamination des sols et des eaux et à leur toxicité. L'expression « métaux lourds », assez imprécise, se base sur la densité chimique des métaux et

est associée aux éléments dont la densité est supérieure à 3.5 g/cm^3 et qui ont un nombre atomique supérieur à 20. Les métaux lourds regroupent classiquement le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), l'étain (Sn), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn). L'arsenic (As), qui est un métalloïde, et le sélénium (Se), bien que non métallique, sont souvent classés comme métaux lourds à cause de leur toxicité. La plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation « métaux lourds » celle d'« éléments en traces métalliques » ETM, qui caractérise les éléments qui sont principalement présents sous forme de traces dans l'environnement comme le cuivre, le chrome, le nickel, le plomb, le zinc et le cadmium. [46]

II.10.1. Cuivre :

Elément chimique de numéro atomique $Z = 29$. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés.

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacale, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution. [47]

II.10.2. Propriétés chimiques :

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.3 : Propriétés chimiques du cuivre. [48]

Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C

II.10.3.Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement :

Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement, il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate (dans les eaux dures), alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique, ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères, la mort pouvant survenir après l'ingestion de 10g de sulfate de cuivre ou de 15g d'hydrogencarbonate de cuivre. Lors d'une exposition répétée, le cuivre entraîne des vomissements verdâtres, des douleurs abdominales, une diarrhée, une atteinte du rein et du foie.

L'intoxication chronique est marquée par un amaigrissement et des difficultés à la respiration. La présence d'une certaine quantité de cuivre dans l'eau potable peut donner à l'eau une saveur très désagréable pour des concentrations comprises entre 1-2 mg/L et rend l'eau non potable si la concentration dépasse 5 mg/L. [49]

Chapitre III :

Synthèse d'un charbon actif à base

de déchets cyprès

Ce chapitre est consacré à la préparation de charbon actif à partir de déchets cyprès et études quelques propriétés physico-chimique pour l'élimination du cuivre (Cu^{+2}) à différentes concentrations et à l'interprétation des résultats expérimentaux de la caractérisation physico-chimique du biosorbant (charbon) utilisé pour l'adsorption.

III.1. Les produits et les équipements utilisés :

- **Les produits utilisés :**

- Sulfate de cuivre (CuSO_4) : $M = 159.61$ g/mole.
- Chlorure de zinc (ZnCl_2) : $M = 136.30$ g/mole, de concentration (0.1N).
- Acide chlorhydrique (HCl) : $M = 36.458$ g/mol, de concentration (0.1N).
- Eau distillée.

- **Les équipements utilisés :**

- Spectrophotomètre UV-Visible de type LPG 408.99.00011.
- Agitateur (Jar test) de type FC4S.
- Une étuve de type BINDER (maximum 400°C).
- pH-mètre de type Hanna Instruments HI 2210.
- Conductivité mètre de type Hi 315 Hanna.
- Balance électrique de type ABS 80-4.
- Tamiseur électrique de type CISA.
- Broyeur mixeur de type Waring Blendoe.
- Four à moufle de type WiseTherm.

III.2. Méthode :

III.2.1. Préparation de charbon actif à partir des déchets cyprès :

III.2.1.1. Purification et séchage :

- Les déchets cyprès sont préalablement nettoyés et lavés plusieurs fois puis séchés en premier lieu à l'air libre;

- Un deuxième nettoyage est effectué à l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage clair pour éliminer les impuretés (la poussière et les substances hydrosolubles);
- Ensuite, ils sont séchés à l'étuve à 110 °C durant 24 heures;
- Dans un four à moufle pendant 6 heures à température 200°C pour éliminer le reste des impuretés.



Figure III.1 : Nettoyage et séchage des déchets cyprès.

III.2.1.2. Broyage :

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes, cette opération a été menée en deux étapes : Broyage manuelle des déchets cyprès, suivie par broyage électrique.



Figure III.2 : Broyage manuelle.



Figure III.3 : Broyage électrique.

III.2.1.3. Tamisage :

Tamisage des matériaux pour ne retenir que le diamètre compris entre 355 μm et 180 μm , par tamiseur électrique.

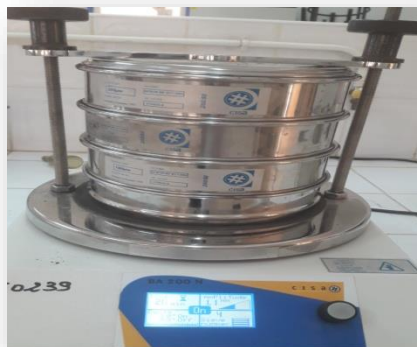


Figure III.4 : Tamisages des déchets cyprès.

Finalement on obtient un charbon brut en poudre.



Figure III.5 : Charbon brut en poudre.

III.2.1.4. Activation chimique de charbon par un agent activant :

On utilise un agent activant chlorure de zinc qui a été aussi cité en littérature pour l'activation de charbon, 40g du charbon brut ont été mélangés avec un 100 ml de l'activant (ZnCl_2) avec une concentration 0.1N et maintenus sous agitation pendant 30 min. Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 heures à 110°C.



Figure III.6 : Activation et séchage le charbon actif à base de déchets cyprès (CADC).

III.2.1.5. Carbonisation :

Le produit est ensuite mis dans le même four à moufle jusqu'à 600°C pendant 4 heures avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et maintenu à cette température pendant une heure puis refroidissement à l'air libre.



Figure III.7 : Charbon actif (CADC) carbonisés.

III.2.1.6. Lavage :

Le charbon actif à partir déchets cyprès (CADC) obtenu après la carbonisation est lavé avec de l'eau distillée pour éliminer les effets du facteur d'activation, restant en le plaçant dans l'eau distillée pendant 24 heures, jusqu'à ce que le pH se situe entre ($6,8 \leq \text{pH} \leq 7$). La poudre récupérée après les lavages est très humide, elle est soumise à un séchage dans l'étuve à ($T=110^\circ\text{C}$) pendant 24 heures.

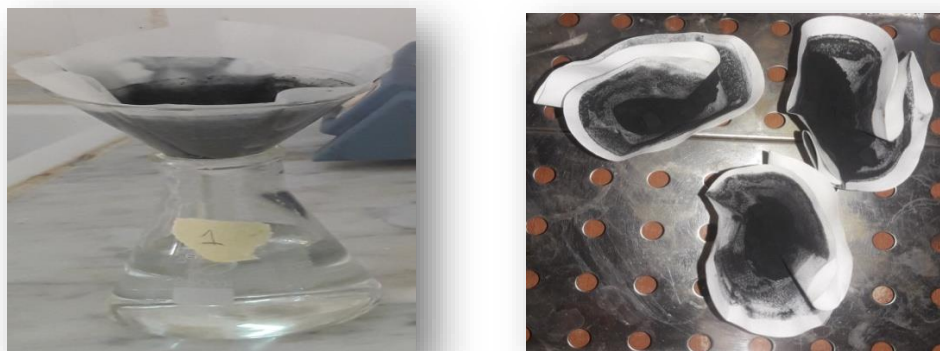


Figure III.8 : Lavage de charbon actif.

III.3. Etude des propriétés physiques et chimiques de charbon :

III.3.1. Taux d'humidité :

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve. On met 40g de charbon dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 105°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repese.

-Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante : **[50]**

$$\% H = \frac{M3 - M2}{M1} \times 100$$

Où :

M1 : la masse initiale du charbon utilisée en (g).

M2 : La masse du creuset rempli après séchage en (g).

M3 : La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

III.3.2. Taux d'activation :

Le taux d'activation Ta (%) est calculé selon l'équation suivant : **[50]**

$$Ta (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100$$

Avec :

m_{initial} : masse de l'échantillon avant activation (g).

m_{final} : masse de l'échantillon après activation(g).

Ta : taux d'activation (%).

Tableau III.1 : Détermination de taux d'humidité et de taux d'activation.

H (%)	Ta (%)
33.29	56.37

III.3.3. Analyse de charbon naturel, brut et active :

Dans 250 ml d'eau distillée, on introduit 1g du support de charbon active, charbon brut et naturel. Après agitation, le mélange est laissé repos pendant 30 min, puis on mesure le pH de la solution surnageant, et la conductivité.

Les résultats sont présentés dans le tableau (III.2) suivant :

Tableau III.2 : Détermination la caractérisation de solution.

	Charbon naturel 25°C	Charbon brut 200°C	Charbon activé 600°C
Conductivité ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	365	386	1082
pH	9.17	8.34	7.05

III.4. Préparation des solution :

III.4.1. Préparation des solutions de sulfate du cuivre :

Une solution de sulfate du cuivre avec différents concentrations [200, 400, 600 et 800 mg/l] ont été préparé en mélangeant une quantité de sulfate du cuivre avec de l'eau distillée.



Figure III.9 : Préparation des solutions de sulfate du cuivre à différentes concentrations.

III.4.2.Spectroscopie UV-Visible :

Le spectre d'adsorption d'une solution de sulfate du cuivre montre que le maximum d'adsorption de ce polluant se situe à une longueur d'onde de 810 nm.



Figure III.10 : Spectrophotomètre UV-Visible.

III.4.3.Description des essais d'adsorption :

Pour la réalisation d'un essai d'adsorption par l'agitation, nous utilisons d'un appareil qu'on appelle le jar test, il consiste en une rangée de béciers alignés sous un appareillage permettant de tous les agiter à la même vitesse. Les différents béciers sont des béciers de 1000 ml on introduit

un volume de 250 ml de solution de sulfate du cuivre de concentration connue et une masse suffisante de charbon actif.

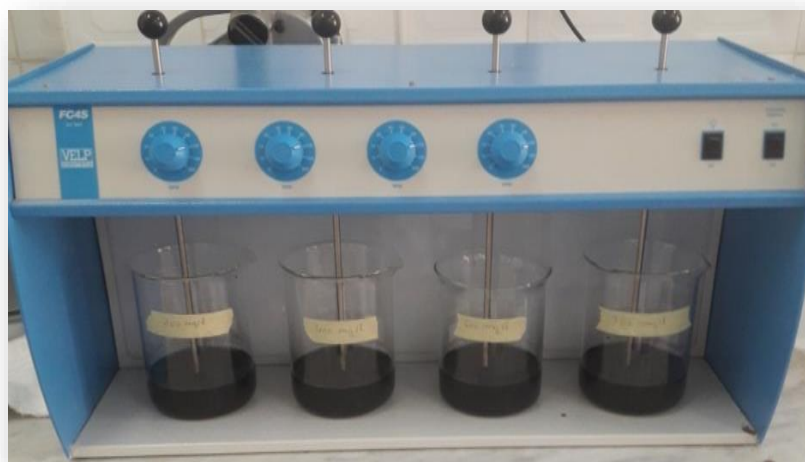


Figure III.11 : Agitateur (Jar test).

- Après chaque essai d'adsorption on fait la séparation solide liquide par décantation et la méthode de filtration sur papier filtre.

Chapitre IV :

Résultats et discussion

Ce chapitre représente quelques paramètres qui influent sur l'adsorption de cuivre (II) en milieu aqueux par un biosorbant actif à base de déchets de cyprès tels que : effet de concentration initial, effet de temps de contact, effet de masse de l'adsorbant, effet de vitesse de contact. Nous étudierons aussi les isothermes de la cinétique de premier ordre et deuxième ordre et présenterons deux modèles : Langmuir et Freundlich.

IV.1. Adsorption de cuivre (II) par un charbon actif (CADC) :

IV.1.1. La courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage est obtenue en faisant varier la concentration du métal de 200 à 800 mg/l. Les mesures d'absorbance des solutions colorées sont effectuées à λ_{max} (810 nm). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous :

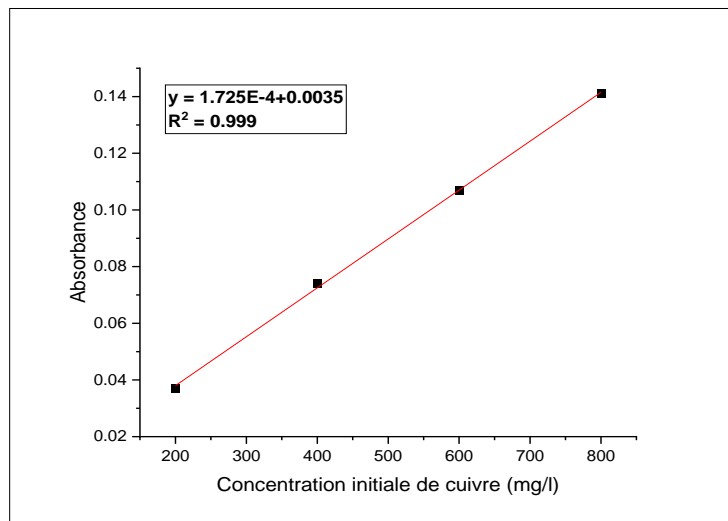


Figure IV.1 : La courbe d'étalonnage

La solution a été analysée pour déterminer la concentration résiduelle à l'aide d'une spectrophotométrie UV-Visible.

La quantité de cuivre adsorbée par unité de masse de charbon est calculée par la formule suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \dots \dots \dots (IV.1)$$

L'évolution du rendement d'adsorption du cuivre à l'équilibre suivie par le paramètre :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \dots\dots\dots(IV.2)$$

Où :

q_t : La quantité de soluté adsorbée (mg.g⁻¹).

C₀ : Concentration massique initiale de soluté (g.l⁻¹).

C_t : Concentration massique de soluté (g.l⁻¹).

V : Volume de solution (l).

m : Masse d'adsorbant utilisé (g).

R% : Le taux élimination (%).

IV.2. Les paramètres d'influence sur l'adsorption :

IV.2.1. Effet du temps de contact :

Nous avons mis en contact pendant des intervalles de temps différent [20, 40, 60, 80, 100, 120 min] des solutions de 250 ml de solution de cuivre à différentes concentrations d'adsorbant [200, 400, 600 et 800 mg/l], avec 1g de charbon actif en poudre, sous vitesse d'agitation de 200 tr /min.

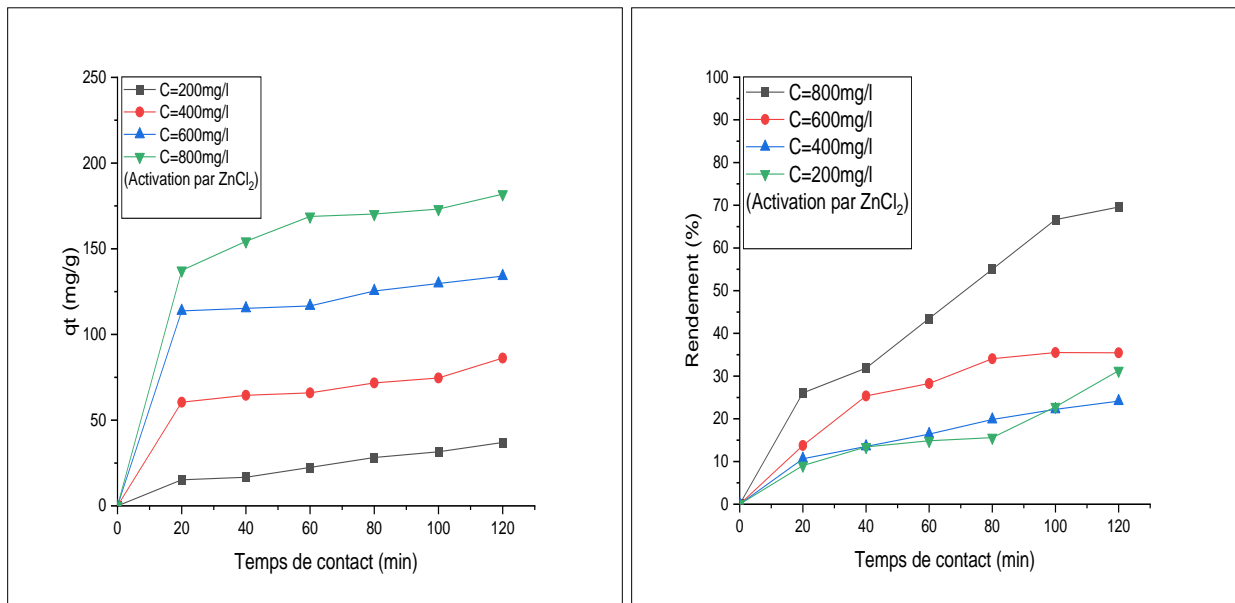


Figure IV.2 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de cuivre (II) à base CADC.

Les résultats obtenus sur la figure (IV.2) montrent que la cinétique d'adsorption de cuivre (II) sur charbon activé par $ZnCl_2$ présente deux étapes distinctes :

La première étape est rapide et correspond au transfert de masse externe tandis que la seconde est lente et liée au phénomène de diffusion (transfert de masse interne) vers les sites d'adsorption jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés [51,52]. Le temps de contact; qui est le temps nécessaire pour atteindre une adsorption complète est de 100 min.

Il est clair que la capacité de l'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration en métal de 200 mg/l jusqu'à 800 mg/l pour les ions Cu^{2+} . On voit que la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} à différentes concentrations est meilleure sur ce bio-char (CADC) qui adsorbe jusqu'à 180 mg des ions Cu^{2+} et son pourcentage d'adsorption supérieure à 66.65%.

IV.2.2.Effet de la concentration initial du cuivre :

L'effet de concentration initiale du cuivre sur l'adsorption par le charbon actif (CADC) a été étudié en variant la concentration de [200, 400, 600 et 800 mg/l], en présence de 1g de l'adsorbant dans les solutions avec une température $20^{\circ}C$ et un temps de contact de 100 min, $V= 200$ tr/min.

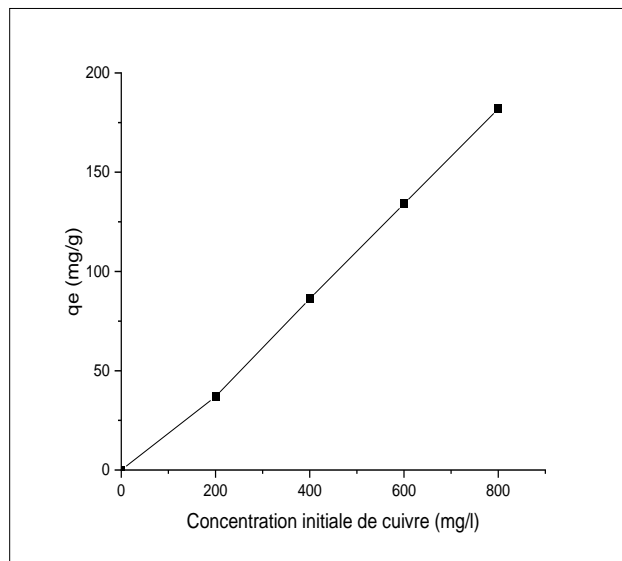


Figure IV.3 : Effet de concentration initiale sur l'adsorption de cuivre (II) à base CADC.

Le résultat obtenu montre que la capacité d'adsorption du Cu^{2+} augmente car l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la quantité d'ion Cu^{2+} dans la solution

entraînant une augmentation de la collision entre les molécules des métaux et les sites d'adsorption [53]. Avec cette augmentation de collision, les sites d'adsorption se saturent plus rapidement. Ainsi, à des concentrations plus élevées de Cu^{2+} , les sites d'adsorption disponibles deviennent moins nombreux et donc l'adsorption de Cu^{2+} devient plus ou moins constante. [54,55]

IV.2.3.Effet de la masse d'adsorbant :

L'effet de la masse d'adsorbant (CADC) est présenté à différentes masses d'adsorbant [0.2, 0.4, 0.6, 0.8g] mélangée avec 250 ml de solution du cuivre à une concentration initiale est égale à 800 mg/l, $V= 200$ tr /min, et un temps de contact de 100 min.

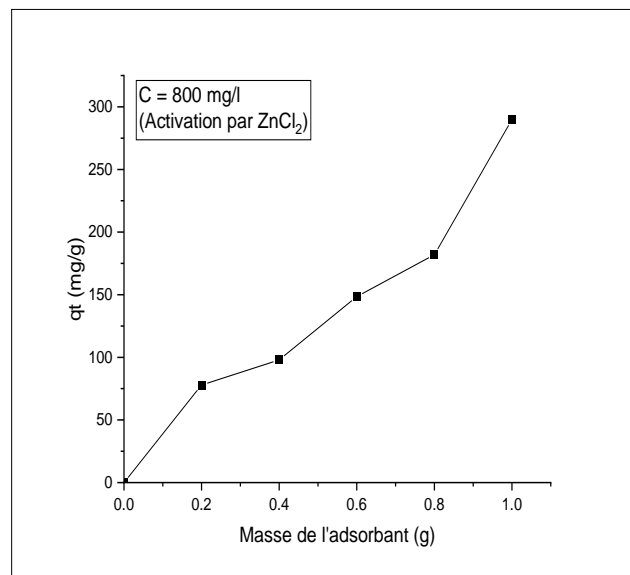


Figure IV.4 : Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de cuivre (II) à base CADC.

L'augmentation de l'adsorption de cuivre (II) avec des quantités de biosorbant, la figure (IV.4) est en raison de la surface croissante sur le bio-char [56], créant une plus grande disponibilité des sites de liaison qui ont complexé les ions métalliques individuels. [57,58]

IV.2.4.Effet de la vitesse d'agitation :

L'influence de la vitesse d'agitation est utilisée comme facteur important dans ce procédé d'adsorption. En effet, elle contribue à la distribution de l'adsorbat dans l'adsorbant et

la détermination de la quantité maximale adsorbée [51]. Les vitesses utilisées sont comprises entre 90 et 200 tr/min.

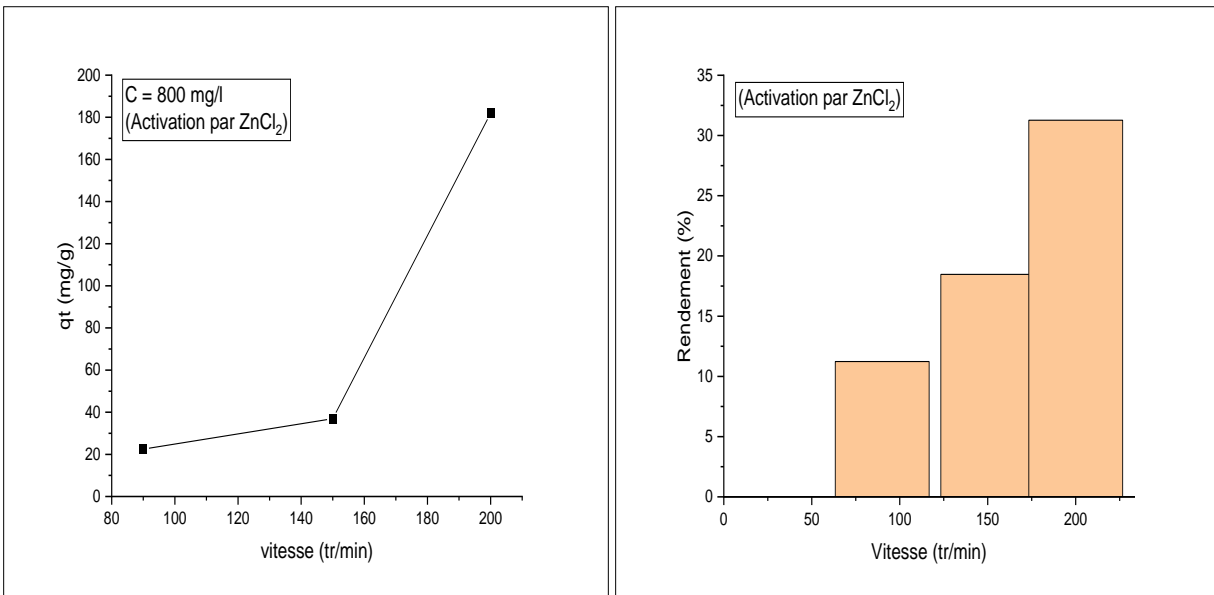


Figure IV.5 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de cuivre à base CADC.

La vitesse d'agitation permet de mesurer la quantité maximale adsorbée à l'équilibre pour une vitesse de 200 tr/min pour un temps de contact égale à 100 minutes (Figure IV.2), En effet, la fixation du cuivre par le cyprès activé par ZnCl_2 est meilleure à 200 tr/min avec un rendement maximal de l'ordre de 31.27% (Figure IV.5). Pour des vitesses d'agitation modérées de 90 à 150tr/min, la fixation du cuivre sur le cyprès est moins rapide et croit avec ces dernières. Les valeurs des rendements obtenues sont respectivement de l'ordre de : 11.23%, 18.47%. Suite à ces résultats expérimentaux, nous concluons que la vitesse d'agitation contribue énormément dans le transfert du cuivre de la solution vers l'adsorbant ce qui lui donne un rôle important dans la diffusion externe. [59]

IV.3.La cinétique d'adsorption de cuivre (II) par un charbon actif à base CADC :

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus [60]. Les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques simplifiés du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption.

IV.3.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre :

En appliquant l'équation de Lagergren (1898) pour une réaction d'ordre 1;

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \dots \dots \dots (IV.3)$$

- K₁** : constante de vitesse (min⁻¹).
- q_e** : quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).
- q_t** : quantité d'adsorbat à l'instant t (mg/g).
- t** : temps de contact (min).

L'intégration de l'équation donne la forme linéaire :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \dots \dots \dots (IV.4)$$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne K_1 et q_e . Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [61], (Figure IV.6).

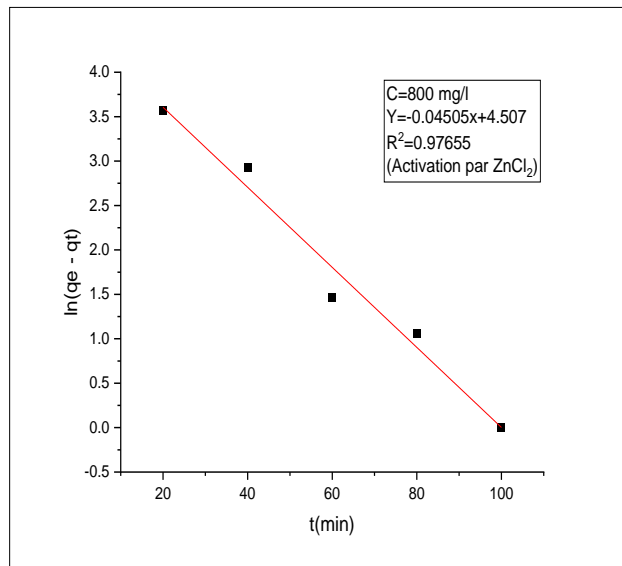


Figure IV.6 : Application du modèle de pseudo-première ordre pour l'adsorption du cuivre (II) à base CADC.

IV.3.2.Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre :

L'équation du modèle cinétique du pseudo- deuxième ordre est de la forme :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(IV.5)$$

K₂ : constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

t : temps de contact (min).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots(IV.6)$$

On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne K_2 et q_e . Contrairement au modèle du premier ordre, le modèle de pseudo-deuxième ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [61]. Les résultats obtenus sont représentés sur la (Figure IV.7) et les constantes obtenues à partir des deux modèles sont rassemblés dans le tableau (IV.1).

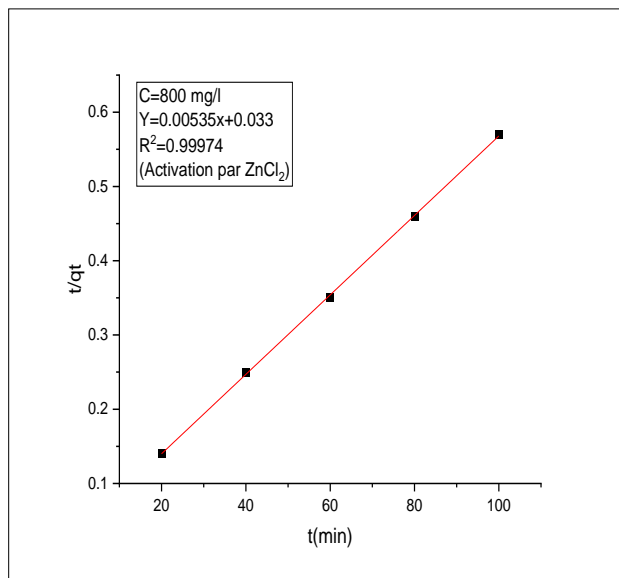


Figure IV.7 : Application du modèle de pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du cuivre (II) à base CADC.

Tableau IV.1 : Résultats des modèles cinétiques d’adsorption du cuivre (II) sur CADC.

Modèle pseudo-premier order			Modèle pseudo-deuxième order		
R ²	q _e (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg.min)
0.97655	90.649	0.04505	0.99974	186.915	8.673×10 ⁻⁴

Le meilleur modèle établi pour l’étude de la cinétique d’adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l’étude du processus d’adsorption [62]. À partir des résultats du tableau (IV.1), nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de détermination le plus élevé est celui du modèle de pseudo-deuxième ordre avec un facteur R²= 0,99974. On peut déduire donc que le modèle de pseudo-deuxième ordre est celui qui décrit le mieux le processus d’adsorption de cuivre (II) sur le biosorbant (CADC).

IV.4.Modélisation des isothermes d’adsorption :

IV.4.1.Modèle de Langmuir :

Ce modèle est très utile pour l’adsorption monomoléculaire d’un soluté en formant une monocouche à la surface d’un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies : L’espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n’est capable de fixer qu’une seule espèce adsorbable, l’énergie d’adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. Il est décrit par l’expression suivante : [63]

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots \dots \dots (IV.7)$$

Où :

C_e : Concentration à l’équilibre (mg/l), **q_e** : quantité du produit adsorbé par unité de masse d’adsorbant (mg/g), **q_m** : capacité maximale d’adsorption théorique (mg/g).

K_L : Constante de l’équilibre thermodynamique d’adsorption (l/mg).

La linéarisation de l’équation (IV.7) donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_e} + \frac{1}{K_L q_m} \dots \dots \dots (IV.8)$$

Les paramètres opérationnels ainsi que l'isotherme représentative de modèle Langmuir pour la présentation des résultats expérimentaux sont illustrés dans la figure(IV.8).

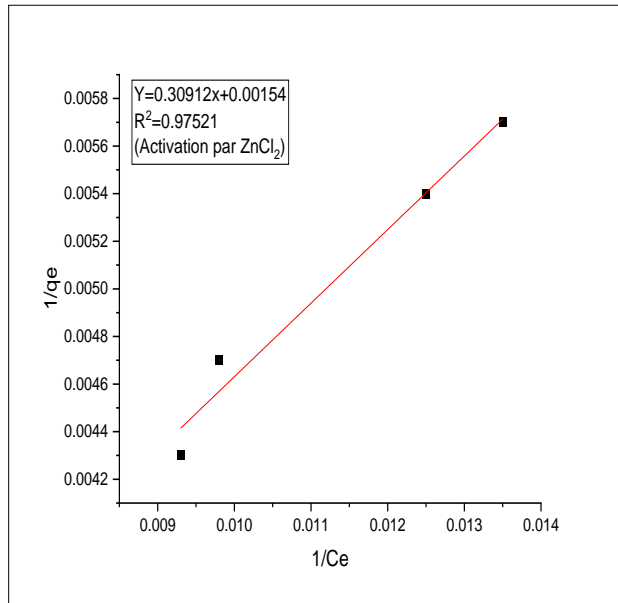


Figure IV.8 : Isotherme de Langmuir.

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé R_L , défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \times C_0} \dots\dots\dots(IV.9)$$

Où : C_0 : la concentration initiale la plus élevée de l'adsorbat. Si $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible; et si $(0 < R_L < 1)$, alors elle est favorable, si $(R_L = 1)$ elle est linéaire et si $(R_L > 1)$ elle est défavorable. [64,65]

IV.4.2.Modèle de Freundlich :

Le modèle empirique de Freundlich [65] est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, suivant l'équation :

$$\ln q_e = K_f + (1/n) \ln C_e \dots\dots\dots(IV.10)$$

Où :

n : constante de Freundlich,

K_f : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant,

n : représente l'intensité de l'adsorption et indique si l'adsorption est favorable. Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n>1$ l'adsorption physique est favorable [66]. Les paramètres **K_f** et **n** sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant $\ln q_e = f(\ln C_e)$. Le modèle linéaire de Freundlich est représenté sur la figure (IV.9).

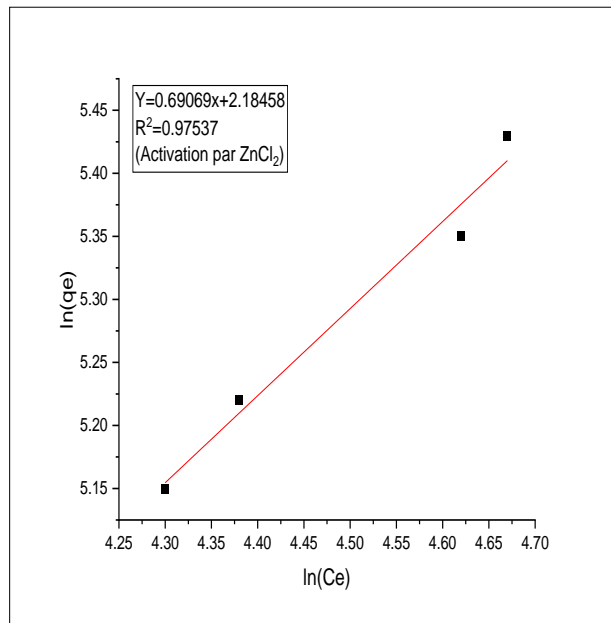


Figure IV.9 : Isotherme de Freundlich.

Les résultats obtenus pour les différentes constantes calculées à partir de la modélisation linéaire et des modèles utilisés, sont regroupés dans le tableau (IV.2).

Tableau IV.2 : Résultats des modèles Langmuir et Freundlich d'adsorption du cuivre (II) sur CADC.

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
R ²	q _m (mg/g)	K _L	R ²	K _f	1/n
0.975	649.35	4.98×10 ⁻³	0.975	2.18	0.694

À partir des résultats de modélisation des isothermes présentés dans le tableau (IV.2), on observe que les modèles de Freundlich et Langmuir représentent bien les résultats d'adsorption du cuivre (II) sur le CADC, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,975$ dans le cas du modèle de Langmuir et un coefficient de corrélation $R^2 = 0,975$ dans le cas du modèle de Freundlich. Dans l'ensemble nous constatons que le modèle de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit le mieux nos résultats expérimentaux avec des $q_m = 649.35$ mg/g et $R^2 = 0,975$ pour CADC. Dans le cas de l'adsorption du Cu (II) sur CADC, le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et que l'adsorption est monomoléculaire [52]. Les valeurs n du modèle de Freundlich sont supérieures à l'unité $n = 1,44$ pour CADC, ceci montre que l'adsorption est favorable et physique [67,68]. La valeur de R_L ($0 < R_L < 1$), calculés avec l'équation (IV.9) [52] est 0,2. Ceci a encore confirmé que le modèle de Langmuir décrit mieux les isothermes d'adsorption, il qu'il est plus favorable que le modèle de Freundlich pour décrire le phénomène d'adsorption du cuivre par (CADC).

Conclusion générale

Conclusion

Au terme de ce travail, il convient de noter que le charbon à partir d'un déchet agricole (déchet cyprès) est préparé en plusieurs étapes tel que lavage, séchage et pré-carbonisation ensuite carbonisation et l'activation par (ZnCl_2) avec concentration 0.1N.

Les résultats obtenus relatifs de la cinétique et les isothermes d'adsorption ont été exploités pour expliquer le mode fixation de la substance chimique sur l'adsorbant. Pour tester la performance de ce de matériau, plusieurs essais d'adsorption de la substance (cuivre) sur charbon activé et préparé à partir de déchets cyprès, ont été en prenant en compte l'influence de quelques paramètres physico-chimiques opératoires. Les résultats montrent que :

- ✓ L'augmentation de la concentration initiale du cuivre entraîne une augmentation du rendement et la capacité d'adsorption.
 - ✓ Les résultats montrent que l'adsorption est rapide et l'efficacité maximale atteint après 100 min d'adsorption.
 - ✓ Le rendement d'élimination du cuivre augmenté avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.
- Les résultats expérimentaux de cette étude sont compatibles avec le modèle de Langmuir.
 - La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle pseudo-deuxième ordre.

Références bibliographiques

Références

- [1] Sedira N, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2013.
- [2] Chitour C.E, Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide-solide, Tome 2, O.P.U (Alger), 2004.
- [3] Adrar I, Utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions Fe^{2+} en solution aqueuse, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2016.
- [4] Bougdah N, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 1955 Skikda, 2007.
- [5] Boulkrah H, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955 Skikda, 2008.
- [6] Kaustubha M, Das D, Biswasou M.N, Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by $ZnCl_2$ activation, Chemical Engineering Journal, vol 115, p 121–131, 2005.
- [7] Calvet R, Terce M, Arvieu J.C, Ann. Agron 31, p 385-427, 1980.
- [8] Hamouche A, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de doctorat, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, 2013.
- [9] Cardot C, Les traitements de l'eau pour l'ingénieur : Procédés physicochimiques et biologiques-Cours et problèmes résolus.2ed. Paris : Ellipses, p.91, 1999.
- [10] Kushwaha S Soni H , Ageetha V et Padmaja P, An Insight into the production, characterization, and mechanisms of action of low-cost adsorbents for removal of organics from aqueous solution, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 43, pp 443–549, 2013.

- [11] Lamri N, Elimination du colorant orange (II) en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magistère, Université de Constantine, 2010.
- [12] Chitour C.E, Physico-chimie des surfaces : l'adsorption gaz-solide et liquide solide, Tomes 2, office des publications universitaires, Edition n°4556,09/2013.
- [13] Aksas H, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara Boumerdes, 2013.
- [14] Megoumane E.F, Elimination du bleu de méthylène par le noyau d'abricot active, Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2016.
- [15] Chikhi K, Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2013.
- [16] Oubagha N, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2011.
- [17] Barka N, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr Agadir, 2008.
- [18] Merzoug N.N, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2014.
- [19] Bouider B, Aliouane T, Utilisation des boues de charbons actifs imprégnées par Ni²⁺ et Cr³⁺ pour l'adsorption du phénol en batch et en dynamique, Mémoire de Master, Université de Jijel, 2019.
- [20] Salam I.I, Bandoz T.J, Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon, Journal of colloid and interface Science, 264, 37-312, 2005.

- [21] Bagan M.E, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption, Annal de Chimie Science des Matériaux, 25, 615-626, 2000.
- [22] Petit N, Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photo catalyse TiO_2 / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, Thèse de Doctorat, Université de Rennes1, 2007.
- [23] Sun L.M, Meunier F, Adsorption : aspects théoriques, Techniques de l'ingénieur, 2, 1-20, 2007.
- [24] Crenga M.G, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables, par adsorption puis oxydation catalytique, Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2009.
- [25] Belle J.P, Jersale C, Elimination des fluorures par adsorption sur alumina active, TC. A.S.M, p 87-93, 1984.
- [26] Koller E, Aide-Mémoire Génie chimique.2^e édition ©Dunod, Paris, 2001,2005.
- [27] Tatianne Ferreira d'Oliveira, Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/ charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, Thèse de Docteur, Université Oleans, Ch.1, 2011.
- [28] Carmen M.C, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Docteur, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [29] Nicolas K, Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procédés de catalyse dans l'eau, Thèse de Doctorat, Université Artois, p12-19-20, 2010.
- [30] Smisek, 1970, De Laat 1988, Cookson, 1978.
- [31] Snoyink, 1967, Matson, 1971

- [32] Souifi I, Influence de la température d'activation sur le rendement d'adsorption du charbon actif sur le bleu méthylène, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [33] Gomellaet C, GUERREE H, Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales, 2^{ème} édition Eryrolles, Paris.
- [34] Deline F, L'épuration physico-chimique des eaux, Éditions Cebedoc, 1988.
- [35] Bouchelta C, Etude de l'adsorption des métaux Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} sur charbon actif en grain, modélisation, Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba 2003.
- [36] Ibanez E.F, Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [37] Manuel-adsorption Fiva, Absorption Gaz-Liquide, Inp Enciacet A7, 2015.
- [38] N'guessan J.K, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [39] Djidel T, Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Med-Boudiaf d'Oran, 2011.
- [40] Bouziane N, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2007.
- [41] Sekirifa M.L, Hadj-Mahammed M, Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issue de noyau de dattes et un charbon actif commercial, Laboratoire d'analyses physico-chimiques Université de Ouargla, Article N° 23, pp55-59, Juin 2005.
- [42] ZUEMVE M, Elimination des ions Mn (II) des solutions aqueuses par adsorption sur des charbons actifs préparés à partir des coques de noix de noisette, Mémoire de Master, Université de Masuku p3-4, 2012.

- [43] AYRAL C, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur le charbon actif chap1 p 8-9, Thèse de Docteur, Université de Toulouse, 2009.
- [44] Slasli M.A, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, 2002.
- [45] <https://www.bio-enligne.com/produits/141-cypres.html>.
- [46] Philippe D, Renaturation des berges de cours d'eau et phytoremédiation, Edition les presses agronomiques de Gembloux, 2013.
- [47] Muftah El-Naas H, Sulaiman Al-Zuhair, Aanal Abu Alhaija, Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, Chemical Engineering Journal, United Arab Emirates, 162, 997-1005, 2010.
- [48] Blais J.F, Dufresnes S, Mercier G, État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels, Revue des sciences de l'eau 12, 687-711,1999.
- [49] Perrin R, Schorff S.P, Chimie industrielle, 2^{ème} Edition Masson, Octobre 1997.
- [50] Ahmed M.J, Dhedan S.K, Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, Fluid Phase Equilibria, 317,9-14, 2012.
- [51] Mousavi H. Z, Hosseinifar A, and Jahed V, Removal of Cu (II) from wastewater by waste tire rubber ash, Journal of the Serbian Chemical Society, 75, 845-853, 2010.
- [52] Hameed B.H, Salman J.M, Njoku V.O, Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon, Chemical Engineering Journal 174-33-40, 2011.
- [53] Ngomsik A. F, Bee A, Siaugue J. M, Talbot D, Cabuil V, Cote G, Co (II) removal by magnetic alginate beads containing cyanex 272®, Journal of Hazardous Materials, 166, 1043 1049, 2009.

- [54] Amarasinghe B, Lead and cadmium removal from aqueous medium using coir pith as adsorbent: batch and fixed bed column studies, *Journal of Tropical Forestry and Environment*, 1, 36-47, 2011.
- [55] Malkoc E, Nuhoglu Y, Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: adsorption on a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, 135, 328-336, 2006.
- [56] El-Moselhy K. M, Abdel-Azzem M, Amer A, Al-Prol A. E, Adsorption of Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by using rice husk adsorbent physical chemistry, *An Indian Journal*, 12, 109, 2017.
- [57] Liu X, Hu Q, Fang Z, Zhang X, Zhang B, Magnetic chitosan nanocomposites: A useful recyclable tool for heavy metal ion removal, *Langmuir*, 25, 3-8, 2008.
- [58] Goel J, Kadirvelu K, Rajagopal C, Garg V. K, Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, 125, 211-220, 2005.
- [59] Varank G, Demir A, Yetilmezsoy K, Top S, Sekman E, Bilgili M. S, Removal of 4-nitrophenol from aqueous solution by natural low-cost adsorbents, *Indian Journal of Chemical Technology*, 19, 7-25, 2012.
- [60] Ozacarm M, Asengil I, Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solution, *Hazard Mater v (98)*: 211-224, 2003.
- [61] Joseph O, Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat Chimie de Lyon, 2009.
- [62] HO Y. S, Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fern, *Water Res*, 37-2323-2330, 2003.
- [63] Qihong H, Zhiping X, Shizhang Q, Haghserht F, Michael-Wilson G, Qing L, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J Colloid Inter Sci*, 308 191-199, 2007.

- [64] Hameed B. H, Shaarani F. W, Batch adsorption of 2, 4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste, *Desalination*, 255-159-164, 2010.
- [65] Baccar R, Sarra M, Bouzid J, Feki M, Blanquez P, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by product, *Chem. Eng. J*, 211- 212 310-317, 2012.
- [66] Dawood S, T. K Sen, Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design, *Water Research* 46-1933-1946, 2012.
- [67] Dehghani M, Nasser Karamimanesh S, Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) Herbicide in the aqueous phase using modified granular activated carbon. *J. Environ. Health Sci. Eng*, 2-28-38, 2014.
- [68] Wong Y.C, Szeto Y.S, Cheung W.H, McKay G, Equilibrium studies for acid dye adsorption onto chitosan, *Langmuir* 19-7888-7894, 2003.

Résumé

L'objectif de cette étude est de présenter les résultats d'essais d'élimination du cuivre par des procédés de d'adsorption sur des déchets cyprès. Les essais d'adsorption ont montré que le déchet cyprès était plus efficace. La fixation du cuivre sur le bio-char est rapide et est améliorée avec l'augmentation des doses de charbon actif (CADC), de la concentration initiale en cuivre. Ces paramètres ont influencé l'élimination. Les isothermes de Langmuir, Freundlich ont été appliquées pour déterminer l'efficacité des biomatériaux comme adsorbant. Les résultats ont montré que les isothermes sont linéaires, que la réaction suit la cinétique du deuxième ordre. Ceci conclut que le bio-char naturelle peut être utilisée efficacement comme adsorbant pour l'élimination du cuivre (II) dans une solution aqueuse.

Mots clés : biomatériaux, cuivre, adsorption, élimination, cyprès.

Abstract:

The objective of this study is to present the results of copper removal tests by adsorption processes on cypress waste. Adsorption tests showed that cypress waste was more effective. The fixation of copper on the bio-char is rapid and is improved with increasing doses of activated carbon (CADC), the initial concentration of copper. These parameters influenced the elimination. Langmuir, Freundlich isotherms have been applied to determine the effectiveness of biomaterials as adsorbents. The results showed that the isotherms are linear, that the reaction follows second-order kinetics. This concludes that natural bio-char can be effectively used as an adsorbent for the removal of copper (II) removal in aqueous solution.

Key words : biomaterials, copper, adsorption, elimination, cypress.