



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. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :

**Allaoua Bachir**

Le : dimanche 13 septembre 2020

*Etude de l'élimination de cuivre dans l'eau par le charbon  
activé (coques de noix)*

---

**Jury :**

Dr. Sakri Adel	MCA	Université de Biskra	Président
Mme. Rehali Hanane	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Mme. Elbar Djenette	MRB	CRSTRA Biskra	CO-Rapporteur
Mme. Hamdi Ines	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019 - 2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## Remerciement

*En premier lieu, nous remercions ALLAH le tout puissant de nous permis de mener à bien ce travail.*

*Je tiens à exprimer nos plus profonds et sincères remerciements à notre encadreur « M<sup>eme</sup> ELBAR Djenette et M<sup>eme</sup> REHALI Hanane », pour sons conseils éclairés et son remarques très perspicaces et leur responsabilité qui ont guidés très efficacement long de ce travail.*

*Je remerciement vivement tous les membres du jury « Dr SAKRI Adel, M<sup>eme</sup> HAMDI Ines » qui ont biens accepté de juger notre travail.*

*J'adresse nos vifs remerciements à Tous les personnels techniques et administratifs de l'université de Biskra, de faculté science et technologie, département de chimie industrielle.*

*Enfin nous le remercie pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant ce travail.*

*Merci...*

## *DEDICACE*

*Je tiens à remercier en premier lieu Dieu le tout Puissant qui nous ma donné les capacités physiques et morales ainsi que le courage et la santé pour la réalisation de ce travail.*

*Je dédie ce travail :*

*A ma mère, puis à ma mère, puis à ma mère, qui a été une supportrice dans cette vie et une amie de mon chemin dans ce travail, j'espère que vous être fier de moi et de mon travail*

*A mon cher frère **Khalel**.*

*A tous mes amis et collègues, en particulier mon cher ami et mon âme sœur **Sadek Allaoua**.*

*A tous ceux qui me sont chers, à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement.*

## *Sommaire*

Remerciements	I
Dédicace	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV
Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Généralité sur le phénomène d'adsorption</b>	
I.1. Définition de l'adsorption	3
I.2. Types d'adsorption	3
I.2.1. Adsorption physique	4
I.2.2. Adsorption chimique	4
I.3. Isotherme d'adsorption	5
I.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	6
I.4.1. Modèle de Langmuir	6
I.4.2. Modèle de Freundlich	7
I.4.3. Modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	8
I.5. La cinétique d'adsorption	9
I.6. Mécanisme d'adsorption	10
I.7. Facteurs influençant d'adsorption	10
I.8. Les adsorbants	12
I.9. Les grands types d'adsorbants « physiques »	12
I.9.1. Les charbons actifs	12
I.9.2. Les zéolithes	12
I.9.3. Les alumines activées	13
I.9.4. Les gels de silice	13
I.9.5. Les argiles activées	13
I.10. Charbon actif	15
I.10.1. Définition	15
I.10.2. Les différentes formes du charbon actif	15
I.10.2.1. Le Charbon actif en grain (GAC)	15
I.10.2.2. Le Charbon actif en poudre (CAP)	16

I.10.3. Les étapes de préparation des charbons actifs	16
I.10.3.1. Choix du matériau d'origine	16
I.10.3.2. La carbonisation	16
I.10.3.3. L'activation	17
I.10.3.3.1. Activation physique	17
I.10.3.3.2. Activation chimique	17
I.10.4 Les différentes méthodes d'analyse de charbon (coques des noix)	18
I.10.4.1. La spectrométrie infrarouge	18
I.10.4.2. Spectrophotomètre UV-Visible	19
I.10.4.3. Diffraction des rayons X (D.R.X)	21
I.10.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)	22
I.11. Les caractéristiques physico-chimiques de charbon brute et charbon activé	23
I.11.1. Le pH	23
I.11.2. Conductivité	23
I.11.3. Salinité	23
I.11.4. TDS	24
I.11.5. Teneur d'humidité	24
I.11.6. Taux d'activation $T_a$ (%)	24
I.11.7. Rendement de pyrolyse <b><math>R_p</math></b> (%)	25
I.11.8. Pourcentage de la matière organique et le taux des cendres	25
I.11.8.1. Le Taux des cendres	25
I.11.8.2. Pourcentage de la matière organique	25
I.12. Domaine d'application de l'adsorption	26
I.13. Avantages et inconvénients	26
<b>Chapitre II : Elimination de cuivre (II) par un charbon synthétisée et préparé par des</b> couques de noix	
II.1. Les produits et les équipements utilisés	27
II.2. Préparation de charbon actif à partir des coques des noix	28
II.2.1. Purification et séchage	28
II.2.2. Broyage	28
II.2.3. Tamisage	29

II.2.4. Activation chimique par L'acide citrique	30
II.2.5. Carbonisation	30
II.2.6. Lavage	31
II.2.7. Stockage	32
II.3. Détermination les caractéristiques physico-chimiques de charbon brute et Charbon activé	32
II.3.1. Le pH	32
II.3.2. Conductivité	33
II.3.3. Salinité	34
II.3.4. TDS	34
II.3.5. Teneur d'humidité	35
II.3.6. Taux d'activation $T_a$ (%)	35
II.3.7. Rendement de pyrolyse <b>R<sub>p</sub></b> (%)	36
II.3.8. Pourcentage de la matière organique et le taux des cendres	37
II.3.8.1. Pourcentage de la matière organique	37
II.3.8.2. Le taux des cendres	37
II.4. Préparation de la solution mère de sulfate de cuivre	37
II.4.1. Caractéristiques physico-chimiques de sulfate de cuivre	37
II.4.2. Préparation des solutions	38
II.4.2.1 Préparation d'une solution de concentration $C = 2000\text{ppm}$ , 5000ppmet 8000ppm de sulfate de cuivre de formule générale $(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O})$ (phase aqueuse)	38
II.4.1.2. Dosage de Sulfate de cuivre	39
II.5. Description des essais d'adsorption du cuivre sur le charbon actif	40
II.6. Les paramètres d'influence sur l'adsorption	42
II.6.1. Influence de temps de contact	42
II.6.2. Effet de masse de charbon actif	44
II.7. Isotherme d'adsorption	46
II.7.1. Loi de Freundlich	46
II.7.2. Loi de Langmuir	47
II.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption	48

II.8.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	48
II.8.2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre	49
Conclusion général	51
Références bibliographiques	
Résumé	

**Liste des figures**

<b>Figure I.1</b> : Schéma représentant le phénomène d'adsorption	3
<b>Figure I.2</b> : modèle d'une monocouche.	6
<b>Figure I.3</b> : Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH.	8
<b>Figure I.4</b> : modèle des multicouche.	8
<b>Figure I.5</b> : Isotherme d'adsorption de B.E.T.	9
<b>Figure I.6</b> : Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.	9
<b>Figure I.7</b> : Le mécanisme d'adsorption.	10
<b>Figure I.8</b> : Charbon actif.	15
<b>Figure I.9</b> : charbon actif en grain.	15
<b>Figure I.10</b> : charbon actif en poudre.	16
<b>Figure I.11</b> : Les étapes de fabrication du charbon actif.	18
<b>Figure I.12</b> : Schéma d'une spectroscopie infrarouge.	19
<b>Figure I.13</b> : Schéma d'un spectrophotomètre.	20
<b>Figure I.14</b> : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre.	21
<b>Figure I.15</b> : Illustration de la loi de Bragg.	22
<b>Figure I.16</b> : Interaction électron-matière.	23
<b>Figure II.1</b> : Nettoyage et séchage de coques de noix.	27
<b>Figure II.2</b> : Broyage des coques des noix.	28
<b>Figure II.3</b> : Tamisage des coques des noix.	28
<b>Figure II.4</b> : l'activation et séchage le charbon actif (coques des noix).	29
<b>Figure II.5</b> : Les creuser dans le four à moufle. Le charbon actif après la Carbonisation à (t = 4h, T = 600°C).	30

<b>Figure II.6 :</b> lavage de charbon actif.	30
<b>Figure II.7 :</b> le charbon brute et charbon actif obtenues.	31
<b>Figure II.8 :</b> Appareil de mesure de la TDS, conductivité et la salinité.	32
<b>Figure II.9 :</b> Solutions du Sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) à différentes concentrations (2g/l, 5g/l, 8g/l).	38
<b>Figure II.10 :</b> Spectre visible du sulfate de cuivre (5g/l, 8g/l) de longueur d'onde Maximale (810nm).	38
<b>Figure II.11 :</b> Courbe d'étalonnage en spectrophotométrie UV-visible de la solution Sulfate de cuivre.	39
<b>Figure II.12:</b> Le procédé d'agitation.	40
<b>Figure II.13 :</b> étape de filtration de charbon actif (des coques de noix).	40
<b>Figure II.14:</b> influence de la concentration de Cuivre de charbon actif préparé à Partir des coques de noix sur l'adsorption de cuivre. Vitesse D'agitation=120 tr/min, pH =6.88 et Température =18°C.	42
<b>Figure II.15:</b> rendement d'élimination du Cuivre en fonctions de temps.	43
<b>Figure II.16 :</b> Influence de la masse du charbon actif issu des coques de noix Sur l'adsorption des ions de cuivre. $[\text{C}^{+2}]_0 = .8000\text{ppm}$ , vitesse D'agitation=300 tr/min, temps de contact=120min, pH =6.88 et Température =18 °C.	44
<b>Figure II.17 :</b> rendement d'élimination du Cuivre en fonctions de masse de charbon Actif des coques de noix.	44
<b>Figure II.18 :</b> présentation du modèle de Freundlich sur l'adsorption de cuivre par Des coques de noix.	45
<b>Figure II.19 :</b> Présentation de modèle de Langmuir sur l'adsorption de cuivre par Des coques de noix.	46
<b>Figure II.20 :</b> la cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption de cuivre(II)	48

Par un charbon actif des couques de noix.

**Figure II.21** : la cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption de cuivre (II) 49

Par un charbon actif des couques de noix.

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	5
<b>Tableau I.2 :</b> caractéristiques des principaux adsorbants industriels.	14
<b>Tableau II. 1 :</b> différents volumes de $C_6H_8O_7$ (0.1 N) pour l'activation chimique De charbon brute (coques de noix).	29
<b>Tableau II.2 :</b> détermination le pH de solution (charbon brute (250 °C) +charbon Brute (400 °C) + charbon actif (600°C)).	32
<b>Tableau II.3 :</b> détermination la conductivité de solution (charbon brute (250 °C) +charbon brute (400 °C) + charbon actif (600°C)).	32
<b>Tableau II.4 :</b> détermination la salinité de solution (charbon brute (250 °C) +charbon Brute (400 °C) + charbon actif (600°C)).	33
<b>Tableau II.5 :</b> détermination TDS de solution (charbon brute (250 °C) +charbon Brute (400 °C) + charbon actif (600°C)).	33
<b>Tableau II.6 :</b> la détermination et la comparaison la teneur d'humidité H(%) et La matière sèche MS (%) des coques de noix.	34
<b>Tableau II.7:</b> détermination le taux d'activation $T_a$ (%) de charbon (coques de noix).	35
<b>Tableau II.8:</b> détermination le rendement de $R_p$ %de Charbon (coques de noix).	35
<b>Tableau II.9 :</b> Détermination Le pourcentage de la matière organique MO (%) et Le taux des cendres T.C(%) de Charbon actif (coques de noix).	36
<b>Tableau II.10 :</b> Les propriétés physico-chimiques de sulfate de cuivre.	37
<b>Tableau II.11 :</b> Résultat de l'étalonnage du sulfate de cuivre.	39
<b>Tableau II.12 :</b> Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich.	47
<b>Tableau II.13 :</b> Résultats relatifs aux modèles cinétiques de pseudo- Second Ordre.	49

# *Introduction Générale*

## *Introduction Générale*

Actuellement, à travers toute la planète, les efforts relatifs à la préservation de l'environnement à savoir la faune et la flore prennent une grande importance au cours du temps. Aussi ce domaine d'environnement attire l'attention de tous les chimistes verts surtout en ce qui concerne la pollution des eaux et leurs contaminations par les colorants.

Les colorants sont invariablement rejetés dans les résidus industriels qui affectent le milieu aquatique, les sols et par conséquent les plantes. La présence de molécules organiques variées, en particulier avec des noyaux aromatiques, ainsi que la grande stabilité des colorants modernes, conduit à l'inefficacité des traitements classiques tant physico-chimiques que biologiques dans l'élimination [1].

Les charbons activés sont très connus et très utilisés dans le monde industriel. Ce sont des matériaux carbonés poreux par pyrolyse de biomasse, qui subissent ensuite une activation qui leur confère une structure poreuse interne très développée. L'étude des conditions de pyrolyse (nature de biomasse, température, vitesse de chauffe) et l'activation (physique et chimique) permettent d'optimiser la porosité [2].

L'adsorption est un procédé beaucoup plus classique, très utilisé depuis longtemps et dans plusieurs domaines, dont les avantages principaux sont la simplicité de mise en œuvre et la très grande efficacité, même à faible concentration, quand on utilise des adsorbants performants. Les deux grands inconvénients de l'adsorption résultent de la non-destruction de la pollution (seulement retenue sur l'adsorbant) et surtout de son accumulation sur l'adsorbant qui finit par le rendre inefficace quand il est saturé. L'élimination des polluants, permettant de régénérer cet adsorbant, est le plus grand défi à relever pour asseoir la compétitivité des procédés d'adsorption hors du domaine des polluants extrêmement dilués (micropolluants). Parmi les adsorbants performants, le charbon actif (CA) est de très loin le matériau le plus utilisé, vu son rapport performance/prix. De nombreuses techniques de régénération existent, avec des performances variées suivant l'adsorbant et l'adsorbat, mais pour l'instant, en traitement d'eau à l'échelle industrielle, seul un traitement à haute température (900°C) est validé, nécessitant des unités spécifiques rares et donc aussi des transports coûteux. Sans ce traitement ex situ onéreux le charbon actif usé est classé en déchet à incinérer [3].

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

Ce mémoire comporte deux chapitres :

Le premier chapitre, présente une étude bibliographique relative au phénomène d'adsorption, les types et les facteurs influençant sur la préparation du charbon actif (coques de noix)

Le deuxième chapitre étudie les étapes de préparation de charbon brute et charbon activée à partir des coques des noix et étudie les différentes techniques d'analyses, En ce qui concerne les caractéristiques physico-chimiques des échantillons de charbon brute et de charbon activé,

Les résultats expérimentaux et les isothermes d'adsorption ainsi que leur discussion sont aussi présentés dans le deuxième et dernier chapitre.

Enfin, nous exposons la conclusion générale de cette étude où nous résumons l'essentiel de nos résultats.

# *Partie théorique*

***Chapitre I :***  
***Généralité sur le phénomène***  
***d'adsorption***

## I.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (solide, gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules de gaz, ions métalliques, molécules organiques... etc. [4].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Ces ont soit de nature organique soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice...etc. [5].

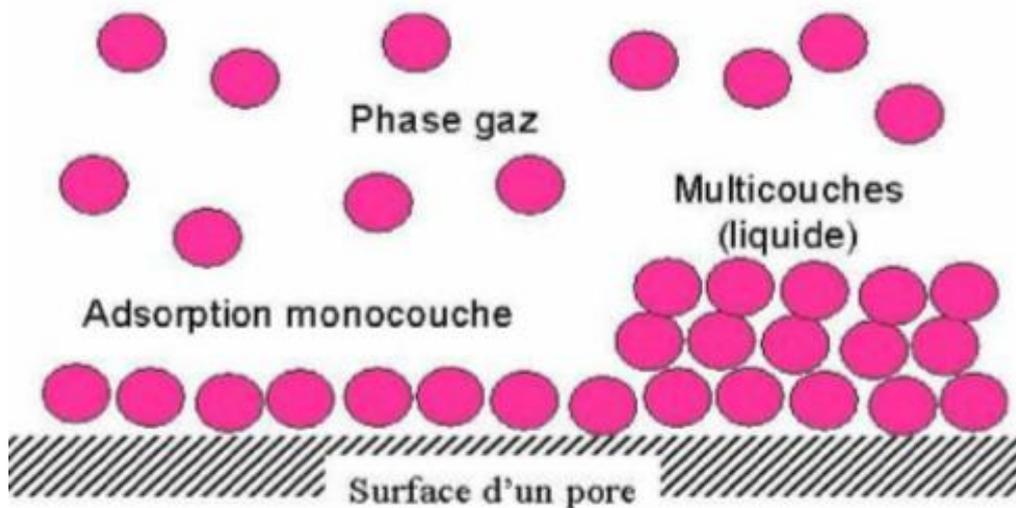


Figure I.1 : Schéma représentant le phénomène d'adsorption [6]

## I.2. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : adsorption physique, adsorption chimique [7].

**I.2.1. Adsorption physique**

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [8].

**I.2.2. Adsorption chimique**

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre un peu long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [8].

**Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [9].**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

### **I.3.Isotherme d'adsorption**

Une isotherme est obtenue à partir d'essais expérimentaux effectués à température constante. On introduit des quantités connues d'adsorbant dans les volumes de fluides à traiter. Au bout d'un temps de contact suffisant, on mesure la concentration résiduelle de polluant en solution. On cherche à établir une relation entre la phase liquide et la phase solide [10].

La masse de polluant adsorbé sera égale à :

$$X = (C_0 - C_e) V \dots\dots\dots (1)$$

**X** : masse d'impureté adsorbée (mg).

**C<sub>0</sub>** : concentration initiale en polluant dans la solution (mg/l).

**C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre (finale) dans la solution (mg/l).

**V** : volume de solution (litres).

Une isotherme est une courbe qui représente la variation de **X/m** en fonction de **C<sub>e</sub>**, **m** étant la masse d'adsorbant utilisé.

➤ Les trois isothermes les plus connues sont celles de LANGMUIR, de FREUNDLICH et BRUNAUER-EMMET-TELLER (B.E.T) [11].

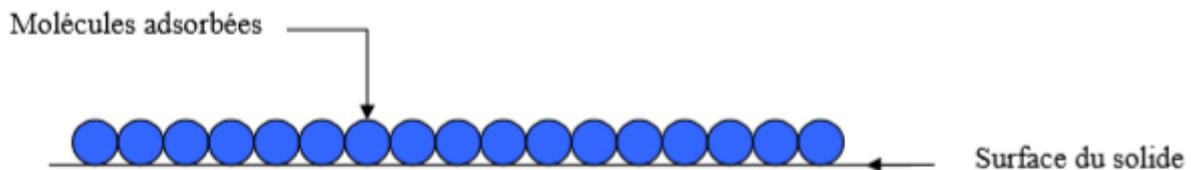
## I.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

### I.4.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de LANGMUIR a été proposée en 1918. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- 1- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- 2- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule.
- 3- Les différents sites ont la même affinité pour un type de soluté.
- 4- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents, il n'y a donc pas interaction entre molécules adsorbées [10].

Tous ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche [11].



**Figure I.2** : modèle de Langmuir.

L'équation de LANGMUIR est la suivante [10] :

$$Q_e = \frac{X}{m} = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \dots \dots \dots (2)$$

**b** : constantes déterminées expérimentalement.

**C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre (mg/l).

**X** : quantité d'impuretés fixée (mg /l).

**m** : masse du matériau adsorbant.

Linéarisation : En inversant l'équation (1) on trouve :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0C_e} \dots \dots \dots (3)$$

**I.4.2. Modèle de Freundlich :**

L'isotherme de FREUNDLICH a été présentée en 1926 et repose sur les hypothèses suivantes :

- 1- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
- 2- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules.
- 3- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation empirique de FREUNDLICH est la suivante :

$$Q = \frac{X}{m} = K C_e^{1/n} \dots \dots \dots (4)$$

Où **K** et **n** sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque solution et chaque température [11].

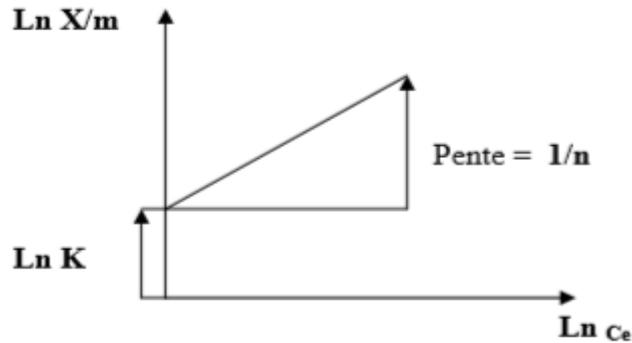
Sous sa forme logarithmique elle devient :

$$\ln Q_e = \ln \frac{X}{m} = \ln (K C_e^{1/n}) = \ln K + (1/n) \ln C_e \dots \dots \dots (5)$$

Cette équation est celle d'une droite d'ordonnée :  $\ln \frac{X}{m}$  et d'abscisse  $\ln C_e$  . La valeur de

**1/n** est habituellement comprise entre 0,3 et 0,5.

L'équation de FREUNDLICH représente assez bien la physisorption et la chimisorption sur de nombreux solides. Elle est considérée comme un cas particulier de l'équation de LANGMUIR.

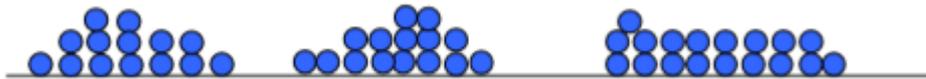


**Figure I.3:** Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH.

#### I.4.3. Modèle de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER)

L'isotherme de BET, proposée en 1938, repose sur les hypothèses suivantes :

- plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- chaque site est indépendant des sites voisins.
- l'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les molécules successives suivantes [12].



**Figure I.4:** modèle de BET.

Ce modèle a peu d'application en phase aqueuse. Il est utilisé surtout pour l'adsorption des gaz sur un solide.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de BET s'écrit :

$$\frac{X}{m} = \frac{K C_e X_0}{(C_s - C_e) \left[ 1 + \frac{(K-1)C_e}{C_s} \right]}$$

$X_0$  : Masse d'impuretés adsorbées par la première couche par unité de charbon.

$C_s$  : Concentration de saturation.

$K$  : Coefficient déterminé empiriquement [10].

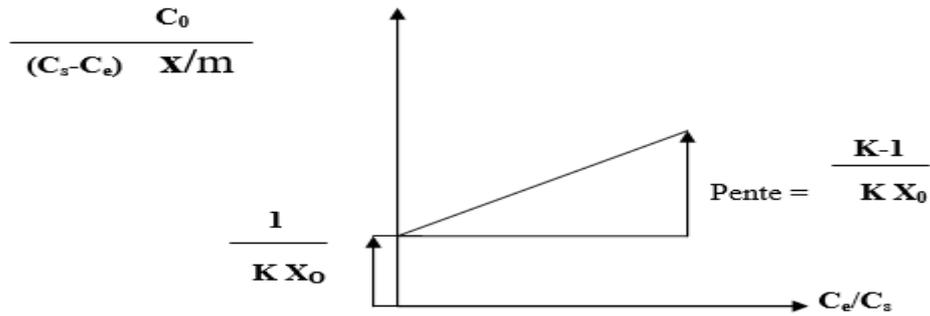


Figure I.5 : Isotherme d'adsorption de B.E.T.

### I.5. Cinétique d'adsorption :

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétiques doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption [13], représenté par la (Figure I.6) fait intervenir les étapes suivantes :

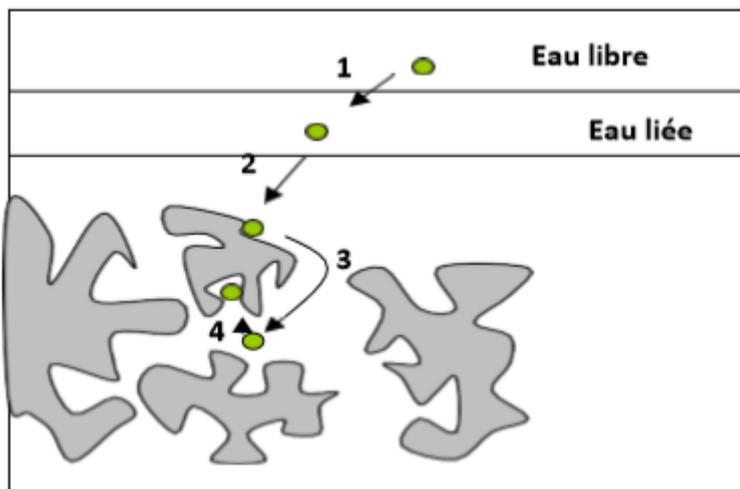


Figure I.6: Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.

**Étape n°1 :** Transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers la couche interne (Étape très rapide).

**Étape n°2 :** Déplacement de l'eau liée jusqu'au contact avec le charbon. (Étape rapide).

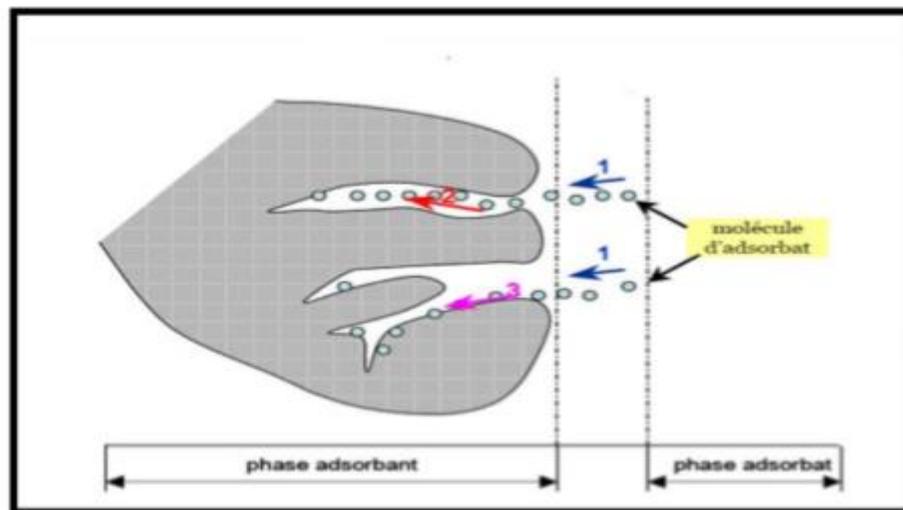
**Étape n°3 :** Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration. (Étape lente).

**Étape n°4 :** Adsorption dans un micropore. (Étape très rapide) [14].

## I.6.Mécanismes d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant [15]. Ce processus se déroule en trois étapes [16] (Figure I.8).

- **Diffusion externe :** elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide [15 et 16].
- **Diffusion interne :** les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.
- **Réaction d'adsorption :** elle 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 [15 et 16].



**Figure I.7:** Le mécanisme d'adsorption [17].

## I.7.Facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux paramètres qui sont:

### ❖ La surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse.

Elle est exprimée en ( $m^2/g$ ). L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption [17].

Cette surface dépend de la surface spécifique géométrique, de la surface des crevasses, des marches, des pores et autres imperfections de surface. Elle dépend aussi de la taille des solides (adsorbant). Chaque fois qu'un solide est divisé en particules plus petites, il y a augmentation de la surface exposée.

#### ❖ **Le pH**

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre chargée [17].

#### ❖ **La nature de l'adsorbat**

D'après la règle de LUNDELIUS : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant [17].

#### ❖ **La température**

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de la température du type Arrhenius [17].

#### ❖ **La nature de l'adsorbant**

Toute surface solide, y compris la surface miroitante des cristaux se présente rugueuse au à l'échelle microscopique. Donc « tout solide est un adsorbant potentiel », mais la capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis du même adsorbat [17].

Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, en particulier:

- ✓ Les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques.
- ✓ Le volume des pores et leur distribution.
- ✓ La surface spécifique, variant généralement de 600 à 1500  $m^2/g$

### ❖ Cas de mélanges

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption [17].

## I.8. 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 [18].

## I.9. 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 [19].

### I.9.1. 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 [19].

### I.9.2. Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale  $(AlO_2M, nSiO_2)$  où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et  $n > 1$ . 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<sup>-1</sup>, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires [19].

**I.9.3. Les alumines activées**

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui conduit à un produit de composition approximative  $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ , possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements  $\text{Al-OH}$ , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles [19].

**I.9.4. 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  $\text{Si-OH}$  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 [19].

**I.9.5. 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 [19].

Tableau I.2 : caractéristiques des principaux adsorbants industriels. [20]

Types d'adsorbants	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthode d'obtention et principales caractéristiques
<b>Les charbons actifs</b>	- Charbon ou matériau végétal.	- préparés par pyrolyse. - plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement
<b>Les zéolithes</b>	- Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2 M, n SiO_2)$ . (M est un métal alcalin ou alcalino-terreux, $n \geq 1$ ).	- cristaux de synthèse. - plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique.
<b>Les alumines activées</b>	$Al_2O_3, 0,5 H_2O$ .	- produit de synthèse. - surface couverte de groupements Al OH - adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - adsorbants amorphes, moyennement polaire et hydrophiles. - surface spécifique 150 à 300 $m^2/g$
<b>Les gels de silice</b>	$(SiO_2)_n, (H_2O)_x$	- procédé hydrothermal. (formation du $[Si(OH)_4]$ puis polycondensation progressive) - surface couverte de groupements Si OH. - adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - surface spécifique 350 à 800 $m^2/g$ .
<b>Le noir animal</b>	Os d'animaux	- Carbonisation en absence d'air - surface spécifique de l'ordre de 120 $m^2/g$ .
<b>Les argiles activées</b>	Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes.	- produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. - structure cristalline différente de celle des Zéolithes.

## I.10. Charbon actif

### I.10.1. Définition

Le charbon actif (ou activité carbone) ou encore charbon activé est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse (figure I.8).

C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant [21].



Figure I.8 : Charbon actif.

### I.10.2. Les différentes formes du charbon actif

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes : en **poudre** ou en **granulé**.

#### I.10.2.1. Le Charbon actif en grain (GAC)

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse [22].



Figure I.9 : charbon actif en grain[23].

### **I.10.2.2. Le Charbon actif en poudre (CAP)**

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18mm (US Mes h 80). Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux [22].



**Figure I.10** : charbon actif en poudre [23].

## **I.10.3. Les étapes de préparation des charbons actifs**

### **I.10.3.1. Choix du matériau d'origine**

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [24], peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation de résidus de la fabrication du café [25] ou de la pyrolyse de boues activées [26]. L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets. La nature du matériau de départ, ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores.

### **I.10.3.2. La carbonisation**

La carbonisation ou la pyrolyse est une décomposition thermique appliqué sur la matière première à haute température dans l'intervalle de (400°C à 1000°C) dans un four sous vide, ou avec un courant continu d'un gaz inerte (ex : azote), afin de minimiser le contact entre les produits carboné et les produits volatiles. A partir l'effet de chaleur les gaz volatiles va dégager, et par conséquence la substance restant va être plus riche en carbone. Le but de la carbonisation est d'obtenir un produit fortement carboné, par le dégagement des gaz volatils et les hétéroatomes (H, O), mais sa structure poreuse reste très limitée, ce qui nécessite de procéder à l'activation pour développer la structure poreuse [27].

**I.10.3.3. L'activation**

A pour but le développement de la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, élargir les pores créés durant le processus de carbonisation, et à créer les fonctions de surface (généralement oxyde) qui sont à l'origine des interactions entre les solides et les solutés adsorbés.

On distingue deux types d'activation : activation physique ou activation chimique.

**I.10.3.3.1. Activation physique :** l'activation physique consiste en une oxydation à haut température (800-1000°C) par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés sont : l'air, la vapeur d'eau, ainsi que le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), ou encore un mélange de ces gaz.

**I.10.3.3.2. Activation chimique :** met en jeu un agent chimique tel que le chlorure de zinc, l'acide phosphorique ou sulfurique, le KOH, ...etc. Elle favorise la déshydratation puis une réorganisation structurelle à des températures comprises entre (400°C et 800°C), ces températures sont inférieures à celles du procédé physique. Ces traitements d'activation ont pour but de développer et de moduler la structure poreuse du charbon et conduisent à une très forte augmentation de sa surface spécifique [28].

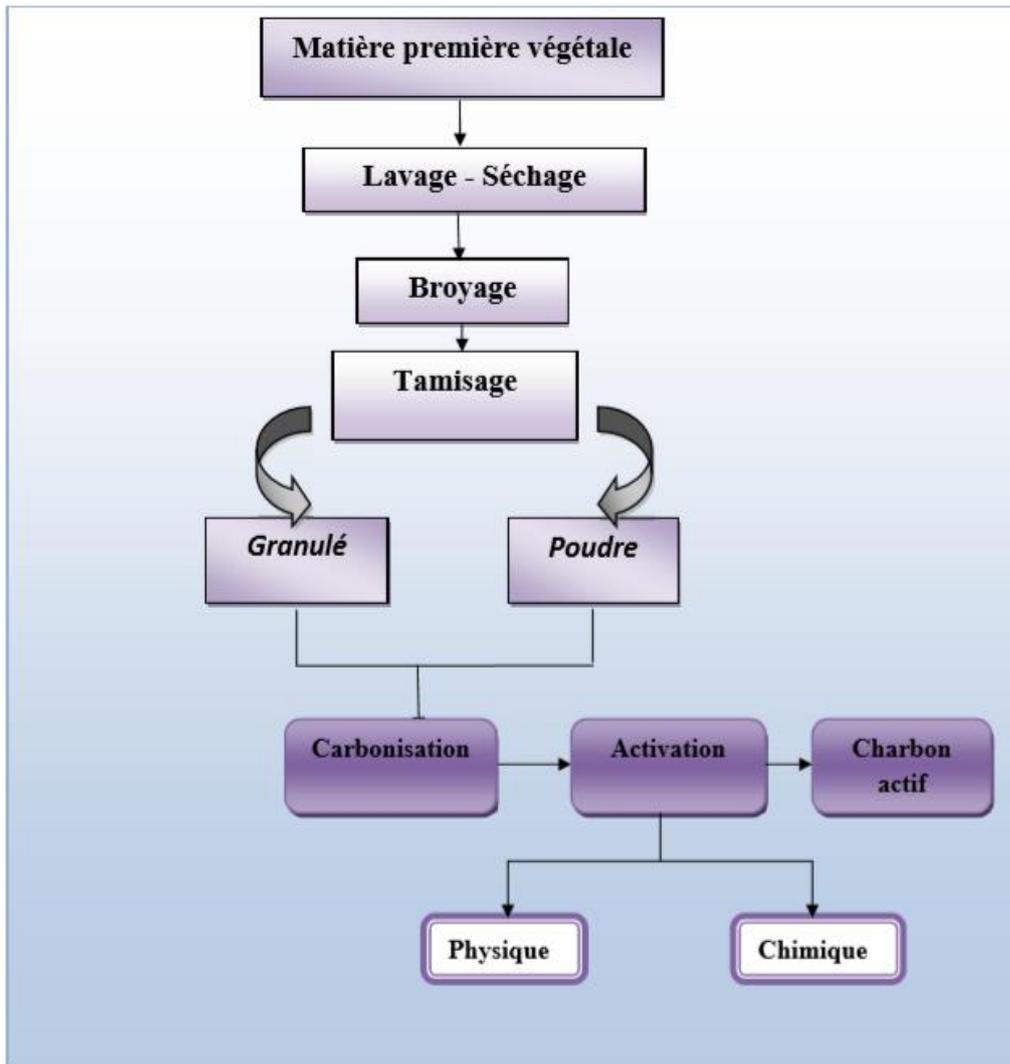


Figure I.11: Les étapes de fabrication du charbon actif [29].

## I.10.4 Les différentes méthodes d'analyse de charbon (coques des noix)

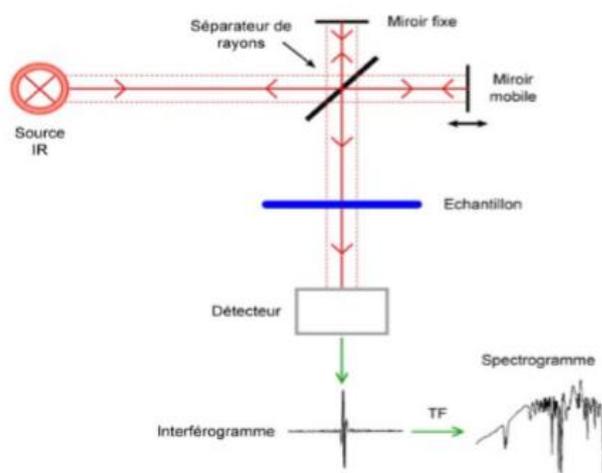
### I.10.4.1. La spectrométrie infrarouge

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Expérimentes on the Réfrangibilité of the invisible Rays of the Sun ». En plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible il observe une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes  $\lambda$  comprises entre 1 et 1000  $\mu\text{m}$ , soit nombre d'ondes  $\nu = 1/\lambda$  compris entre 1 et  $10^{-3}\text{ m}^{-1}$ . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle

du moyen infrarouge ( $\lambda$  comprise entre 2.5 et 25  $\mu\text{m}$  soit  $\nu$  compris entre 0.04 et 0.4  $\text{cm}^{-1}$ ). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [30].



**Figure I.12 :** Schéma d'une spectroscopie infrarouge [31].

#### I.10.4.2. Spectrophotomètre UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'abondance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes ; ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800 nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultraviolet.

- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci, les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'ondes et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde ( $\lambda$ ) traversant un milieu homogène d'épaisseur L. Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer-Lambert [32] :

$$A = \text{Log} (I_0/I) = \epsilon \cdot I \cdot C$$

Avec:

A : Absorbance ;

$\epsilon$ : coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ );

L : Epaisseur de la cuve (cm) ;

C : Concentration molaire du composé dosé (mol/L) ;

$I_0$  : Intensité initiale de la lumière traversée ;

I : Intensité de la lumière transmise ;

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif.

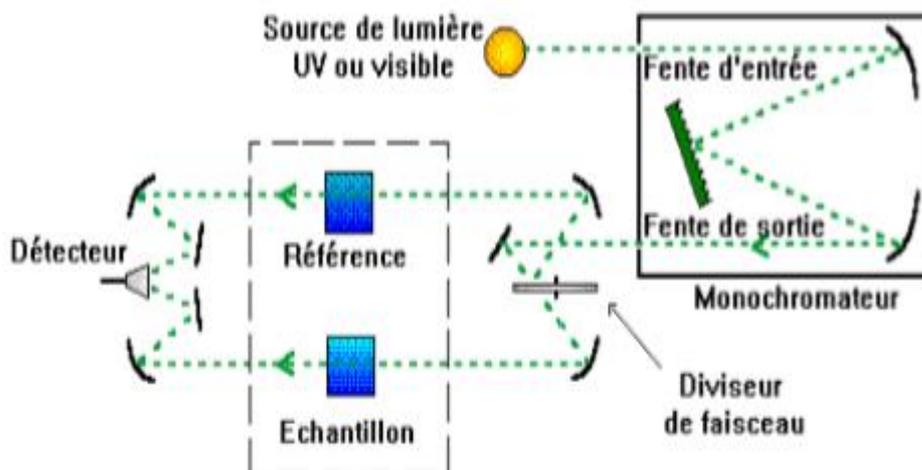


Figure I.13 : Schéma d'un spectrophotomètre [31].

**I.10.4.3. Diffraction des rayons X (D.R.X)**

L'analyse radiocristallographie permet l'identification des espèces cristallines. Elle consiste à suivre la diffraction des rayons X sur les solides selon la loi de Bragg [32]:

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

$\lambda$ : longueur d'onde de la source,

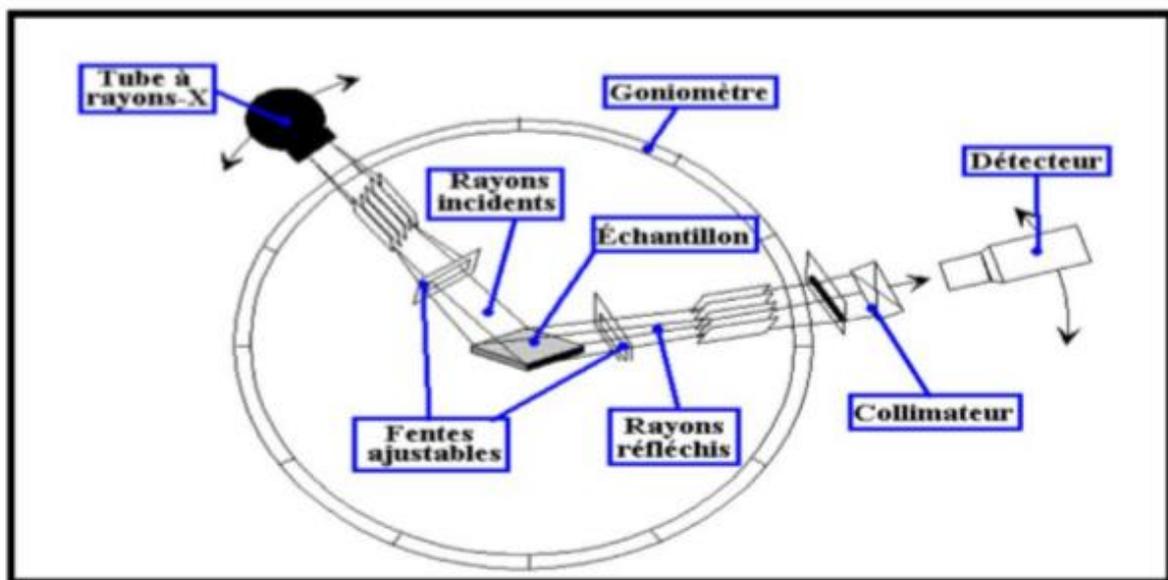
$d$ : espacement entre deux plans parallèles du réseau cristallins

$\theta$ : angle entre le faisceau incident et le réseau de plans.

Deux techniques expérimentales peuvent être utilisées :

- **Méthode des plaquettes orientées** : Une suspension d'argile est évaporée sur une plaquette en verre et séchée à température ambiante. On obtient ainsi une orientation préférentielle des particules selon les plans (001). Ces raies apparaissent très intenses.
- **Méthode des poudres** : Par cette technique aucune direction particulière n'est privilégiée. Ce qui permet de mettre en évidence le désordre des feuillets les uns par rapport aux autres

Le diffractomètre utilisé dans cette étude (par méthode des poudres) est le diffractomètre Bruker D8 Advance équipés d'un tube à anticathode de cuivre (longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha = 0.154184 \text{ nm}$ ).



**Figure I.14:** Principe de fonctionnement d'un diffractomètre [33].

Le principe de diffractomètre repose sur la réflexion sélective des rayons X par l'échantillon, avec utilisation de la loi de Bragg  $\lambda = 2d \sin \theta$  [35].

Où :

$\lambda$  : La longueur d'onde du faisceau incident.

$d$  : La distance inter-réticulaire entre les plans diffractant.

$\theta$  : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

Le domaine de l'angle ( $2\theta$ ) est compris entre 10 et 80°.

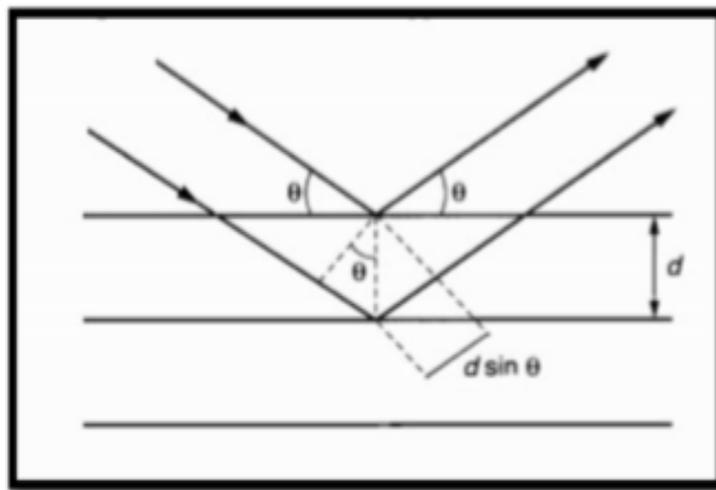


Figure I.15 : Illustration de la loi de Bragg [34].

#### I.10.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)

La microscopie électronique à balayage est une technique basée sur les interactions électrons–matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDX) donne une information semi-quantitative sur la composition chimique du matériau examiné (Bouna, 2012).

L'appareil utilisé (JOEL-JSM-6610LA) est doté d'un détecteur d'électrons secondaires pour les études morphologiques et d'un détecteur à électrons rétrodiffusés pour étudier la composition chimique en fonction de la densité atomique moyenne [32].

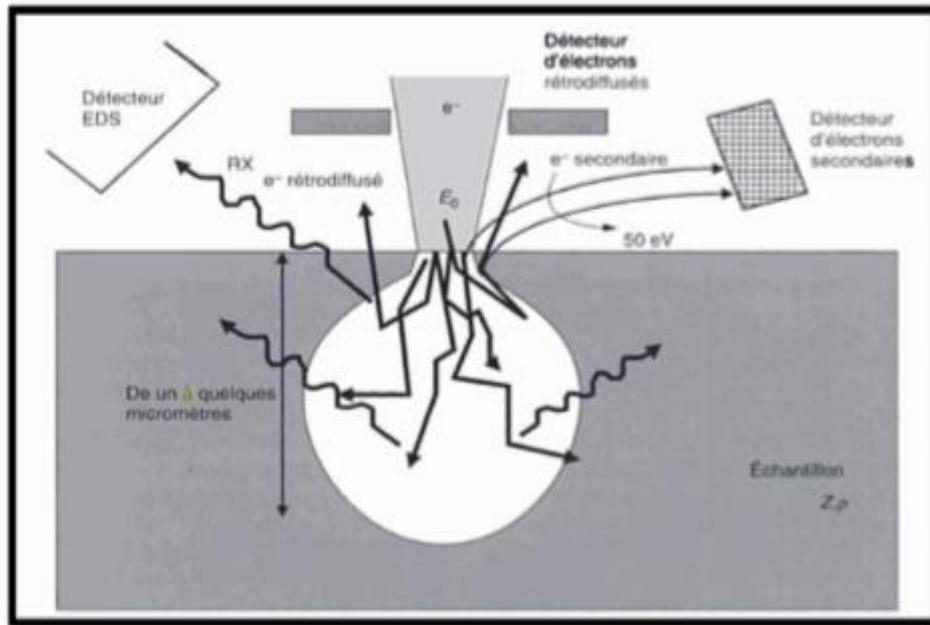


Figure I.16 : Interaction électron-matière [35].

## I.11. Les caractéristiques physico-chimiques de charbon brute et charbon activé

### I.11.1. Le pH

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport en acidité lorsque les noyaux sont en contact avec la solution contenant l'adsorbat, et permet une indication sur la nature de la surface externe des noyaux végétaux étudiés [36].

### I.11.2. Conductivité

La conductivité exprime la capacité d'un matériau de conduire le courant électrique. Dans les cas des métaux, c'est le mouvement des électrons qui assure le passage du courant. Dans les solutions aqueuses, ce sont les ions qui effectuent le transport des charges. Les ions résultent de la dissolution de sels, acides et bases. Plus le liquide contient d'ions, mieux il conduit le courant [37].

### I.11.3. Salinité

C'est la masse de sels (composés ioniques) dissous dans 1 L d'eau c'est-à-dire leur teneur globale en sels. Elle s'exprime en g par kg d'eau, L'eau douce et l'eau salée contiennent de nombreux sels minéraux, présents en concentration différentes [37].

#### I.11.4. TDS

Le TDS signifie total des solides dissous et représente la concentration totale des substances dissoutes dans l'eau. Le TDS est composé de sels inorganiques et de quelques matières organiques. Les sels inorganiques communs trouvés dans l'eau incluent le calcium, le magnésium, le potassium et le sodium qui sont tous des cations et des carbonates, nitrates, bicarbonates, chlorures et sulfates qui sont tous des anions [37].

#### I.11.5. Teneur d'humidité

Le taux d'humidité est un paramètre qui peut être déterminé par une simple expérience en suivant la perte de masse en fonction du temps à une température de 105 Oc. Le séchage des coques de noix à l'air libre, par simple évaporation, n'élimine pas totalement l'eau contenue dans le solide, donc un séchage à de plus fortes températures s'impose [38].

Le teneur d'humidité est donné par la relation suivant :

$$H\% = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} * 100$$

Avec :

**H%** : la teneur en humidité ;

**P<sub>1</sub>** : poids du creuset rempli avant séchage ;

**P<sub>2</sub>** : poids du creuset rempli après séchage ;

La matière sèche (MS) est obtenue comme suit :

$$MS\% = 100 - H\%$$

#### I.11.6. Taux d'activation Ta (%)

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

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

Avec :

**m<sub>initiale</sub>** : masse de l'échantillon avant activation (g) ;

**m<sub>final</sub>** : masse de l'échantillon après activation(g) ;

Ta : taux d'activation (%) [37]

### I.11.7. Rendement de pyrolyse $R_p$ (%)

On a étudié l'influence de la température de pyrolyse sur la porosité et sur la nature chimique de l'hydrolysats. Pour cette étape on pèse l'échantillon avant et après la pyrolyse et on calcule le rendement de pyrolyse  $R_p$ (%)selon l'équation suivant : [36]

$$R_p(\%) = \frac{m_f}{m_i} * 100$$

Avec :

$m_i$  : masse de l'échantillon avant pyrolyse (g) ;

$m_f$ : masse de l'échantillon après pyrolyse (g) ;

$R_p$ (%) : rendement de la pyrolyse.

### I.11.8. Pourcentage de la matière organique et le taux des cendres

#### I.11.8.1. Le Taux des cendres

Le Taux des cendres TC(%) est un critère très utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans le matériau de départ. Lorsque le pourcentage des cendres est élevé il est conseillé de nettoyer le produit de départ. Il est à signaler que la température à fixer pour la détermination de ce paramètre varie généralement en fonction de la nature de l'échantillon.

#### I.11.8.2. Pourcentage de la matière organique

Le pourcentage de la matière organique MO (%) est donné par la relation :

$$MO\% = \frac{(m_0 - m')}{m_0} * 100$$

Avec :

$m_0$  (g) : masse initiale avant séchage ;

$m'$ (g) : masse obtenue après traitement à 600 °C ;

Le Taux des cendres TC (%) est donné par la relation suivant [39] :

$$TC (\%) = 100\% - MO (\%)$$

### **I.12. Domaine d'application de l'adsorption**

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [40] :

- Séchage ;
- Traitement des huiles ;
- Traitement des gaz ;
- Industrie textile ;
- Décoloration et traitement des eaux.

### **I.13. Avantages et inconvénients**

L'adsorption permet de répondre aux exigences réglementaires de rejet dans l'environnement. Elle peut, par ailleurs, permettre un traitement simultané des poussières et des polluants gazeux.

L'adsorption physique (sans réaction chimique) est une technique non destructive. Elle permet, par la régénération du liquide, de recycler l'espèce polluante dans le procédé. Ceci représente à la fois un intérêt technique et économique [41].

# *Partie expérimentale*

## ***Chapitre II :***

***Elimination de cuivre (II) par  
un charbon synthétisée et  
préparé par des couques de  
noix***

L'objectif de cette étude consiste en la préparation de charbon actif à partir de déchets de l'agriculture coques des noix afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux, Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons. Nous avons utilisé les techniques suivantes : la Spectrophotométrie UV-Visible , en ce qui concerne les caractéristiques physico-chimiques des échantillons de charbon brute et de charbon activé (le pH, Conductivité, Salinité, Taux de solution minéraux, La teneur d'humidité H%, le Taux d'activation Ta%, le Rendement de pyrolyse Rp% le Taux de cendre TC % ont été également déterminés).

## **II.1. Les produits et les équipements utilisés**

### **➤ Les produits utilisés**

- Coques de noix
- Sulfate de cuivre
- Acide citrique
- Eau distillée
- Chlorhydrique (HCl)

### **➤ Les équipements utilisés**

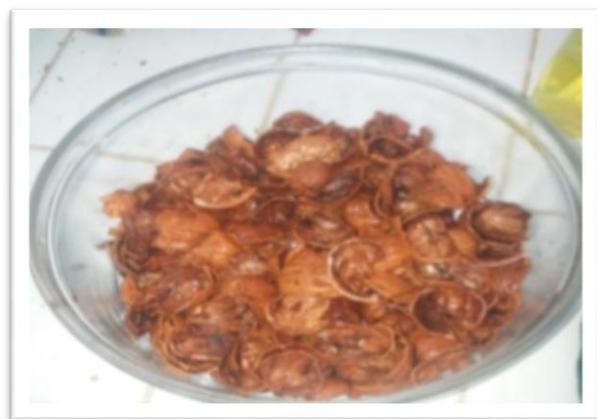
- Broyeur électrique
- Balance électrique
- Tamiseur électrique
- four programmable (four à moufle)
- Etuve
- Spectrophotométrie UV-Visible
- Agitateur
- pH mètre
- Papier filtre

## **II.2. Préparation de charbon actif à partir des coques des noix**

Dans le but de la valorisation des déchets organique on trouve que les coques de noix sont comme matière première pour la fabrication de charbon actif en suivant les étapes ci-dessous :

### **II.2.1. Purification et séchage**

- ✓ Les coques de noix sont préalablement nettoyées et lavées 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 de type 2heurs a température 250°C pour éliminer le reste des impuretés.



**Figure II.1 :** Nettoyage et séchage de coques de noix

### **II.2.2. Broyage**

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des grains des noyaux homogènes pour le besoin des études le laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 0.125µm. Les coques de noix sont cassées puis broyées manuellement et à l'aide d'un broyeur électrique.



**Figure II.2 :** Broyage des coques de noix

### **II.2.3. Tamisage**

Les tailles des particules des coques de noix utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension de maille correspond à de diamètre  $0.125\mu\text{m}$ . La poudre obtenue est tamisée à l'aide d'une tamiseuse électrique.



**Figure II.3 :** Tamisage des coques de noix

#### **II.2.4. Activation chimique par L'acide citrique**

L'acide citrique ( $C_6H_8O_7$ ) a été aussi cité en littérature pour l'activation de charbon. Pour déterminer le volume d'activant le plus efficace de L'acide citrique on utilise différents volumes de  $C_6H_8O_7$  de normalité 0.1N avec une masse de charbon brute (coques de noix) 1g et maintenu en agité pendant 30 min pour l'homogénéisation de la composition les résultats obtenus indiqué dans le tableau ci-dessus :

**Tableau II. 1** : différents volumes de  $C_6H_8O_7$  (0.1 N) pour l'activation chimique de charbon brute (coques de noix).

Volume d'activant $C_6H_8O_7$ (ml)	6	8	10
Absorbance	0.223	0.279	0.297

D'après le Tableau II.1 on trouve le meilleur volume de l'activant de L'acide citrique  $C_6H_8O_7$  est 10ml. Donc on a terminé l'activation de charbon brute (coques de noix) de masse 1g par l'addition de 10ml de L'acide citrique de normalité 0.1N et maintenus sous agitation pendant 30 min pour homogénéiser le mélange et favoriser le contact. Le mélange est mis à l'étuve pendant 24heures à 110°C puis refroidissement à l'air libre.



**Figure II.4** : l'activation et séchage le charbon actif (coques de noix)

#### **II.2.5. Carbonisation**

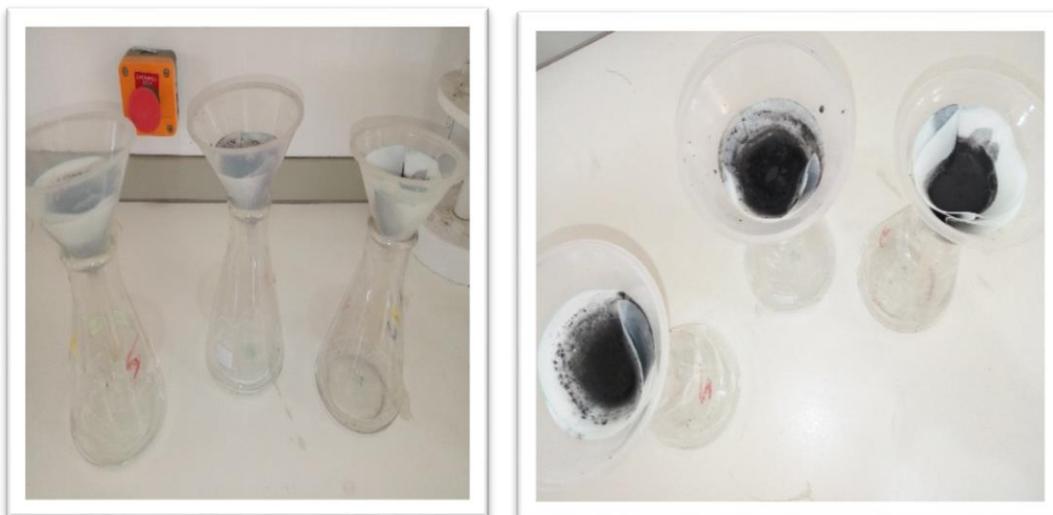
Le charbon obtenu après l'étape d'activation et le séchage dans l'étuve en mis dans le four à moufle jusqu'à 600°C pendant 4 heures avec une vitesse de chauffage de 5°C/min puis refroidissement à l'air libre.



**Figure II.5 :** Les creuser dans le four à moufle. Le charbon actif après la carbonisation à (t = 4h, T = 600°C)

#### **II.2.6. Lavage**

Le charbon actif (coques de noix) obtenu après la carbonisation est lavé avec une solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1N) pour éliminer les traces d'agent activant résiduel. Puis avec de l'eau distillée jusqu'à le pH varie 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 °C) pendant 24 heures.



**Figure II.6 :** lavage de charbon actif

### **II.2.7. Stockage**

Le produit obtenu après le séchage est un mélange de poudre. La dernière étape de préparation de charbon est le stockage des charbons brute et le charbon activé de coques de noix. Ils sont conservés dans des flacons bien fermés.



**Figure II.7 :** le charbon brute et charbon actif obtenues

## **II.3. Détermination les caractéristiques physico-chimiques de charbon brute et charbon activé**

### **II.3.1. Le pH**

- **Mode opératoire**

Dans 500ml d'eau distillée, on introduit 0.5 g du charbon actif. Après l'agitation, le mélange est laissé repos pendant 24heures, puis on mesure le pH de la solution surnageant, à la température ambiante à l'aide d'un pH-mètre

Le potentiel hydrogène (ou pH) mesure l'activité chimique des ions hydrogènes (H<sup>+</sup>) (appelés aussi couramment protons) en solution. Plus couramment, le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution. Ainsi, dans un milieu aqueux à 25 °C :

- **Résultats obtenus**

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

## Chapitre II *Elimination de cuivre (II) par un charbon Synthétisée et préparé par des couques de noix*

**Tableau II.2:** détermination le pH de solution (charbon brute (250 °C) +charbon carbonisé (400 °C) + charbon actif (600°C))

L'échantillon	Masse de charbon (g)	pH C Br(250°C)	pH C Carbonisé (400°C)	pH CA(600°C)
Coques de noix	0.5	5.39	6.64	9.47

### II.3.2. Conductivité

- **Mode opératoire**

- ✓ Brancher l'électrode correspondant à la mesure, puis rincer cette électrode avec de l'eau distillée, puis avec l'échantillon à analyser ;
- ✓ Emerger l'électrode dans le bécher contenant l'échantillon, mettre en mode conductivité ;
- ✓ Appuyer sur la touche « MODE » et la valeur s'affiche.

- **Résultats obtenus**

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau II.3 :** détermination la conductivité de solution (charbon brute (250 °C) +charbon carbonisé (400 °C) + charbon actif (600°C))

L'échantillon	C Br(250°C)	C Carbonisé(400°C)	CA(600°C)
Conductivité( $\mu$ s)	187	919	337



**Figure II.8 :** Appareil de mesure de la TDS, conductivité et la salinité

### II.3.3. Salinité

- **Mode opératoire**

Après avoir noté la conductivité, appuyer de nouveau sur « MODE » puis sur la touche « SAL » et noter la valeur affichée.

- **Résultats obtenus**

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau II.4** : détermination la salinité de solution (charbon brute (250 °C) +charbon carbonisé (400 °C) + charbon actif (600°C))

L'échantillon	C Br(250°C)	C Carbonisé(400°C)	CA(600°C)
Salinité(ppm)	81	357	163

### II.3.4. TDS

- **Mode opératoire**

Une fois la salinité est notée, appuyer une nouvelle fois sur la touche « MODE » puis sur la touche « TDS » et noter la valeur affichée.

- **Résultats obtenus**

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau II.5** : détermination TDS de solution (charbon brute (250 °C) +charbon carbonisé (400 °C) + charbon actif (600°C))

L'échantillon	C Br(250°C)	C Carbonisé (400°C)	CA(600°C)
TDS(ppm)	115	306	224

### **II.3.5. Teneur d'humidité**

- **Mode opératoire**

La teneur en d'humidité est déterminée selon la norme ASTM 2867-99. On pèse un creuset contenant 5g des coques de noix, on l'introduit ensuite dans l'étuve à une température de 110°C pendant 6 heures. Après sa sortie de l'étuve, on le pèse à nouveau [38]

Le teneur d'humidité est donné par la relation suivant :

$$H\% = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} * 100$$

Avec :

**H %**: la teneur en humidité ;

**P<sub>1</sub>** : poids du creuset rempli avant séchage ;

**P<sub>2</sub>** : poids du creuset rempli après séchage ;

- La matière sèche MS (%) est obtenue comme suit :

$$MS\% = 100 - H\%$$

- **Résultats obtenus**

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

**Tableau II.6:** la détermination et la comparaison la teneur d'humidité H(%) et La matière sèche MS (%) des coques de noix

<b>Echantillon</b>	<b>P<sub>1</sub></b>	<b>P<sub>2</sub></b>	<b>H(%)</b>	<b>MS(%)</b>
<b>Coques de noix</b>	5.002	4.637	7.30	92.7

### **II.3.6. Taux d'activation Ta (%)**

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

Avec :

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

$m_{\text{initiale}}$  : masse de charbon avant activation chimique (g) ;

$m_{\text{final}}$  : masse de charbon après activation chimique (g) ;

Ta (‰) : taux d'activation.

**Tableau II.7 :** détermination le taux d'activation Ta (%) de charbon (coques de noix)

Echantillon	$m_i$	$m_f$	Ta(%)
Coques de noix	43	37.713	14.02

### II.3.7. Rendement de pyrolyse $R_p$ (%)

On à déterminer le rendement de pyrolyse  $R_p$ (%)de charbon Pour cette étape on pèse l'échantillon avant et après la pyrolyse et on calcule le rendement de pyrolyse selon l'équation suivant :

$$R_p (\%) = \frac{m_f}{m_i} * 100$$

Avec :

$m_i$  : masse de charbon avant la pyrolyse (g) ;

$m_f$  : masse de charbon après la pyrolyse (g) ;

$R_p$ (%) : rendement de la pyrolyse.

**Tableau II.8:** détermination le rendement de  $R_p$ (%)de Charbon (coques de noix)

Echantillon	T(°C)	$m_i$	$m_f$	$R_p$ (%)
Charbon(Coques de noix)	600	5.002	2.169	43.36

### **II.3.8. Pourcentage de la matière organique et le taux des cendres**

#### **II.3.8.1. Pourcentage de la matière organique**

Le pourcentage de la matière organique MO (%) est donné par la relation suivant :

$$MO\% = \frac{(m_0 - m')}{m_0} * 100$$

Avec :

$m_0$  (g) : masse initiale de charbon avant séchage ;

$m'$ (g) : masse de charbon obtenue après traitement thermique à (T=600 °C).

#### **II.3.8.2. Le taux des cendres**

Le taux des cendres T.C (%) est donné par la relation suivant:

$$T.C = 100\% - MO (\%)$$

**Tableau II.9:** Détermination Le pourcentage de la matière organique MO (%) et Le taux des cendres T.C(%) de Charbon actif (coques de noix)

<b>Echantillon</b>	<b>MO (%)</b>	<b>T.C (%)</b>
<b>Charbon actif(Coques de noix)</b>	63.355	36.645

## **II.4. Préparation de la solution mère de sulfate de cuivre**

### **II.4.1. Caractéristiques physico-chimiques de sulfate de cuivre**

Les propriétés physico-chimiques de sulfate de cuivre sont regroupées dans le Tableau (II.10) suivant :

**TableauII.10** : Les propriétés physico-chimiques de sulfate de cuivre

Symbole chimique	<b>CuSO<sub>4</sub></b>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	249.6
Densité relative	2.286
Température de fusion °C	Le sulfate cuivre pentahydrate perd deux molécules d'eau à 30°C, encore 2 à 110°C et devient anhydre à 250°C. Fond à 110°C. Se décompose à 560°C.
Température d'ébullition °C	150 °C / 302 °F
Solubilité	17% par 20°C
pH	4
Couleur	Bleue
État physique	Solide Cristaux ou poudre

## II.4.2. Préparation des solutions

### II.4.2.1 Préparation d'une solution de concentration C = 2000ppm ,5000ppmet 8000ppm de sulfate de cuivre de formule générale (CuSO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O) (phase aqueuse) :

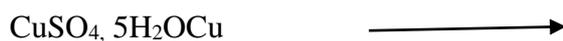
- Calcul de la masse de nécessaire de (CuSO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O) :

Ex

$$1000\text{ppm} \longrightarrow 1 \text{ g / l}$$

$$2000\text{ppm} \longrightarrow C$$

$$C = (2000 \cdot 1) / 1000 = 2 \text{ (g/l)}$$



$$249.6 \text{ g} \longrightarrow 63.54 \text{ g}$$

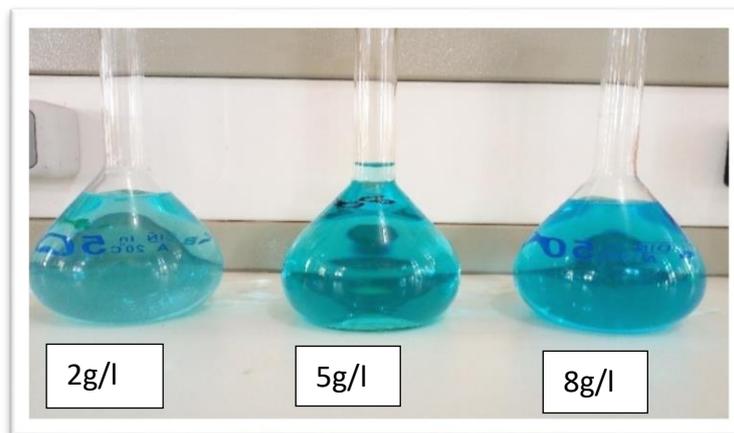
$$m(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{g} \longrightarrow 2 \text{ g}$$

$$m(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}) = 7.86 \text{ g dans 1 l}$$

La masse de  $(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O})$  dans 500 ml est :

$$m(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}) = (7.86 \times 0.5) = 3.93 \text{ g}$$

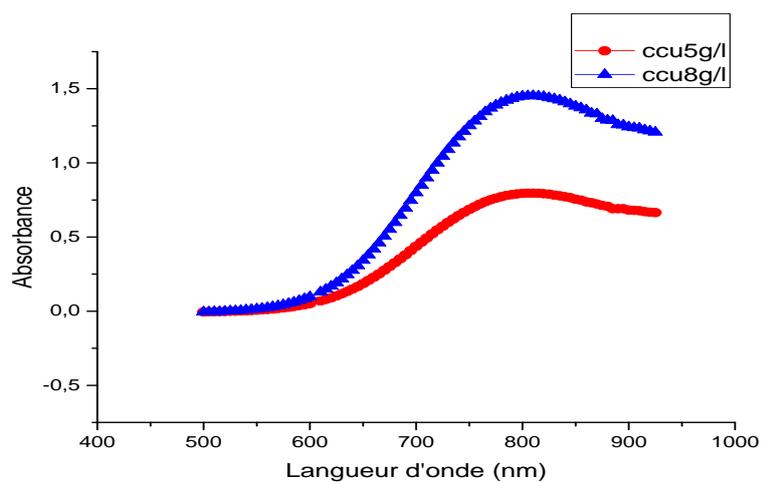
$$m(\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}) = 3.93 \text{ g}$$



**Figure II.9 :** Solutions du Sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) à différentes concentrations  
(2g/l ,5g/l, 8g/l)

#### II.4.1.2. Dosage de Sulfate de cuivre

Le dosage des sulfates de cuivre s'effectue par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 810 nm et comme indique dans le (figure II.10)



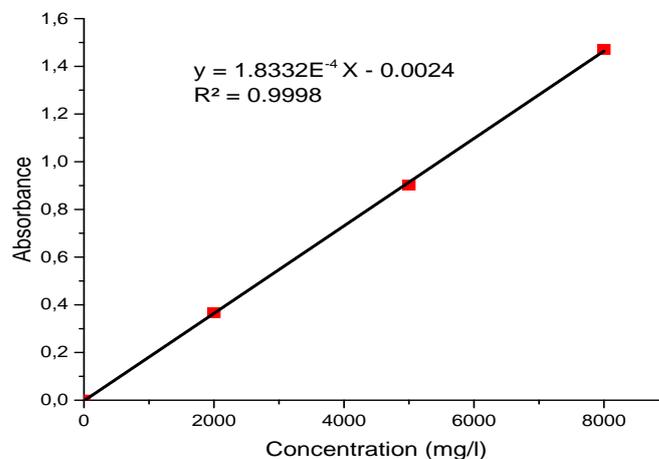
**Figure II.10 :** Spectre visible du sulfate de cuivre (5g/l, 8g/l) de longueur d'onde maximale  
(810nm)

## Chapitre II *Elimination de cuivre (II) par un charbon Synthétisée et préparé par des couques de noix*

Les teneurs résiduelles en sulfate de cuivre sont évaluées grâce à l'équation de la courbe d'étalonnage (figure II.11) de l'absorbance en fonction de concentration en g/l de sulfate de cuivre pour chaque milieu.

**Tableau II.11** : Résultat de l'étalonnage du sulfate de cuivre

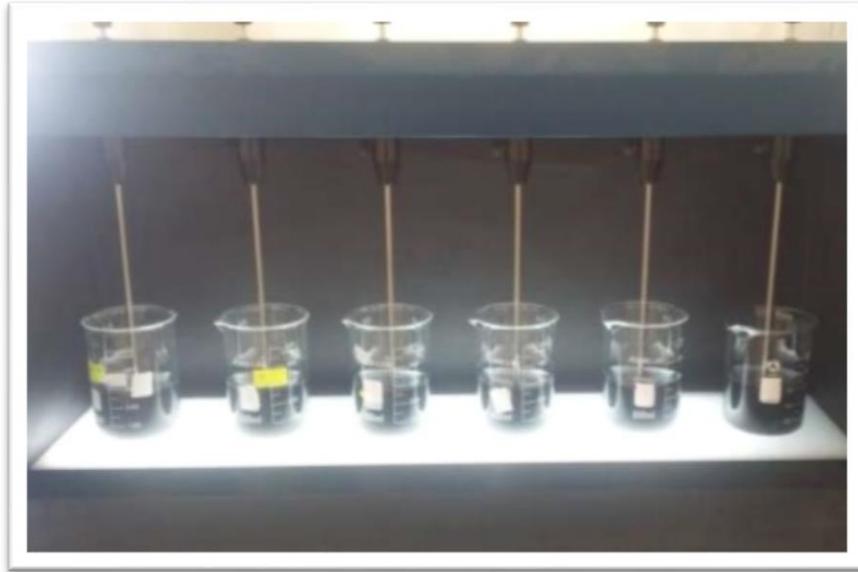
C <sub>0</sub> (g/l)	0	2	5	8
Abs	0	0.367	0.902	1.471



**Figure II.11** : Courbe d'étalonnage en spectrophotométrie UV-visible de la solution sulfate de cuivre

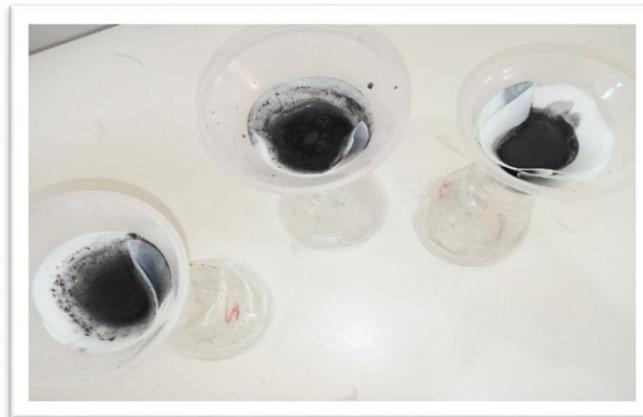
### II.5. Description des essais d'adsorption du cuivre sur le charbon actif

- Dans un bécher de 500 ml on introduit un volume de 240 ml de sulfate de cuivre et une masse de 1g de charbon actif.
- On utilise pour l'agitation l'appareil de jar-test pour ajuster la vitesse et le temps de contact désiré.



**Figure II.12:** Le procédé d'agitation

- Après l'agitation à différents temps (10, 20, 40, 60, 90 et 120min), la décantation des solutions à différentes concentrations pendant 4heures au maximum et filtré le charbon actif (coques de noix).



**Figure II.13 :** étape de filtration de charbon actif (des coques de noix)

Le filtrat a été analysé pour déterminer la concentration résiduelle à l'aide d'une spectrophotométrie UV-Visible

La quantité de soluté adsorbée est donnée par l'équation suivant :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m}$$

Où les paramètres suivants représentent :

$q_e$  : Quantité de polluant par unité de masse (mg. g<sup>-1</sup>) ;

$C_0$  : Concentration initiale du polluant (mg. l<sup>-1</sup>) ;

$C_e$  : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg. l<sup>-1</sup>) ;

V : Volume de l'adsorbat (l) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

Le rendement d'élimination de sulfate de cuivre est défini par :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_r)}{C_0} * 100$$

Où :

$C_0$ : Concentration initiale du composé organique testé (mg/l).

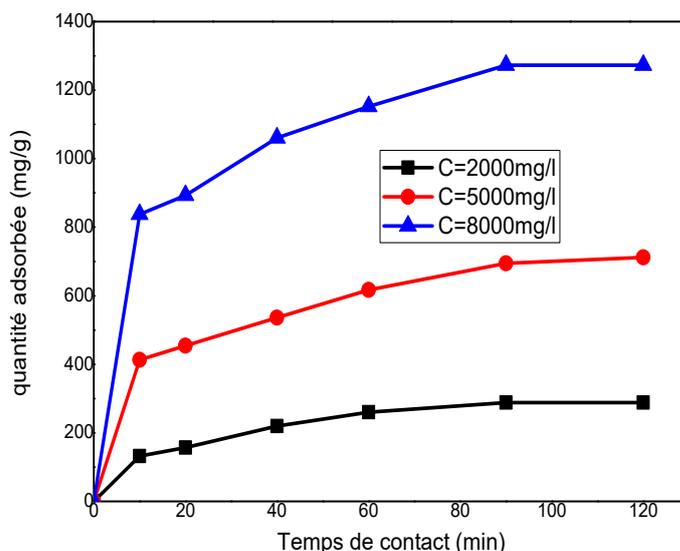
$C_r$  : Concentration résiduelle du composé organique testé à l'équilibre (mg/l).

## **II.6. Les paramètres d'influence sur l'adsorption**

L'étude effectuée pour l'évaluation de la capacité d'absorption du matériau choisi à savoir le charbon actif préparé à partir de noyaux de couques de noix nous a permis d'aboutir à des valeurs optimales dans telles conditions de travail.

### **II.6.1. Influence de temps de contact**

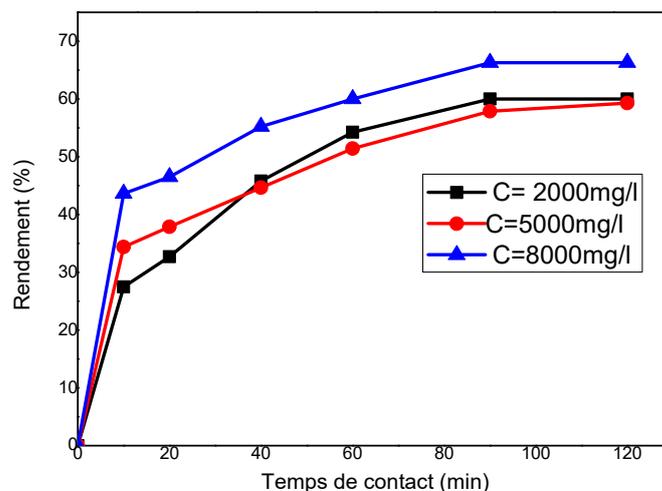
L'effet de temps de contact sur l'adsorption du cuivre sur l'adsorbant, nous avons mis en contact pendant des intervalles de temps différent (10, 20 ,40 ,60 ,90 et 120min) des solutions de 150ml de solution de cuivre à différentes concentrations d'adsorbat (2000 mg /l,5000 mg/l et 8000 mg/l) au pH=6.88 de la solution, la solution à une température de 18°C, sous vitesse d'agitation de 120tr /min.



**Figure II.14:** influence de la concentration de Cuivre de charbon actif préparé à partir des couques de noix sur l'adsorption de cuivre. Vitesse d'agitation=120 tr/min, pH =6.88et Température =18°C.

Le processus d'adsorption du cuivre sur charbon activé est influencé par la valeur de la Concentration initiale de l'espèce métallique (figure II.14). La capacité d'adsorption augmente pour les valeurs de la concentration initiale (un taux d'adsorption maximal de l'ordre de 66.30% est atteint à 18 °C pour  $[Cu^{+2}]_0=8000$  ppm et Ce résultat peut être interprété par l'effet de la charge du charbon étant considérée négative. Etant donné qu'elles ions divalents de cuivre portent des charges positives et leur adsorption croit en augmentant la force ionique de la solution ceci implique que la force d'attraction entre ces ions et la surface d'adsorbant augmente. L'origine de cette charge négative peut provenir des groupements fonctionnels négatifs existant à la surface [42].

Les résultats obtenus montrent (figure II.15) que le rendement d'adsorption des ions de cuivre à différentes concentrations de solution du cuivre augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation [43].



**Figure II.15:** rendement d'élimination du Cuivre en fonctions de temps.

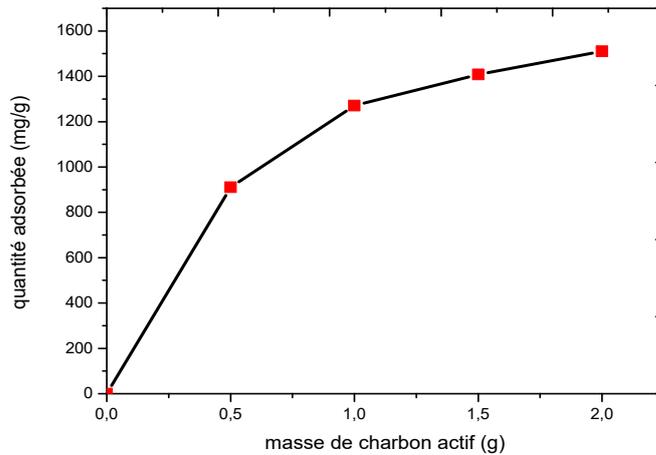
Ce phénomène peut être expliqué par la diffusion moléculaire des ions vers les sites d'adsorption jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés et révèlent un comportement semblable vis-à-vis des ions  $\text{Cu}^{+2}$  (figure II.14 et II.15).

Nous pouvons considérer selon les résultats obtenus que la rétention des ions de  $\text{Cu}^{+2}$  consiste en deux étapes distinctes. L'adsorption est tout d'abord rapide et transitoire, ensuite elle devient stable au bout de 90 minutes où le régime permanent est atteint. [42-44]. Le pourcentage d'élimination cuivre est supérieur à 60 % par le charbon Activé synthétisé.

### II.6.2. Effet de masse de charbon actif

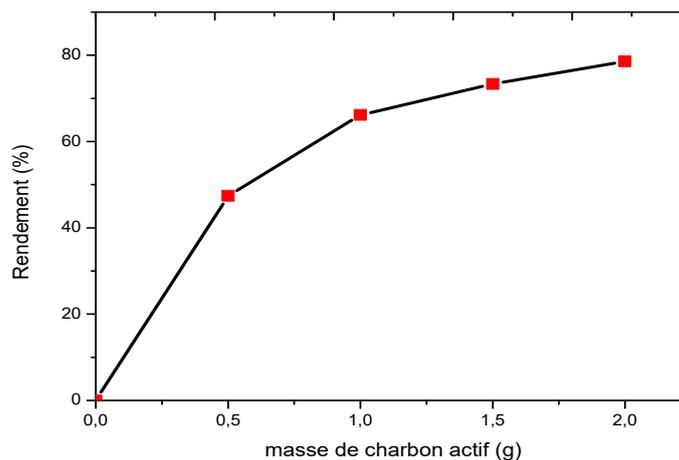
Nous remarquons d'après la figure II.16 que pour une concentration initiale constante des ions de cuivre  $[\text{Cu}^{+2}]_0 = 8 \text{ g/l}$  et pour un temps d'équilibre égal à 120 minutes, une augmentation de la masse du charbon de 0,5g, 1g,1,5gà 2g. En effet la capacité d'adsorption du cuivre maximale passe d'environ 1400 pour la masse du charbon 2g

En effet la capacité d'adsorption augmente avec la masse de l'adsorbant bien que le charbon actif atteint la saturation à une masse optimale de 2g.



**Figure II.16 :** Influence de la masse du charbon actif issu des couques de noix sur l'adsorption des ions de cuivre.  $[C^{+2}]_0 = .8000\text{ppm}$ , vitesse d'agitation=300 tr/min, temps de contact=120min, pH =6.88 et température =18 °C.

Pour une masse de 2 g au pourcentage d'élimination de cuivre d'environ 70%. Au-delà de cette masse le taux d'adsorption est devenu stable(figureII.17).



**Figure II.17 :** rendement d'élimination du Cuivre en fonctions de masse de charbon actif des couques de noix

## **II.7. Isotherme d'adsorption**

Tracer une isotherme d'adsorption d'un liquide sur un solide, nécessite la détermination de la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre à une température donnée. Plusieurs méthodes d'obtention de l'isotherme d'adsorption ont été mises à jour. L'exploitation des isothermes d'adsorption des charbons actif sont d'écrites par les lois de Freundlich et de Langmuir.

### **II.7.1. Loi de Freundlich**

La linéarisation de la relation du Freundlich donne :

$$\ln Q_e = \ln \frac{X}{m} \ln(KC_e^{1/n}) = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e$$

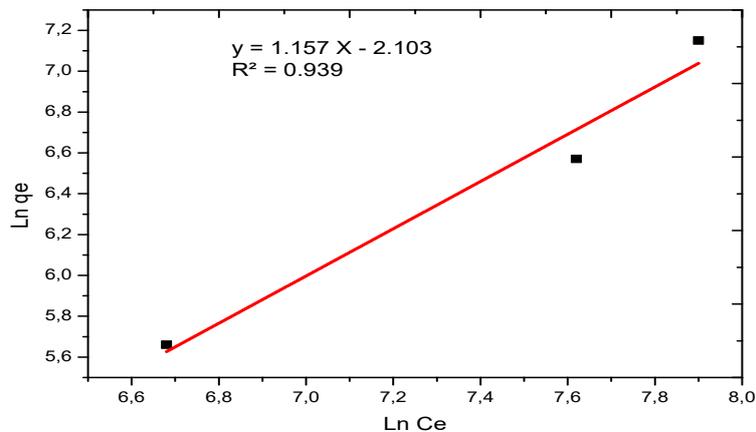
$C_e$  : Concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l)

$K, n$  : Constantes de Freundlich caractéristiques de l'adsorbat et du charbon concerne

$X$ : Quantité d'adsorbat (mg)

$m$  : Masse de charbon actif (g).

En traçant  $\left(\ln \frac{X}{m}\right)$  en fonction de  $(\ln C_e)$ , on obtient une droite de pente de  $(1/n)$  et d'ordonnée à l'origine  $(\ln K)$ . La régression linéaire des données expérimentales à l'équilibre suivant l'isotherme de Freundlich est présentée sur la figure(II.18)



**Figure II.18** : présentation du modèle de Freundlich sur l'adsorption de cuivre par des couques de noix

### II.7.2. Loi de Langmuir

La linéarisation de la relation du Langmuir donne [45] :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0C_e}$$

$Q_e$  : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de charbon (mg/g)

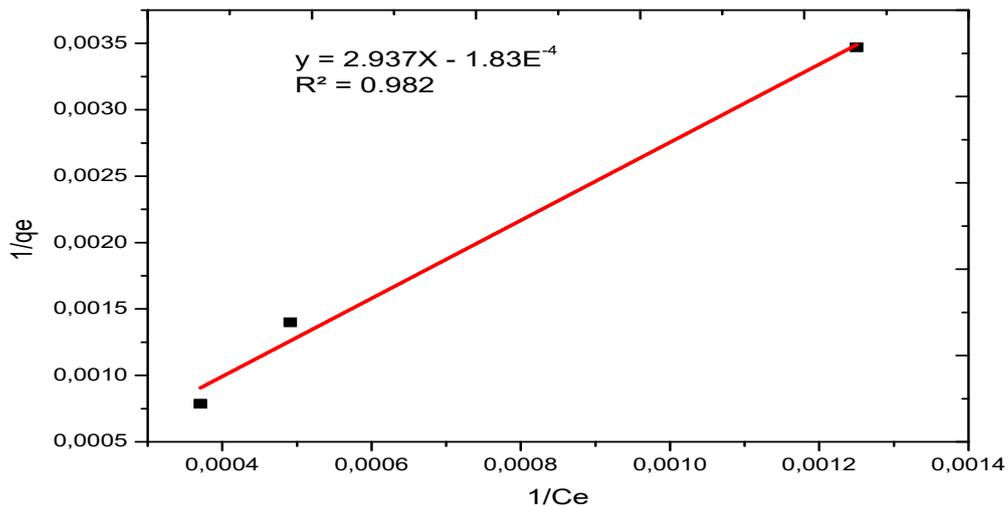
$b$  : Constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption

$Q_0 = Q_{max}$  : Quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant et formant une couche mono moléculaire en surface (mg/g).

En traçant  $\left(\frac{1}{Q_e}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{C_e}\right)$ , on obtient une droite de pente  $(1/bQ_0)$  et d'ordonnée à

l'origine  $\left(\frac{1}{Q_0}\right)$ . La régression linéaire des données expérimentales à l'équilibre suivant

L'isotherme de Langmuir est présentée sur la figure (II.19)



**Figure II.19** : Présentation de modèle de Langmuir sur l'adsorption de cuivre par des couques de noix

**Tableau II.12 :** Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich.

Freundlich			Langmuir		
n	K	R <sup>2</sup>	Q <sub>MAX</sub> (mg/l)	b (l/mg)	R <sup>2</sup>
0.86	0.122	0.939	5464.48	1.61*10 <sup>4</sup>	0.982

## II.8. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus [46]. 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

### II.8.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

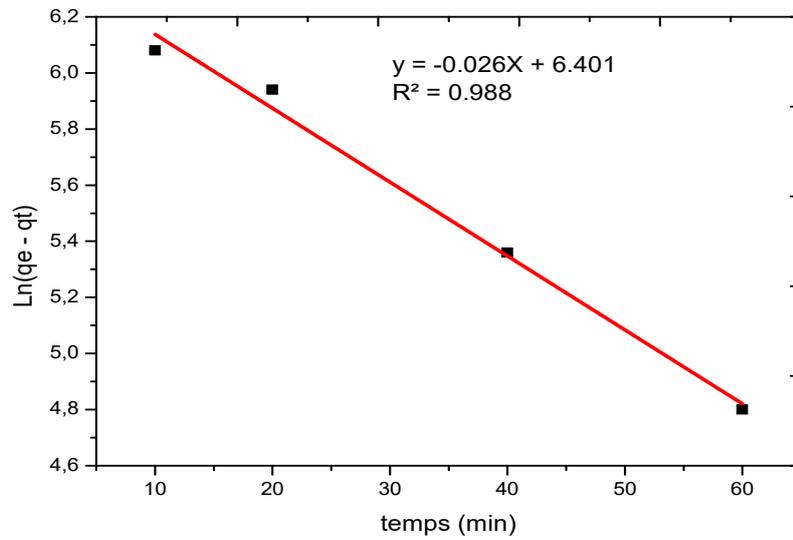
$q_e$  : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

$q_t$  : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

$K_1$  : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $min^{-1}$ )

L'intégration de cette équation donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{K_1}{2.303} * t$$



**Figure II.20 :** la cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption de cuivre(II) par un charbon actif des couques de noix

### II.8.2. Modèle de la cinétique du pseudo- second ordre

La réaction d'ordre 2 basée sur la capacité d'adsorption est exprimée selon Ho et McKay (1980) par la relation suivante :

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

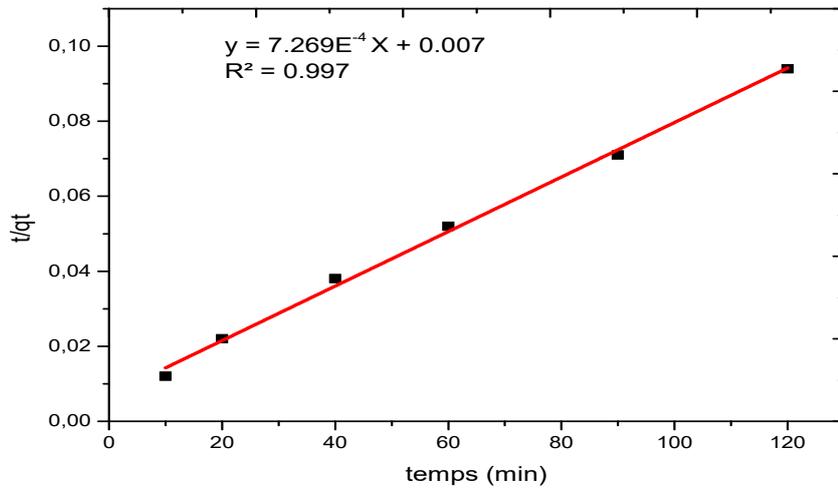
$K_2$ : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

$q_e$  : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

$q_t$  : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t$$



**Figure II.21** : la cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption de cuivre (II) par un charbon actif des couques de noix

**Tableau II.13** : Résultats relatifs aux modèles cinétiques de pseudo- premier ordre et pseudo -Second Ordre.

Cinétique de pseudo -première- ordre			Cinétique de pseudo- second -ordre		
q <sub>e</sub>	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub>	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
602.45	0 .05978	0.988	1375 .71	7 .54* 10 <sup>-5</sup>	0.997

Les résultats obtenus ont indiqué que le pseudo –second-ordre est la meilleure corrélation pour les données d'adsorption.

# *Conclusion Générale*

## **Conclusion générale**

L'étude réalisée dans ce travail concerne la carbonisation d'un matériau d'origine végétale dure ; les coque de noix ; pour le transformer en charbon, puis l'utiliser pour l'adsorption des métaux lourds notamment le cuivre.

De ce fait, la partie expérimentale a englobé les étapes suivantes :

- ✓ Broyage des coques de noix puis tamisage.
- ✓ Carbonisation du broyat obtenu à 600°C pendant 4 heure et ensuite activation par l'acide citrique 0.1N pendant 24 heures.
- ✓ Adsorption des cations métalliques ( $\text{Cu}^{+2}$ ) sur les différents types de charbon préparés.
- ✓ Optimisation des conditions opératoires à savoir : temps de contact, masse de ce charbon, vitesse d'agitation, et concentration initiale du métal pour l'amélioration du pouvoir adsorbant du charbon actif.

L'efficacité d'adsorption de charbon étudié vis-à-vis des ions de cuivre, nous avons trouvé que le meilleur rendement été donnés par le charbon activé (70%) ces rendements sont obtenus pour une masse de 2g d'adsorbant et une concentration initiale de 8000ppm de  $\text{Cu}^{+2}$ ). Ces résultats paraissent très en accord avec la littérature.

- ✓ Les isothermes d'adsorption des ions de cuivre sur le charbon actif préparé à l'origine des coques de noix ; sont de "type L" et sont bien décrites par les modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich.
- ✓ Les résultats obtenus de la cinétique de l'adsorption de cuivre ont indiqué que le pseudo –second-ordre.

Les coques de noix forment un résidu naturel non coûteux représentant aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utiliser comme des adsorbants moins onéreux et très efficaces pour l'élimination des métaux lourds après leur carbonisation et activation dans des conditions optimales bien définies.

Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux à savoir noyaux en les exploitant dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption étant donné que ce dernier est très utile pour

minimiser le degré de pollution et aussi dans la purification des effluents industriels et de protection de l'environnement d'une manière générale.

# *Références bibliographiques*

## Références bibliographiques

- [1] **G McKay.** Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon, J. chem. Technol, 1982,32, p.759-772.
- [2] **M Gueye.** Développement de charbon actif à partir de biomasse lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau, thèse doctorat en science, (2015).
- [3] **M Henri Delmas. M Rachid Kessas.** Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2015).
- [4] **A Bounacer.** Adsorption du fer, nickel et cobalt par la marne argileuse en solution aqueuse, Mémoire de Master, université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2015).
- [5] **K Dae Jung. K Namgoo. G Wang. K Seung.** Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituent on honeycomb monoliths. Chemical Eng. Journal 137, 244-250 (2008).
- [6] **S Laurette.** Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-Glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides, Thèse de Doctorat, Université de Limoge, (2004).
- [7] **M Mazouz. L Khelaifia.** Evaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial, Mémoire Master, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, (2018).
- [8] **C. E Chitour.** Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide vol 2, édition O.P.U, Alger, (1992).
- [9] **A Bouaziz.** Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus*, Ecole Nationale polytechnique, juin, (2009).
- [10] **R Déjardins.** Le traitement des eaux, 2ème édition, Revu et améliorée, Ecole polytechnique de Montréal, (1997).
- [11] **S Ghali.** Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives, Utilisation dans le traitement des eaux, Mémoire de Magister, Université du 20 Août 1955 – Skikda, (2008).
- [12] **C Abdelouahab. H Ait Amar.** Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int, Sci de l'Eau, p 33-40, (1987).

- [13] **J Avom. J Ketcha Mbadcam. M.R.L Matip. P Germain.** Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale African Journal of Science and Technologie Science and Engineering Séries Vol. 2, No. 2, p 1-7 Institut National des Sciences Appliquées France, (2001).
- [14] **C Cardot.** Les traitements de l'eau, Procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes, Edition Ellipses, (1999).
- [15] **C Cordot.** Le traitement des eaux, Edition Ellipses, (1999).
- [16] **N Yahiaoui.** Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbonactif, mémoire de magister, Université de Tizi Ouzou, (2012).
- [17] **F Edeline.** L'épuration physico-chimique des eaux, Théorie et technologie, 4ème Edition. CEBEDOC. SPRI. Liège, (1998).
- [18] **MG Crenga.** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables, par adsorption puis oxydation catalytique, Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (2009).
- [19] **J.P Belle. C Jersale.** Elimination des fluorures par adsorption sur alumina active, TC. A.S.M, p 87-93, (1984).
- [20] **Z Belkebir.** Valorisation des déchets agro-alimentaire cas des grignons d'olives, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes, (2007).
- [21] **N Sedira.** Eude d'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dates, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2013).
- [22] **D Brani.** Préparation d'un charbon actif à partir d'un bitume routier issu du raffinage du pétrole par activation acide, Mémoire de Magister, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, (2011).
- [23] **M Douadi.** Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif, Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2017).
- [24] **F Rodriguez-Reinoso. M Molina-Sabio.** Textural and chemical characterization of microporous carbons, Advances in Colloid and Interface Science, 1998, 76, p 271-294.

- [25] **V Boonamnuayvitaya. C Chaiya. W Tanthapanichakoon.** The preparation and characterization of activated carbon from coffee residue, *J. Chem. Eng. Japan*, 2004, 37, p 1504-1512.
- [26] **S Rio. CFaur-Brasquet. L Le Coq. P Le Cloirec.** Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge, *Environ. Sci. Technol*, 2005, 39, p 4249-4257.
- [27] **C Creanga.** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables, par adsorption puis oxydation catalytique, mémoire de doctorat, Institut de Toulouse, p 10-13-14 (2007).
- [28] **M Chenine.** Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique, effet de taux d'adjuvant, Mémoire Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2012, p 9-10.
- [29] **M. A Slasli.** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, (2002).
- [30] **T Djidel.** Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grain d'olives et application sur des rejets industriels, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Med-Boudiaf d'Oran, (2011).
- [31] **K Benmeziane. SLehlali.** Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes, Mémoire Master, Université A. Mira-Bejaia, (2017).
- [32] **O Mebrek.** Synthèse et caractérisation d'adsorbants d'argiles organophiles et leurs applications pour l'élimination du furfural des eaux résiduaires, Université des Sciences et de la Technologie Med-Boudiaf d'Oran, (2015).
- [33] **A Bengrine.** Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane Bentonite, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2011).
- [34] **F Benamraoui.** Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire de Magister, UFAS, (2014).
- [35] **L Armoud Muzzi.** Valorisation de résidus d'exploitation d'argiles dans des applications industrielles et environnementale, Thèse de Doctorat, I.N.P.L, (2007).

- [36] **F Mechat**. Etude de l'activation sous microondes de différents précurseurs de la biomasse végétale, thèse doctorat en sciences, (2015).
- [37] **M L Chelli. M N Djouhri**. Analyses des eaux de réseau de la ville de Bejaia et évaluation de leur pouvoir entartrant, Mémoire de Master, Université A. Mira – Bejaia, (2013).
- [38] **M J Ahmed. S K Dhedan**. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluide Phase Equilibrai*. 317, 2012,p 9-14.
- [39] **M Abbas**. Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux, Université de M'sila, (2013).
- [40] **M Chouat. F Laboubi**. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, (2013).
- [41] **M Stéphanie**. Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, ED4262, INRS, (2005-2006).
- [42] **A K Ouakouak**. Élimination du cuivre et des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption des différents matériaux, Université Mohamed Khaider-Biskra, (2017).
- [43] **S Kadouche**. Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, Université Tizi Ouzou, (2013).
- [44] **A Khalfaoui**. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Université Constantine (2012).
- [45] **S Bouranene**. Le Charbon Actif, document HYDROSID, Société Algérienne de Traitement des eaux, Annaba. Algeria. (2002).
- [46] **M Ozacarm. I A sengil**. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solution; *Hazard, Mater v* (98): 211-224 (2003).

الحمد لله

### Résumé

Le développement des procédés d'adsorption sur charbon actif est un domaine de recherche d'actualité. La préparation des charbons activés possédant des propriétés spécifiques attirent de plus en plus l'attention des chercheurs. La valorisation des sous-produits industriels connaît actuellement un essor remarquable.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination par adsorption du cuivre dans des solutions aqueuses et préparation de charbon actif et brute à partir des déchets agricoles (coques de noix). L'activation de ce charbon par l'acide citrique (0.1N).

Les propriétés physico-chimiques qui ont été réalisées (taux d'activation 14.02(%), taux de cendre 36.65 (%), rendement de pyrolyse 43.36(%), ...).

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que le charbon actif est bien efficace dans l'élimination de cuivre à partir des solutions aqueuses.

L'adsorption de cuivre suit l'isotherme de Freundlich et la cinétique d'adsorption est de pseudo second ordre.

**Mots clés :** Charbon actif, Adsorption, cuivre(II), coques de noix.

### ملخص

تعتبر عملية الامتزاز على الفحم المنشط من أهم وسائل البحث المستعملة في الوقت الحاضر، ترمين النفايات الصناعية يعرف حاليا اهتماما ملحوظا ، وخاصة في مجال تحضير الفحم المنشط ذو الخصائص النوعية الذي يجذب اهتمام الباحثين .

الهدف من هذا العمل هو ازالة النحاس في محاليل مائية عن طريق الامتزاز و اعداد الفحم النشط و الخام من النفايات الزراعية ( قشور الجوز)، تفعيل هذا الفحم بواسطة حمض الستريك (0.1N).

الخصائص الفيزيائية و الكيميائية التي تحققت ( معدل التنشيط 14.02 ( % ) ، معدل الرماد(36.65%)، الانحلال الحراري العائد 43.36 ( % )،....).

أظهرت النتائج المتحصل عليها ان الكربون النشط له القدرة على امتصاص النحاس وكما برهنت النتائج أن عملية الامتصاص موصوفة جيدا بعلاقة فراندليش و يتبع الحركية من الدرجة الثانية .

**الكلمات المفتاحية:** الكربون النشط، الامتزاز ، النحاس ، قشور الجوز.