

La République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Saad Dahleb de Blida 1
Faculté Des Sciences
Département de Chimie



Mémoire de Master
Domaine : Science de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Analytique

Intitule:

**Optimisation opératoire d'adsorption de crystal violet sur un
biochar préparé à base des déchets agricoles**

Présenté par:

KHEMISSI Bouchra

BOUAMRA Maroua

Soutenue le : 26 juin 2023

Devant le Jury :

Mr S. BOUMESSAIDIA

Promoteur

Mr N. CHAOUATI

Co-promoteur

Mme Z. ZEFFOUNI

Présidente

Mme S. OUKIL

Examinatrice

Remerciement :

Ce n'est pas parce que la tradition exige que cette page se trouve dans ce travail, mais par ce que les gens à qui s'adressent nos remerciements les méritent vraiment. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribuées au succès de mon stage et qui m'ont aidées lors de la rédaction de ce mémoire.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrer et de répondre à nos questions durant nos recherches,

Je voudrai tout d'abord adresser toute ma reconnaissance à notre promoteur de ce mémoire, Mr S. Boumessaidia et Mr N. Chaouati pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Merci à Madame Oukil et Madame Zeffouni, d'avoir acceptées de présider ce jury.

Je remercie Madame Mehdaoui Allah yarhamha et Madame Daghbouche, la responsable de notre spécialité chimie analytique pour ces précieux conseils et encouragement.

Dédicace :

Je dédie ce projet :

A ma chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit.

Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source.

De force pour affronter les différents obstacles.

A mon cher père

Tu as toujours été à mes cotes pour me soutenir et m'encourager.

Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes chers frères Chakib et Abderrahim

Pour ses soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

A mes cousines Yasmine, Lina et Sarah

A ma chère binôme Maroua Bouamra

A tous mes amies Rania, Yasmine, Maroua, Amina et Khadîdja

Qui m'ont toujours encouragé, et à qui je souhaite plus de succès.

A tous ceux que j'aime.

Bouchra

Dédicace :

Je remercie mon DIEU d'avoir m'aider et donne le courage et la force d'accomplir mes études.

A mes très chers parents : «ma mère et mon père », merci de m'avoir soutenu, encourage et accompagne tout au long de mon parcours.

A mes très chers frères « Ismail, Nabil et Zaki » leurs femmes « Zola et Marina » et leurs enfants « Maria, Adam et Wail ».

J'adresse mes sentiments à ma très chère amie « Amina ».

A ma chère binôme Bouchra Khemissi.

A toutes mes proches cousines.

A tous ceux que j'aime.

Maroua

Résumé

Le but de notre travail est la préparation de biochars à base d'un déchet agricole de palmier de jardinier et tester leur pouvoir d'adsorption d'un colorant : Crystal violet.

On a préparé des biochars à base d'un déchet naturelle de tige de palmier jardinier par la pyrolyse à trois températures déférentes 500, 700 et 900°C.les valeurs du rendement de ces trois derniers sont : 27.07%,21.36% et 16,14%, Puis, on les a caractérisés par différentes méthodes physicochimiques à savoir : le point de charge nulle (pH_{PZC}) de biochar sont respectivement : 5.02, 5 et 6.2, le MEB et la physisorption de N_2 .

L'étude de la cinétique d'adsorption montre que le modèle de pseudo-premier ordre est mieux adapté que le modèle de pseudo-deuxième ordre pour décrire la cinétique d'adsorption.

La modélisation des l'isothermes d'adsorption montre que les modèles de Langmuir des quantités adsorbées dans des différentes températures 500, 700 et 900°C est une 172.52, 197.31, 125.97mg/g et Freundlich décrivent bien l'équilibre d'adsorption, en partie le biochar préparé à la température du 700 °C, qui possède une capacité d'adsorption du Cristal violet supérieure au deux autres matériaux.

Mot clés : biochar, adsorption, pollution, Cristal violet.

الملخص

الهدف من عملنا هو تحضير الفحم الحيوي بالاعتماد على المخلفات الزراعية من نخيل البستانيين واختبار قدرتها على امتصاص صبغة: البنفسج البلوري.

تم تحضير الفحم الحيوي بالاعتماد على المخلفات الطبيعية لجذوع نخيل الحديقة عن طريق الانحلال الحراري عند ثلاث درجات حرارة مختلفة: 500، 700، 900 درجة مئوية، وقيم إنتاجية الثلاثة الأخيرة هي: 27.07%، 21.36%، 16.14%، ثم، قمنا بتوصيفها بطرق فيزيائية كيميائية مختلفة وهي: نقطة الشحن الصفري (pHPZC) للفحم الحيوي هي على التوالي: 5.02 و 5 و 6.2، و MEB و امتصاص N2. أظهرت دراسة حركية الامتزاز أن نموذج الدرجة الأولى الزائفة أكثر ملاءمة من نموذج الدرجة الثانية الزائفة لوصف حركية الامتزاز.

تظهر نمذجة متساوي حرارة الامتزاز أن نماذج Langmuir للكميات الممتصة في درجات حرارة مختلفة 500 و 700 و 900 درجة مئوية هي 172.52 و 197.31 و 125.97 ملجم/جم، ويصف Freundlich بئر توازن الامتزاز، جزئياً الفحم الحيوي المحضر عند درجة حرارة 700 درجة مئوية C، والتي لديها قدرة امتصاص أعلى للكريستال البنفسجي من المادتين الأخرين.

الكلمات المفتاحية: الفحم الحيوي، الامتزاز، التلوث، الكريستال البنفسجي.

Summary

The aim of our work is to prepare biochars based on agricultural waste from gardeners' palm trees and test their power of adsorption of a dye: Crystal violet.

Biochars were prepared based on a natural waste of garden palm stem by pyrolysis at three different temperatures: 500, 700 and 900°C. The yield values of the latter three are: 27.07%, 21.36% and 16.14%. Then, we characterized them by different physicochemical methods namely: the point of zero charge (pHPZC) of biochar are respectively: 5.02, 5 and 6.2, the MEB and the physisorption of N₂.

The study of the adsorption kinetics shows that the pseudo-first order model is better suited than the pseudo-second order model to describe the adsorption kinetics.

Modeling the adsorption isotherms shows that the Langmuir models of the quantities adsorbed in different temperatures 500, 700 and 900°C are 172.52, 197.31, 125.97 mg/g and Freundlich describe the adsorption equilibrium well, partly the biochar prepared at a temperature of 700 °C, which has a higher adsorption capacity for Crystal Violet than the two other materials.

Keywords : biochar, adsorption, pollution, purple crystal.

Abréviation

BW (500, 700 et 900) : Biochar préparé à différentes températures.

CV : Crystal violet.

NaCl : Chlorure de sodium.

HCl : Chlorure d'hydrogène.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

pH : Potentiel hydrogène.

PZC : Point de charge nulle.

PPO : Pseudo premier ordre.

PCO : Pseudo deuxième ordre.

Tr/min : Tour/minute.

Liste des figures

Chapitre I

Figure 1. Photo représentant la pollution d'eau.....	2
Figure 2. Schéma représentant le phénomène d'adsorption.....	9
Figure 3. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	11
Figure 4. Les différents types d'isothermes d'adsorption en phase liquide.....	14
Figure 5. Modèle d'adsorption de Langmuir.....	16
Figure 6. Différentes étapes de la cinétique d'adsorption.....	17
Figure 7. Exemple de pores d'un charbon actif.....	19
Figure 8. Charbon actif en poudre.....	21
Figure 9. Charbon actif granulé.....	21
Figure 10. Structure de grain charbon actif.....	22

Chapitre II

Figure 1. Poudre de palmier jardinier.....	27
Figure 2. Pyrolyse 3h à 500°C, 700°C et 900°C vitesse de chauffage (10°C/min).....	27
Figure 3. Lavage dans la solution de 0.1M HCl pendant 24h.....	28
Figure 4. Lavage par l'eau distille jusqu'à pH=6.....	28
Figure 5. Sécher le biochar pendant 24h à 110°C.....	28
Figure 6. Produit final (biochar).....	28
Figure 7. Plan de la préparation de Biochar BW.....	29
Figure 8. Effet de la température de pyrolyse sur le rendement en biochar.....	30
Figure 9. Le PZC du biochar.....	31

Figure 10. Microscope électronique à balayage du biochar BW700.....	32
Figure 11. Isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ à -196 °C du biochar BW700.....	34
Figure 12. Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.....	34
Figure 13. Transformée linéaire de l'équation BET du biochar BW700.....	36
Figure 14. Représentation du t-plot (Volume poreux en fonction de l'épaisseur) du biochar BW700.....	37
Figure 15. Transformée linéaire de l'équation de Dubinin-Raduskevich du biochar BW700.....	38
Figure 16. Estimation de la taille moyenne des pores par la méthode BJH du biochar BW700.....	39

Chapitre III

Figure 1. Courbe d'étalonnage du CV à 590 nm.....	43
Figure 2. Cinétique d'adsorption.....	44
Figure 3. Spectrophotomètre UV-Visible.....	44
Figure 4. Cinétique d'adsorption CV sur biochar (m=200 mg, V=200ml, C= 20mg/l).....	45
Figure 5. Modélisation cinétique d'adsorption du CV sur le biochar (m = 200 mg, v=200 ml, C=20mg/l). ppo : pseudo-premier ordre, pco : pseudo-second ordre.....	47
Figure 6. Secoueur utiliser dans l'isotherme d'adsorption.....	48
Figure 7. Isotherme d'adsorption de CV sur le biochar (C = 20 mg/l, V = 50 ml, agitation= 110 tr/min, masse du solide= 50 g pH = 6, T = 25°C).....	49
Figure 8. Modélisation d'isotherme d'adsorption de cv sur le biochar (C=20mg/l, V=50ml, Vit= 110tr/min, m= 50g).....	50
Figure 9. Isotherme d'adsorption de CV sur BW700 à 15, 25 et 35 °C (C = 200mg/l, V = 50ml, m = 50mg).....	51
Figure 10. Modélisation d'isotherme d'adsorption de CV sur le biochar (C= 200mg/l, v=50ml, m=50mg).....	52

Figure 11. Isotherme d'adsorption par NaCl ($C = 200 \text{ mg/l}$, $V = 50\text{ml}$, agitation = 110 tr/min, masse du solide = 50mg).....53

Listes des tableaux

Chapitre I

Tableau 1. Principaux types de pollution des eaux leurs natures et leurs causes.....	3
Tableau 2. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	6
Tableau 3. Classification des colorants.....	7
Tableau 4. Modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich.....	16
Tableau 5. Les types de pyrolyse et ces propriétés.....	23

Chapitre II

Tableau 1. Propriétés texturales du biochar BW700.....	39
---	----

Chapitre III

Tableau1. Les principales caractéristiques physico-chimiques du Crystal violet.....	41
Tableau 2. Constantes différents modèles cinétiques.....	47
Tableau 3. Résultats obtenus par les modèles les trois modèles d'adsorption.....	50
Tableau 4. Résultats obtenus par les modèles les trois modèles d'adsorption à différentes températures.....	52

Sommaire

<u>Remerciement</u> :	
<u>Dédicace</u> :	
<u>Résumé</u>	
<u>Abréviation</u>	
<u>Liste des figures</u>	
<u>Listes des tableaux</u>	
<u>Introduction générale</u>	
<u>I. Définition de la pollution</u>	1
<u>I.1. Définition de la pollution de l'eau</u>	1
<u>I.2. Types de Pollutions</u>	2
<u>I.2.1. Pollution naturelle</u>	2
<u>a. Pollution physique</u>	2
<u>b. Pollution biologique</u>	2
<u>c. Pollution chimique</u>	2
<u>I.3. Impacts de la pollution des eaux</u>	3
<u>I.3.1. Effet sur l'environnement</u>	3
<u>I.3.2. Effet sur la santé humaine</u>	4
<u>I.3.3. Effet sur l'économie</u>	4
<u>I.4. Méthodes de traitement de la pollution des eaux</u>	4
<u>a. Traitements Physiques</u>	4
<u>b. Traitements Biologiques</u>	5
<u>c. Traitements chimiques et physicochimiques</u>	5
<u>I.5. Colorant</u>	5
<u>I.5.1. Définition d'un colorant</u>	6

<u>I.5.2. Classification des colorants</u>	6
<u>I.5.3. Toxicité des colorants</u>	7
<u>I.5.4. Utilisation et application des colorants</u>	7
<u>II. Adsorption</u>	8
<u>II.1. Définition de l'adsorption</u>	9
<u>II.2. Nature de l'adsorption</u>	9
<u>II.2.1. Physisorption</u>	9
<u>II.2.2. Chimisorption</u>	9
<u>II.3. Mécanisme d'adsorption</u>	1
<u>II.4. Les facteurs influencent des paramètres d'adsorptions</u>	Error! Bookmark not defined.
<u>II.4.1. Température</u>	1
<u>II.4.2. La Concentration</u>	1
<u>II.4.3. Nature de l'adsorbant</u>	1
<u>II.4.4. Nature d'adsorbât</u>	1
<u>II.4.5. Polarité l'adsorption</u>	1
<u>II.4.6. Surface spécifique</u>	1
<u>II.4.7. Le pH</u>	12
<u>II.5. Isotherme d'adsorption</u>	12
<u>II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide</u>	12
<u>a. Les isothermes de type C</u>	13
<u>b. Les isothermes de type H</u>	13
<u>c. Les isothermes de type L</u>	1
<u>d. Les isothermes de type S</u>	13

<u>II.6. Modélisation des isothermes d'adsorption</u>	1
<u>II.6.1. Modèle de Langmuir</u>	1
<u>II.6.2. Modèle de Freundlich</u>	1
<u>II.7. La cinétique D'adsorption</u>	16
<u>II.8. Domaine d'application de l'adsorption</u>	1
<u>III. Adsorbants</u>	1
<u>III.1. Définition d'adsorbant</u>	1
<u>III.2. Principaux types d'adsorbants</u>	1
<u>III.3. Le charbon actif</u>	18
<u>III.3.1. Définition</u>	18
<u>III.3.2. Propriétés du charbon actif</u>	1
<u>III.3.3. Différentes formes de charbons actifs</u>	1
<u>a. Charbon actif en poudre (CAP)</u>	20
<u>b. Charbon actif en granulé (CAG)</u>	20
<u>III.3.4. Structure de charbon actif</u>	21
<u>III.3.5. Préparation de charbon actif</u>	22
<u>III.4. Biochar</u>	22
<u>III.4.1. Définition</u>	22
<u>III.4.2. Préparation de biochars</u>	22
<u>a. Production du biochar la pyrolyse</u>	22
<u>b. Différents types de pyrolyses [58]</u>	23
<u>c. Activation</u>	23
• <u>Activation physique</u>	23
• <u>Activation chimique</u>	24
<u>IV.4.3. Utilisation de biochar</u>	24
<u>IV.4.4. Quel genre de biochar est le meilleur ?</u>	24
<u>IV.5. Propriétés du biochar</u>	24
<u>IV.6. Les caractéristiques physiques</u>	25
<u>IV.6.1. Surface spécifique</u>	25
<u>IV.6.2. La porosité</u>	25

IV.6.3. La densité	25
IV.7. Les caractéristiques chimiques	26
IV.7.1. Le PH	26
IV.7.2. Conductivité électrique	26
<u>II.1. Préparation de Biochar (BW)</u>	27
<u>II.2. Calcule le rendement en biochar</u>	29
<u>II.3. Caractérisation du biochar</u>	30
<u>II.3.1. Déterminant pH de point de charge nulle (PZC)</u>	30
<u>II.3.2 Microscopie électronique à balayage</u>	27
<u>II.3.3. Analyse de la texture par adsorption-désorption de N₂ à 77 K</u>	33
<u>a. Modèle de BET (Brunauer, Emmett, Teller)</u>	34
<u>b. Méthode du t-plot</u>	27
<u>c. Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R)</u>	27
<u>d. Méthode Baret–Joyner–Halenda (BJH)</u>	27
<u>e. Résultats d’analyse de la texture du biochar BW700</u>	27

<u>III. Adsorption de colorant</u>	41
<u>III.1. Introduction</u>	41
<u>III.2. Caractéristique des colorants</u>	41
<u>III.2.1. Crystal violet</u>	41
<u>III.2.2. Préparation de solution CV</u>	42
<u>III.2.3. La courbe d'étalonnage (préparation des solutions filles)</u>	42
<u>III.3. Cinétique d'adsorption</u>	43
<u>III.3.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption</u>	41
<u>a. Modèle de pseudo-premier ordre</u>	46
<u>b. Modèle du pseudo-deuxième ordre</u>	46
<u>III.4. Isotherme d'adsorption</u>	41
<u>a. Effet de concentration</u>	41
<u>III.4.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption</u>	49
<u>b. Effet de température</u>	41
<u>b. Modélisation de l'isotherme d'adsorption à différentes températures</u>	41
<u>c. Effet de la force ionique</u>	53
<u>Conclusion générale</u>	54
<u>Les Références</u>	55

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes ; pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques.

D'après les dernières données l'industrie textile serait responsable de 17 à 20% de la pollution de l'eau au niveau mondial, Cela est dû principalement aux processus de fabrication et notamment aux teintures évacuées par les usines, qui se déversent régulièrement dans l'eau, formant alors de répugnantes mares de peintures où nulle vie ne survit à l'asphyxie. Un véritable désastre pour la faune aquatique et les populations locales.

De nombreuses méthodes et technique 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

L'adsorption est l'une des techniques les plus connues et de coût bas pour la purification des eaux. La purification de l'eau est le processus d'élimination des contaminants chimiques et biologiques indésirables de l'eau.

L'objectif de notre recherche est et de préparer un adsorbant de type biochar à partir des déchets agricoles (des palmiers jardins), pour l'utiliser dans l'adsorption d'un colorant.

Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimental.

Premièrement, la partie théorique peut être divisée en trois parties contenant ce qui suit :

Première partie : est consacré à une étude bibliographique sur le phénomène de la pollution et les colorants.

Deuxième partie : comporte phénomène d'adsorption.

Troisième partie : sur les adsorbants les charbons actifs et le biochar.

Deuxièmement, la partie expérimentale est consacrée à la synthèse et caractérisation des matériaux préparés, afin de réaliser les tests d'adsorption du Cristal violet. Elle comporte également résultat de l'étude de la cinétique d'adsorption, l'effet des certains paramètres physicochimique et l'étude de l'équilibre d'adsorption.

Enfin, on termine par une conclusion générale qui résumera les principaux résultats.

Chapitre I : Partie bibliographique

I. Définition de la pollution

Le mot pollution existe depuis très longtemps, elle est définie comme toute introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu déterminé et le résultat de son action. Le mot altéragène présente lui-même une large signification, ou tout facteur provoquant une altération de l'environnement. Ce peut être l'introduction de certaines substances chimiques néfastes à certaines espèces ou à toutes les espèces, la modification de certains paramètres physiques telle que la température, ou l'introduction de vibrations, de rayonnements de virus ou de bactérie [1].

On a trois types de pollution à savoir : atmosphérique, pollution du sol et de l'eau. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à la pollution des eaux.

I.1. Définition de la pollution de l'eau

La pollution de l'eau s'entend comme, une modification défavorable ou nocive de propriétés physico-chimiques et biologique, produite directement ou indirectement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établit. La pollution peut atteindre tous les milieux tels que les fossés, les rivières, les fleuves, les canaux, les lacs, la mer, ainsi que les eaux souterraines [2].

Selon la loi n°3 du 19 juillet 2003, « la pollution des eaux, est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques, et/ou biologique de l'eau. De créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune, à la flore terrestre et aquatique » [3].



Figure 1. Photo représentant la pollution d'eau.

I.2. Types de Pollutions

I.2.1. Pollution naturelle

a. Pollution physique

Elle est due à une charge importante des eaux en éléments fins qui demeurent en suspension : particules de charbon et de silice, sable, limons, provenant d'effluents industriels ou d'eaux issues de chantiers [4].

b. Pollution biologique

La contamination microbiologique est une forme de pollution de l'eau engendrée par la présence de microorganismes pathogènes tels que les virus, les parasites ou les bactéries. Ceux-ci peuvent présenter un risque pour la santé humaine ou animale [5].

c. Pollution chimique

Ce type de pollution se manifeste par la dégradation d'un écosystème par le biais des produits chimiques. Il existe des micropolluants organiques tels que : les hydrocarbures, les pesticides et des micropolluants inorganiques tels que :

les métaux lourds ; résultants des rejets industriels, et qui ont la spécificité des bioaccumulations ce qui peut engendrer des effets nuisibles pour l'environnement et la santé humaine [6].

Tableau 1. Principaux types de pollution des eaux leurs natures et leurs causes. [7].

Type de pollution	Nature physico-chimique	Source ou agent causal
Pollution thermique	Rejet d'eau chaude	Centrales électriques
Pollution chimique, pollution par les engrais	Nitrates Phosphates	Agriculture, lessives
Pollution par les éléments toxiques	Cadmium, mercure, plomb, aluminium, arsenic, etc.	Industries, agriculture combustion, (pluies acides)
Pollution par les pesticides	Insecticides, herbicides, Fongicides, etc.	Agriculture (industrie, transport)
Pollutions par les détergents	Agents tensioactifs	Effluents domestiques (industriels)
Pollution par les hydrocarbures	Pétrole brute et ces dérivés (carburant et autres produits raffinés)	Industries pétrolières, transport, chaufferies industrielles
Pollution par les composés Organochlorés	PCB, insecticides, solvants chlorés	Industrie, agriculture
Pollution par divers autres composants organiques de synthèse	Très nombreuses molécules,	Industriel, usages dispersifs en particulier domestiques pour certains
pollution microbiologique	Bactéries, virus entériques et champignons	Effluents urbains, élevage, abattoir et secteur agroalimentaire en général

I.3. Impacts de la pollution des eaux

I.3.1. Effet sur l'environnement

- Diminution de la teneur en oxygène dissout.
- Prolifération d'algues.
- Modification physique du milieu récepteur.

I.3.2. Effet sur la santé humaine

Les maladies liées à la présence d'éléments pathogènes ou de molécules toxiques sont très répandues. Les parasitoses d'origine hydrique dominent très largement la pathologie des habitants du tiers monde.

Les métaux lourds comme Hg, Pb, Cd, Cu..., présentent la particularité de se concentrer dans la chaîne biologique. Ils ne sont pas dégradables, leur présence est donc rémanente. Ils conduisent à des pathologies diverses en fonction de leur nature, ces pathologies peuvent être très graves, voir mortelles [8].

I.3.3. Effet sur l'économie

En certaines périodes de l'année, la prolifération d'algues qui viennent s'échouer et pourrir sur les côtes conduit à des nuisances qui perturbent fortement l'activité touristique de ces régions... Cette prolifération est attribuée aux rejets de polluants azotés et Phosphorés directs ou indirects. Le maintien de l'activité touristique implique l'élimination de ces nuisances. Ceci représente un coût et un manque à gagner important. Comme c'est souvent le cas, le secteur qui est à l'origine de la pollution n'est pas le secteur qui en subit les Conséquences [8].

I.4. Méthodes de traitement de la pollution des eaux

a. Traitements Physiques

S'il est établi que des polluants physiques sont présents dans une eau usée, les méthodes de traitement physique devraient être prises en considération. Ces méthodes sont généralisées comme suit [9] :

- Égalisation du liquide.
- Séparation liquide/liquide.
- Mélange gaz/liquide.
- Mélange liquide/liquide.
- Contrôle de la température.

Le traitement physique peut également être utilisé avant un traitement chimique ou biologique pour éliminer un constituant qui pourrait causer des problèmes lors d'un traitement ultérieur [10].

b. Traitements Biologiques

Les types de traitement biologique les plus courants sont [9] :

- Le traitement biologique anaérobique.
- Le traitement biologique aérobique.
- Le traitement biologique anoxique.
- La microbiologie.

c. Traitements chimiques et physicochimiques

En général, le traitement chimique est utilisé lorsqu'un polluant dans les eaux usées doit être modifié ou manipulé chimiquement afin de réduire la concentration du polluant dans les effluents. Les plus courants types de ces traitements sont [9] :

- Le contrôle du pH.
- L'oxydation/réduction chimique.
- La précipitation des métaux.
- Le décapage.
- L'adsorption.

I.5. Colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du XIX^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [11].

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus reculés. On employait alors uniquement des colorants naturels, mais ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse [6]. Une teinture consiste à faire absorber, diffuser des colorants dans les fibres textiles, puis ensuite à les fixer à l'intérieur de celles-ci [12].

I.5.1. Définition d'un colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [13]. L'intensité de la couleur est due à l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. L'atome du chromogène peut changer la couleur ou bien augmenter son intensité due au chromophore. Ils sont appelés les groupements auxochromes.

Tableau 2. Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [14].

Groupement chromophores	Groupement auxochromes
N=N : groupe azoïque	NH ₂ : Amino
N=O : groupe nitroso	NHCH ₃ : Methylamino
C=O : groupe cétonique	N(CH ₃) ₂ : Demethylamino
C=C : groupe vinyle	OH : Hydroxyle
C=S : groupe thio carbonyle	OR : Alkoxyl groupes donneurs d'électrons
C=S : Sulfure	

I.5.2. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon plusieurs manières : la couleur, l'utilisation, le nom commercial, la constitution chimique et la base de l'application [16].

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques qui repose sur la nature de groupe chromophore et sur les méthodes d'application aux différents : textiles, papier, cuir et matières plastiques... etc. [15]. Dans le tableau I.2 on présente les principales classifications.

Tableau 3. Classification des colorants. [17].

Classification chimique	Classification tinctoriale
-Les colorants anthraquinoniques -Les colorants indigoïdes -Les colorantes xanthines - Les phthalocynines - Les colorants nitrés et nitrosé	- Les colorants acides ou anioniques - Les colorants basiques ou cationiques - Les colorants de cuve - Les colorants directs - Les colorants à mordants - Les colorants réactifs - Les colorants développés ou azoïques insolubles - Les colorants dispersés -Les colorants triphénylméthanes

I.5.3. Toxicité des colorants

Les eaux usées provenant de la teinture des textiles sont un énorme polluant dans le monde entier. Certains colorants ne se dégradent jamais dans l'eau. D'autres qui se dégradent produisent des substances nocives lorsqu'ils se décomposent. Les additifs utilisés au cours du processus de teinture comprennent des substances nocives telles que les alcalins et les acides.

Elles peuvent causés la mortalité, des effets muta géniques et cancérigènes Les eaux usées provenant de la teinture des textiles affectent également la vie des plantes dans l'eau, car de nombreux colorants contiennent des substances qui diminuent la photosynthèse, le processus par lequel les plantes obtiennent des nutriments.

I.5.4. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.

- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier) [18].

Certains colorants organiques qui sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels, le plus particulièrement le secteur textile. Les rejets colorés vers les cours d'eau sans traitement préalable posent un problème car un grand nombre de ces colorants sont toxiques.

II. Adsorption

L'adsorption est un phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules des deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus : celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase absorbante, il y a absorption. Les cristaux constituent des édifices suffisamment rigides et stables pour que, le plus souvent, les molécules adsorbées ne modifient pas leur structure en surface : on s'intéressera alors surtout aux propriétés des molécules à l'état adsorbé. Par contre, la manifestation essentielle de l'adsorption à la surface des liquides est de modifier leur tension superficielle. Bien que les phénomènes fondamentaux soient les mêmes, l'adsorption se manifeste différemment sur les solides et sur les liquides [19]. Comme montre la (Figure 2) :

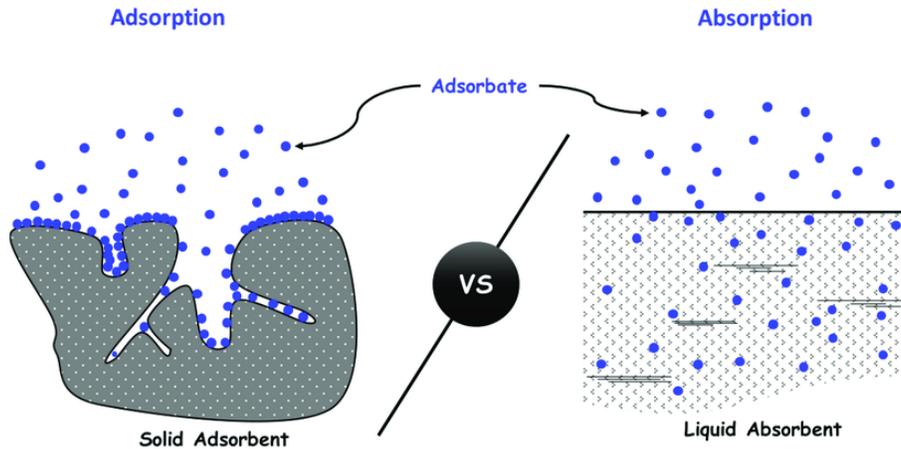


Figure 2. Schéma représentant le phénomène d'adsorption.

II.1. Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous rapportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / solide). On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant).
- L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide.
- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques [20].

II.2. Nature de l'adsorption

On a deux types de l'adsorption : adsorption physique et chimique.

II.2.1. Physisorption

Elle est appelée aussi adsorption non spécifique. Elle met en jeu des forces du type Van Der Waal, qui sont des forces électrostatiques entre les atomes, molécules qui produisent des dipôles.

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 [21].
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kcal/mol [22].

II.2.2. Chimisorption

Elle est appelée aussi adsorption spécifique. La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes entre l'adsorbant et l'adsorbé.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- La non-réversibilité.

II.3. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant, ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes [23].

- 1-** Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté de la solution à la surface externe des particules.
- 2-** Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- 3-** Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant [24].
- 4-** Fixation des molécules d'adsorbant sur les sites d'adsorption (adsorption des molécules).

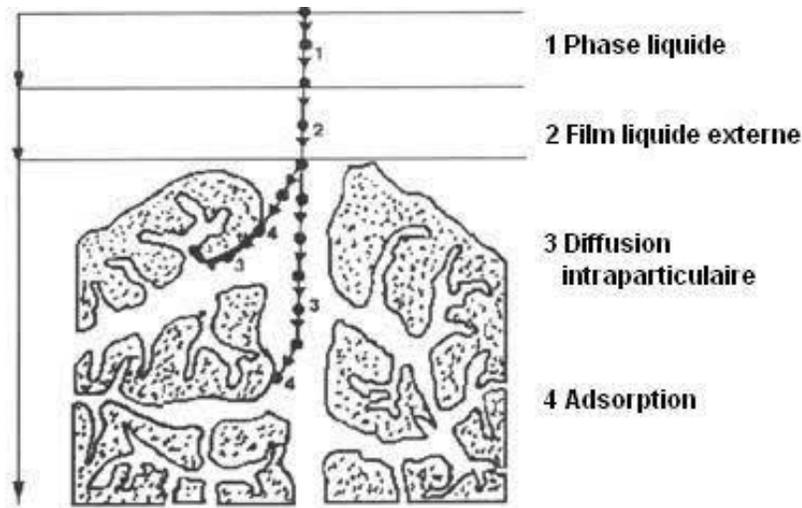


Figure 3. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

II.4. Les facteurs influencent des paramètres d'adsorptions

II.4.1. Température

Le phénomène d'adsorption est souvent exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid dans le cas de la physisorption, or dans le cas de la chimisorption qui est un phénomène activé, une activation thermique à une certaine température est nécessaire.

II.4.2. La Concentration

Plus la concentration du substrat est élevée plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante [26].

II.4.3. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. [25]. La porosité est liée à la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [26].

II.4.4. Nature d'adsorbât

Moins une substance est soluble dans le solvant mieux elle est adsorbée. L'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues.

II.4.5. Polarité l'adsorption

Elle va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), donc un soluté aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...), induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués [27,28].

II.4.6. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [26].

II.4.7. Le pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [29].

II.5. Isotherme d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations précieuses sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide analysé. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné, dépend de la nature du gaz et du solide, de la température T et de la pression de la vapeur P.

$$\mathbf{Na = f (P, T, gaz, solide)}$$

Na : représente le nombre de moles adsorbées. Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression [30].

$$\mathbf{Na = f (P)_{T, gaz, solide}}$$

L'adsorption en phase liquide se distingue par le fait qu'il y a toujours compétition entre le solvant et le soluté qui doit être prise en considération. L'adsorption d'un soluté à partir de

l'interface liquide-solide est toujours évaluée par la mesure de la concentration du soluté avant et à l'équilibre pour déterminer la quantité adsorbée. L'isotherme d'adsorption est ensuite construite en représentant la quantité adsorbée par gramme en fonction de la concentration à l'équilibre.

II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

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 al. [31].

a. Les isothermes de type C

L'isotherme de cette classe se caractérise par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que l'isotherme de cette classe est obtenue quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [32].

b. Les isothermes de type H

La partie initiale de cette isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [32].

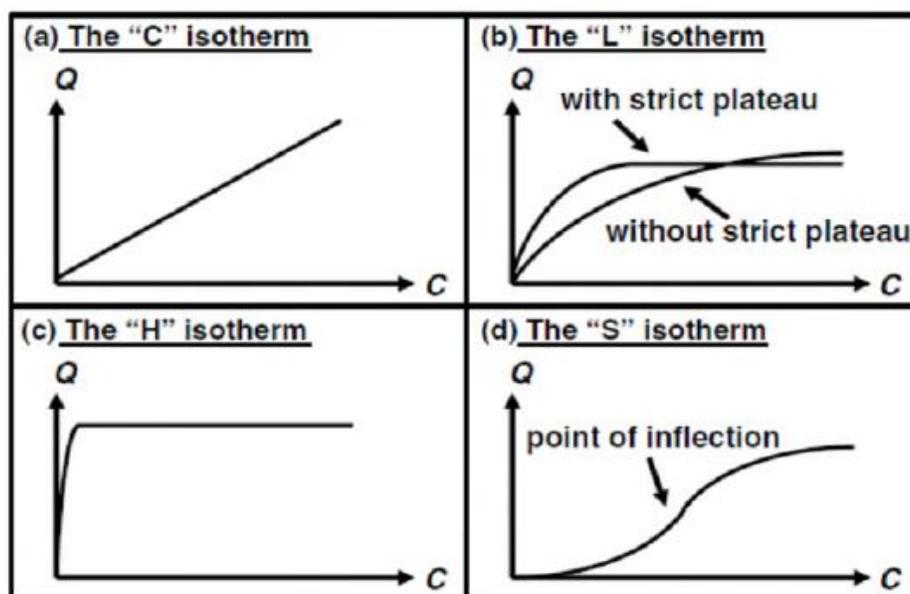
c. Les isothermes de type L

L'isotherme de classe L présente, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [32].

d. Les isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale donc possède un point d'inflexion. Ce type est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. L'adsorption des composés organiques apolaires dans un solvant polaire sur des argiles est un cas typique, où le système est caractérisé par de faibles interactions adsorbant-adsorbat. Au départ, l'adsorption est limitée par la grande concurrence avec le solvant mais lorsque la quantité adsorbée est suffisante, l'adsorption est plus facile grâce aux interactions adsorbat-adsorbat. C'est ce que l'on appelle l'adsorption coopérative (en anglais : cooperative adsorption). On observe aussi ce type dans le cas de l'adsorption des cations métalliques en présence de ligands solubles susceptibles de former des complexes qui ne s'adsorbent pas, ce qui fait qu'aux faibles concentrations l'adsorption est concurrencée par la complexation et lorsqu'il y a saturation des ligands l'adsorption se produit normalement.



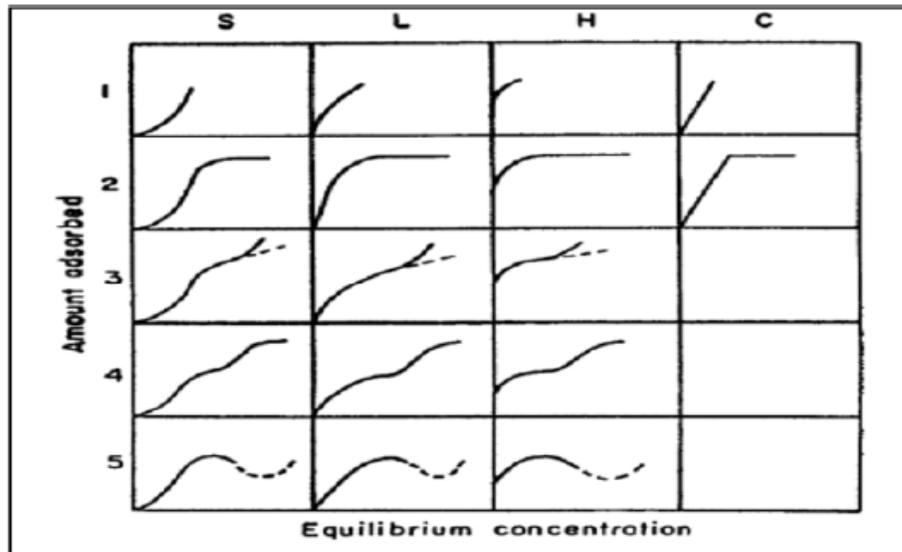


Figure 4. Les différents types d'isothermes d'adsorption en phase liquide.

II.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

II.6.1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse [33]. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche mono moléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction.

Ce modèle a la formule suivante :
$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}}$$

C_{eq} : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

q_e : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

b : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption ou constante de Langmuir (L/mg).

Q_{max} : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

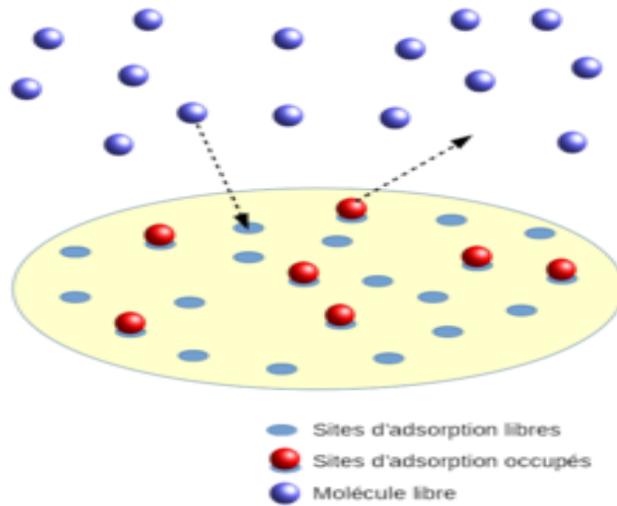


Figure 5. Modèle d'adsorption de Langmuir.

II.6.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique largement utilisé pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption [34]. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation : $q_e = K_F \cdot C_{eq}^{1/n}$.

- q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption.
- C_{eq} : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution.
- K_F : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.
- n : constantes, a une valeur supérieure à 1, en général compris entre 2 et 10.

Tableau 4. Modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich.

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{C_{eq} \cdot b \cdot q_{max}}$	$\frac{1}{q_e} \text{ Vs } \frac{1}{C_{eq}}$
		$\frac{C_{eq}}{q_e} = C_{eq} \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \cdot b}$	$\frac{C_{eq}}{q_e} \text{ Vs } C_{eq}$
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_{eq}^{1/n}$	$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_F + \frac{1}{n} \text{Ln } C_{eq}$	$\text{Ln } q_e \text{ Vs } \text{Ln } C_{eq}$

II.7. La cinétique D'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [35].

La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbât de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure 7, fait intervenir les étapes suivantes [36] :

- **1 ère étape** : transfert de l'adsorbât de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide par convection ou diffusion (étape très rapide).
- **2 ème étape** : transfert de l'adsorbât à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (étape rapide).
- **3 ème étape** : diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration (étape lente) : sous l'état adsorbé, par diffusion de surface ; à l'état libre, par diffusion de pore.
- **4 ème étape** : adsorption dans un micropore (Etape très rapide).

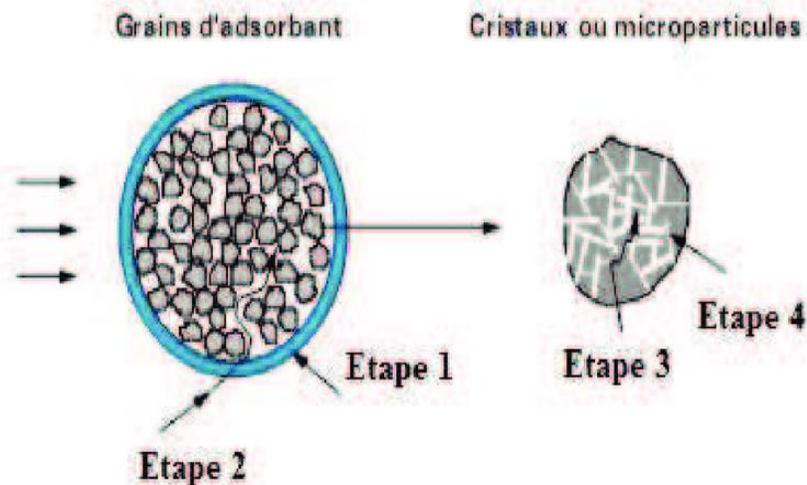


Figure 6. Différentes étapes de la cinétique d'adsorption.

II.8. Domaine d'application de l'adsorption

En pratique, l'adsorption est utilisée dans les cas suivants [37] :

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

L'adsorption n'est pas une technique récente mais il reste encore beaucoup à comprendre des phénomènes qu'elle met en jeu, et beaucoup à faire pour améliorer ses applications industrielles.

III. Adsorbants

III.1. Définition d'adsorbant

Tous les solides dans lesquels se produit une adsorption sont des corps poreux, c'est-à-dire présentant une très grande surface spécifique par rapport à leur masse. Par définition selon la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption. Un adsorbat présente une surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à $3000 m^2/g$, cette surface provient de la fragmentation intérieure de la structure capillaire du solide. Les adsorbants se présentent sous forme de granules, de poudre ou de sol files [45].

III.2. Principaux types d'adsorbants

En traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon activé comme adsorbant. Toutes proportions gardées, c'est un matériau économique qui permet d'éliminer une grande quantité de polluants. Autre que le charbon actif il existe d'autres types d'adsorbants utilisés en industrie, On peut citer les zéolithes, les alumines activées, les argiles et le gel de silice [38].

III.3. Le charbon actif

L'histoire des charbons est très ancienne. Néanmoins, l'intérêt académique et technique des charbons actifs continuent à s'accroître par suite de l'usage croissant dans des applications environnementales et industrielles et le développement de nouvelles formes telles que les fibres de charbon actif [39].

III.3.1. Définition

Le charbon actif est un composé complexe et hétérogène, dont la partie combustible est constituée de molécules organiques complexes à base de carbone, d'hydrogène et d'oxygène auxquelles s'ajoute en proportion moindre du soufre et d'azote [40].

Le charbon actif est aussi un type de carbone purifié qui placé dans un milieu gazeux ou liquide manifeste une aptitude très développée à fixer à sa surface les constituants qui l'entourent (à l'état gazeux liquide ou dissout). Le terme adsorption a été créé pour désigner cette fixation de molécules à la surface d'un solide [41].

III.3.2. Propriétés du charbon actif

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif et de déterminer ses conditions d'utilisation. Ils sont détaillés ci-dessous.

- Le volume poreux et la taille des pores, selon la classification IUPAC (International Union of pure Applied Chemistry), la taille de pores est répartie en 3 classes : microscopie < 2 nm, mesopores (2 – 50 nm) et macropore > 50 nm, le volume poreux total des charbons est de 0,5 à 1cm²/g (50 à 70 % en volume).

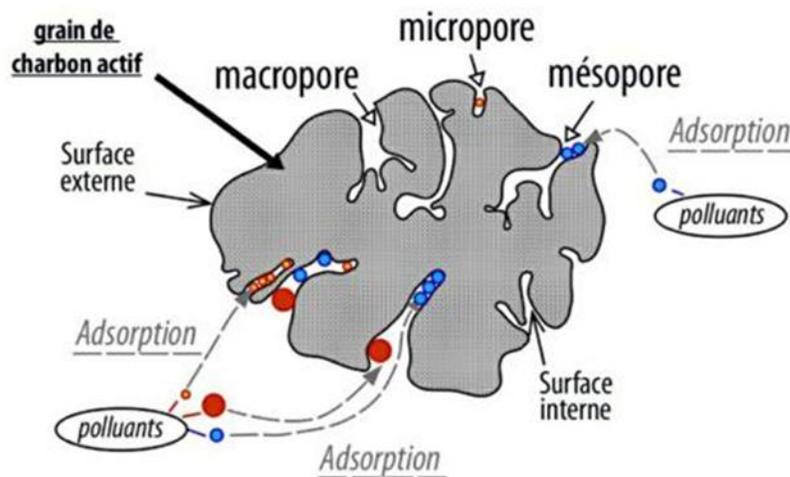


Figure 7. Exemple de pores d'un charbon actif.

- La surface spécifique : elle correspond à la surface des pores.

- La taille des grains : elle conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide).
- La dureté : elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage.
- La densité : plus le charbon est activé, plus il est léger, la densité indique le niveau d'activation du charbon actif, le charbon actif utilisée pour le traitement de l'eau possède une densité qui est en général comprise 0,20 et 0,55 g/cm³.
- Indice d'iode : la performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode.
- La teneur en cendres : elle est importante car elle peut gêner la mise en place du charbon. La teneur en cendres d'un charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10 [42].

III.3.3. Différentes formes de charbons actifs

Les différentes formes du charbon actif selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres.

a. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP. Il généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau [43].



Figure 8. Charbon actif en poudre.

b. Charbon actif en granulé (CAG)

La forme du CAG est irrégulière et sa taille est comprise entre 0.2-5 mm, il est majoritairement utilisé pour l'élimination des micros polluants organiques et de la matière organique des eaux, mais il est également appliqué au traitement des gaz [44].



Figure 9. Charbon actif granulé.

III.3.4. Structure de charbon actif

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évolue du long des processus de carbonisation et d'activation. Les processus de dépolymérisation débutent vers 400°C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme cycles aromatiques condensés. La montée de la température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse. En continuant à chauffer, la structure devient de plus en plus poreuse, ce

qui provoque une compression sur les parois des différents ports et par conséquent diminue le volume. Au-delà de 1000°C, on aboutit à une structure cristalline de type graphitique, en revanche l'ordre dans lequel les feuilles sont arrangés, est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, turbo statique, est appelée « noir de carbone » [45].

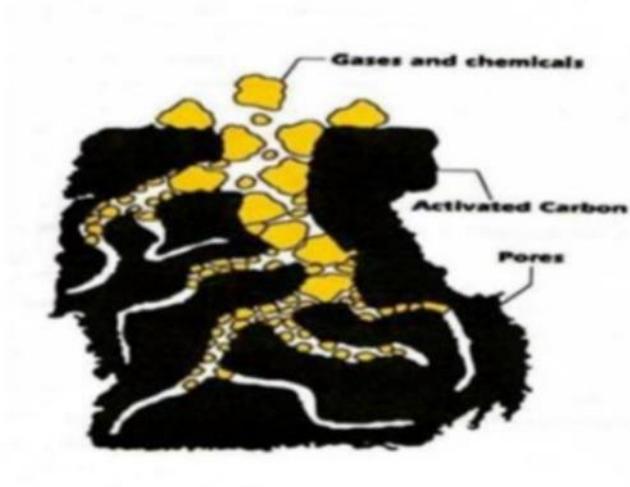


Figure 10. Structure de grain charbon actif.

III.3.5. Préparation de charbon actif

Le produit d'une pyrolyse est fortement influencé par la vitesse de chauffage et par la température finale. Pour des vitesses de chauffage douces on obtient, en général, peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [46]. Le contraire est observé au fur et à mesure que la vitesse de chauffage augmente.

III.4. Biochar

III.4.1. Définition

Le terme « biochar » est l'abréviation de « bio-charcoal », du préfixe « bio » qui veut dire origine biologique et du mot anglais « charcoal » qui signifie charbon de bois. Bien que le terme biochar soit relativement nouveau, du charbon du bois a été ajouté aux sols pendant des millénaires par des procédés naturels (feux de forêt et de gazon) et par la main humaine.

Le biochar a reçu beaucoup d'intérêt à l'échelle internationale au cours des dernières années. Ces produits carbonés microporeux résultant de la thermo-dégradation de la biomasse (matières organiques) en l'absence d'oxygène (pyrolyse). Il est distingué du charbon de bois .

Le biochar est un matériau à base de charbon à grain fin, produit par pyrolyse. Grâce ce dernier, la matière première change chimiquement pour former des structures plus résistantes à la dégradation microbienne que le matériau d'origine. Les matériaux de type biochar produits par des incendies de forêt sont déjà une partie importante de cycle global du carbone du sol [48].

III.4.2. Préparation de biochars

a. Production du biochar la pyrolyse

Le biochar est produit par un processus appelé pyrolyse, (pyro) feu, décomposition (lyse) ou la biomasse et chauffée en absence d'oxygène partielle ou totale, à des températures élevées comprises entre 300 -700 °C. Ce procédé laisse un résidu solide élevé en carbone (environ 70 à 80 %) [49]. La pyrolyse est une technologie thermochimique relativement simple et robuste pour transformer la biomasse en bio-huile, biochar et gaz [50].

La pyrolyse se produit à des températures inférieures à 700 °C, Mais certains paramètres peuvent être modifiés, tels que le taux de pyrolyse ou la quantité d'oxygène. En général, une pyrolyse plus rapide entraîne plus d'huiles et de liquides, une pyrolyse plus lente produit plus de gaz de synthèse. Minimiser l'oxygène présent pendant la pyrolyse optimise la production de biochar.

b. Différents types de pyrolyses [51]

Pour le processus de pyrolyse, il existe différents modes de fonctionnement : rapide, intermédiaire, pyrolyse lente et la gazéification. Le matériau de départ pour tous les modes de pyrolyse doit être sèche (moins de 10% d'humidité) avant d'entrer dans le pyrolyseur.

Tableau 5. Les types de pyrolyse et ces propriétés.

Type de procédé	Température (°C)	Durée (%)	Bio-oil	Syngas (%)	Biochar (%)
Torréfaction	290°C	10-60 min.	0-5	20	80
Pyrolyse lente traditionnelle	400°C	Minute-jour	30	35	35

Pyrolyse rapide	500°C	1 sec.	75	13	12
Gazéification	750-900°C	10-20 sec.	5	85	10
Pyrolyse lente moderne	>400°C	30-90 min.	0	70	30

c. Activation

Grâce à cette opération, on obtient une structure de carbone hautement poreuse et très active selon deux méthodes :

• Activation physique

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600 °C pendant 6 à 8 h. L'activation est une oxydation ménagée à haute température (de 700 à 1000 °C) en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72 h. La surface spécifique peut atteindre 1500 m²/g [52].

• Activation chimique

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier est interdit pour les applications agroalimentaires). Ces agents interviennent comme catalyseurs d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la mésoporosité par élargissement des pores. La fabrication s'achève par des opérations de granulation, de tamisage et de conditionnement [53].

IV.4.3. Utilisation de biochar

Le biochar peut être utilisé dans diverses applications telles que l'agriculture, la foresterie, l'horticulture, la gestion des sols et la gestion de l'eau. Le biochar peut être utilisé pour améliorer la qualité du sol, augmenter la fertilité du sol, réduire les émissions de gaz à effet de serre, réduire l'érosion des sols et améliorer la qualité de l'eau [54].

IV.4.4. Quel genre de biochar est le meilleur ?

Les mesures les plus importantes de la qualité de biochar comprennent l'adsorption, la capacité d'échange cationique, la matière mobile et le type des matières premières organiques utilisées.

Au fil du temps, la capacité d'adsorption du biochar diminue, alors que sa capacité d'échange cationique augmente [55].

IV.5. Propriétés du biochar

Les propriétés physiques et chimiques du biochar varient en fonction des sources de matières premières et des conditions de production (température, oxygène, pression, durée...), ce qui permet d'engendrer des biochar avec des fonctions spécifiques (la capacité d'échange de cations (CEC), la surface spécifique, le carbone organique et le pourcentage d'humidité, le pH, la distribution granulométrique) [56].

Le biochar peut affecter les émissions de gaz à effet de serre tels l'oxyde nitreux et le méthane.

IV.6. Les caractéristiques physiques

La température est le facteur le plus important pour les changements physiques du biochar, suivi du taux de chauffage et de pressions [57].

IV.6.1. Surface spécifique

Le biochar présente une grande surface spécifique, selon le matériau de base et le traitement. Obtenu à partir de la pyrolyse, les surfaces atteignent $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ jusqu'à $3000 \text{ m}^2\text{g}$

La quantité d'eau adsorbée dépend directement de la surface, donc le biochar peut adsorber de grandes quantités d'eau. Le processus d'adsorption d'eau sur la surface du biochar est régi par les groupes fonctionnels [58].

La masse volumique du biochar est très faible et ce dernier possède une structure poreuse principalement constituée de macro et micropores [59].

IV.6.2. La porosité

Les vides sont formés en tant que pores présents sous forme de macro- ($> 50 \text{ }\mu\text{m}$), méso ($2\text{-}50\mu\text{m}$) et micropores ($<2 \text{ }\mu\text{m}$) comme on le voit sur la figure 5. Les ($<2 \times 10$ grandes proportions de micropores $3\mu\text{m}$ de diamètre) est responsable de la zone de surface croissante, ce qui permet de réduire la mobilité du sol l'eau.

La structure microporeuse du biochar est avantageuse pour la rétention d'eau dans le sol

La structure microporeuse fournit un habitat pour la prolifération des organismes bénéfiques du sol.

IV.6.3. La densité

La densité apparente est liée directement à la porosité. En effet, plus il y a de vides dans un biochar, plus la densité apparente sera faible. Les relevés maximaux de densité réelle pour des biochars sont entre 2 et 2,1 g.cm⁻³, la densité du graphite est de 2,25 g.cm⁻³. La densité réelle augmenterait en fonction de la température de pyrolyse. mais les valeurs moyennes de densité réelle se situeraient entre 1,5 et 1,7 g.cm⁻³.

Les densités apparentes par contre sont en moyenne de 0,30 à 0,43 g.cm⁻³. Ce qui signifie que le biochar est un matériau très poreux avec 79 à 85 % de porosité.

IV.7. Les caractéristiques chimiques

IV.7.1. Le PH

Le pH du biochar est généralement alcalin (pH > 7)

Il existe une faible variabilité pour le pH entre les biochars, avec des valeurs typiques supérieures à 7

Le pH du biochar dépend du type de matière première. Par exemple le pH pour le biochar de paille provenant de différentes matières premières, En vertu de la comptabilité du maïs, de l'arachide, du canola et du soja pour pH 9.4, 8,6, 6.5 et 7.7 Respectivement, sous la même température de pyrolyse (300 ° C). On conclut qu'un pH plus élevé avec des températures de pyrolyse plus élevées pourrait se produire en raison de l'accumulation d'oxydes Des métaux alcalins. Le pH élevé biochar aura une capacité de calage, lorsqu'il sera incorporé dans Le sol [60].

IV.7.2. Conductivité électrique

Le pH et la CE sont plus élevés dans les biochars produits à haute température (700 ° C) Par rapport aux biochars produits à basse température (550 ° C)

Partie expérimentale

Chapitre II : Préparation et caractérisation des biochars

Dans ce chapitre, nous donnons une description de méthode de préparation de biochar (BW) à partir des résidus agricoles, issue des palmiers de jardin de l'université Saad Dahleb BLIDA 1 « ALGERIE ». Les matériaux préparés par les différentes méthodes sont caractérisés par différents techniques physico-chimique, afin de sonder leurs diverses propriétés de surface, texture, structure et morphologie.

II.1. Préparation de Biochar (BW)

Les tiges de palmier jardinier ont été coupés, lavés plusieurs fois (éliminer les impuretés), puis broyés et tamisés pour obtenir une poudre, qui est séchée à 110 °C pendant 48h. Elle est ensuite pyrolyse à différente température (500°C, 700°C, 900°C) avec d'une vitesse de chauffage de 10°C/min pendant 3h.

Après pyrolyse, le produit obtenu est trempé dans une solution HCl 0.1M pendant 24h, puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillé pour avoir un pH neutre (pH = 6).



Figure 1. Poudre de palmier jardinier.



Figure 2. Four de pyrolyse (durée 3h avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.



Figure 3. Immersion dans la solution de 0.1M HCl pendant 24h.



Figure 4. Lavage par l'eau distille jusqu'à pH=6.



Figure 5. Sécher du biochar pendant 24h à 110°C dans une étuve.



Figure 6. Produit final (biochar).

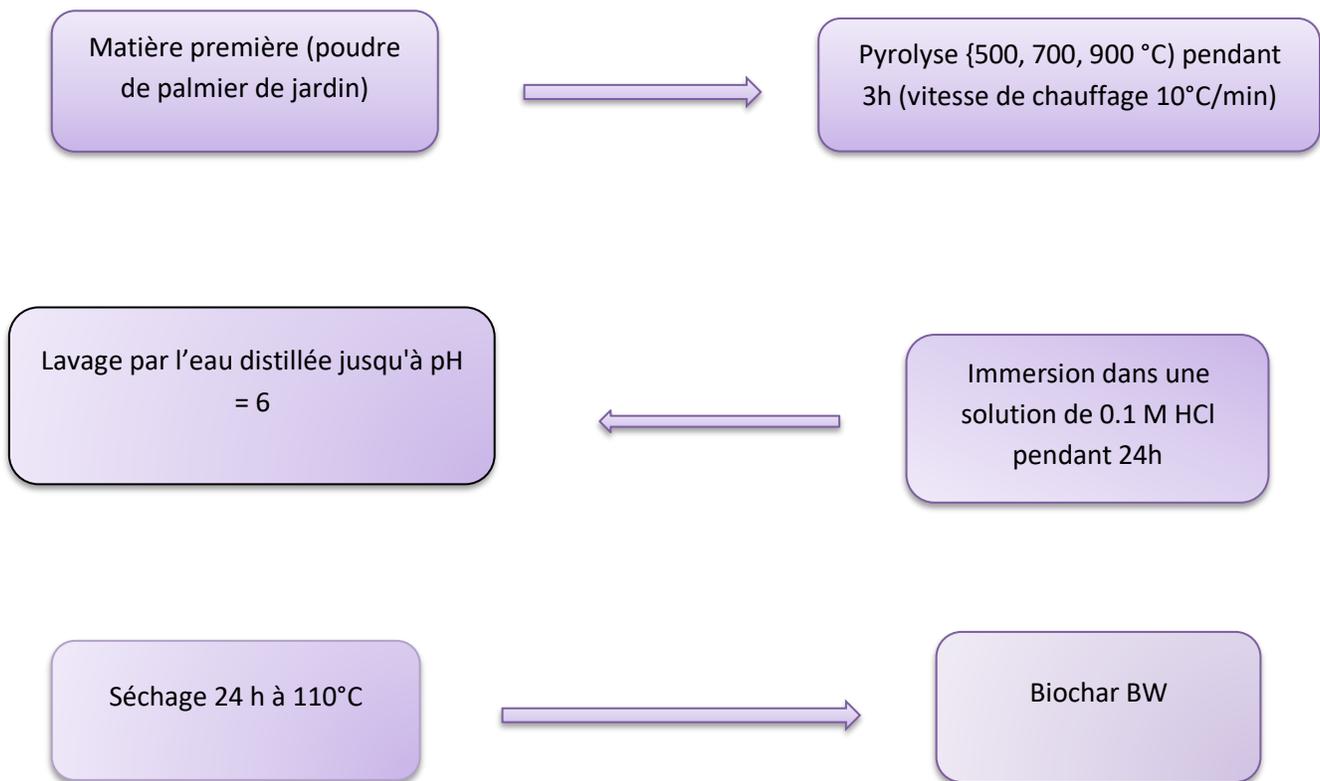


Figure 7. Plan de la préparation de Biochar BW.

II.2. Calcule le rendement en biochar

Le rendement en biochar (R) est déterminé pour chaque température de pyrolyse par l'équation ci-dessous :

$$R = \frac{m_{\text{après}}}{m_{\text{avant}}} \times 100$$

$m_{\text{après}}$ et m_{avant} masse après et avant pyrolyse respectivement.

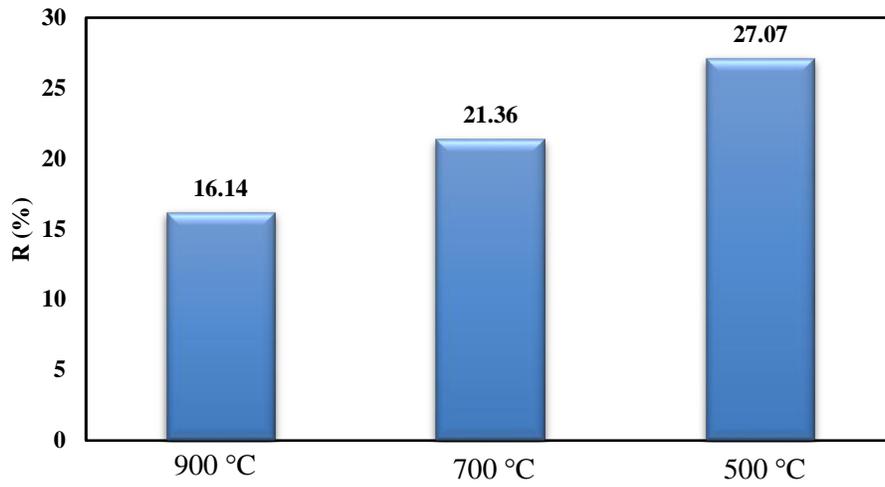


Figure 8. Effet de la température de pyrolyse sur le rendement en biochar.

L'effet de la température de pyrolyse sur le rendement en biochar est représenté par l'histogramme de la Figure 7. D'après cette figure, on constate que le rendement en bio-charbon diminue avec l'augmentation de la température de traitement, ce qui montre que la quantité de biochar formé par pyrolyse diminue avec l'augmentation de la température lorsque celle-ci est comprise entre 500 et 900 °C.

II.3. Caractérisation du biochar

II.3.1. Déterminant pH de point de charge nulle (PZC)

Le pH pzc ou pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface d'adsorbant est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans ces mécanisme [62].

Pour déterminer pH_{pzc} on préparer solution mère de NaCl 0.1M, puis on prend un volume de 50 ml de NaCl en flacon et fixer le pH de certaine valeur (entre 2 et 11) par l'ajout de solution de Hcl et Naoh (0.1M).

Pour chaque flacon en ajoute une quantité de 50 mg de biochar (BW). Après 24h en mesure le pH final (pH_f) et on trace le DpH ($DpH = pH_f - pH_i$) en fonction du pH initial (pH_i). Le pH qui correspond au point d'intersection avec l'axe des abscisses indique la valeur de pH_{PZC} de Biochar (pour les trois températures 500, 700 et 900°C).

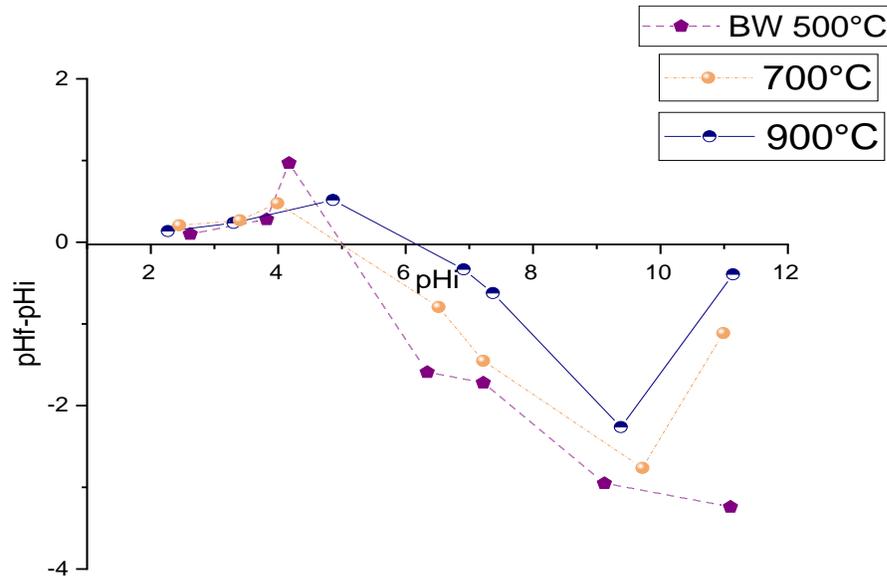


Figure 9. Le PZC du biochar.

La figure 9 montre que le pH_{PZC} des coquilles des amandes est égal à 5.02, 5 et 6.02. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pHs sont supérieurs au pH_{PZC} . Comme le colorant utilisé est basique, sa dissolution dans l'eau fait libérer des ions colorés de charge positive (cations).

Les valeurs du pH_{PZC} déterminée à partir des courbes de la figure 8 sont les suivantes :

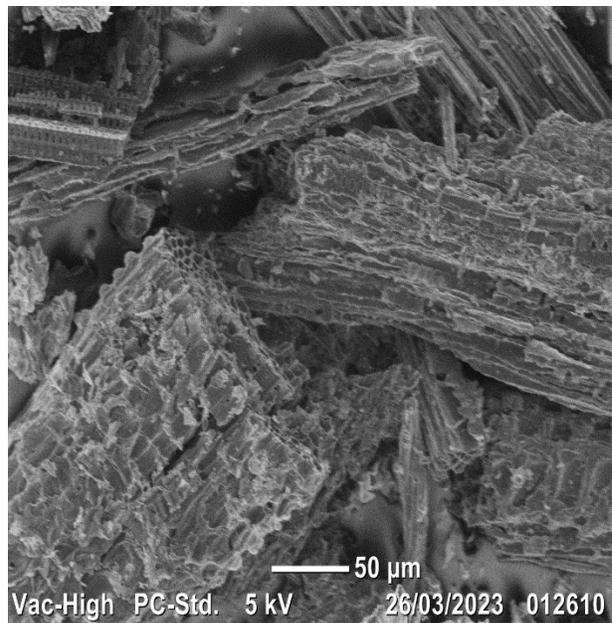
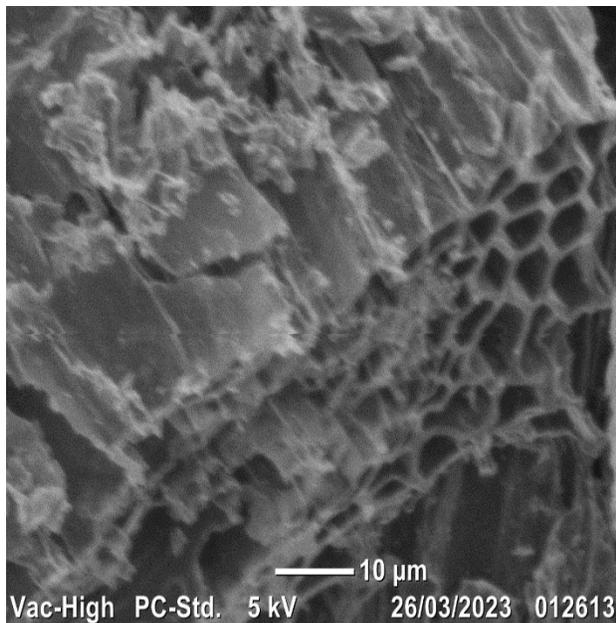
- Le pH_{PZC} du biochar de 500°C (BW500) est : $pH=5.02$;
- Le pH_{PZC} du biochar de 700°C (BW700) est : $pH=5$;
- Le pH_{PZC} du biochar de 900°C (BW900) est : $pH=6.2$;

D'après ces résultats on constate que les biochar BW500 et BW700 sont le même pH_{PZC} (qui est de 5 environ), tandis que celle de BW900 est de légèrement plus élevée.

II.3.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique microscopie capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. De cette façon, on peut voir la surface de l'adsorbant, sa morphologie : forme, apparence, forme de porosité, etc. Ces propriétés sont très importantes pour étudier la rugosité de la surface.

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type Philips. Les échantillons sont dispersés sur une pastille recouverte d'une fine couche d'or dont la surface est adhésive.



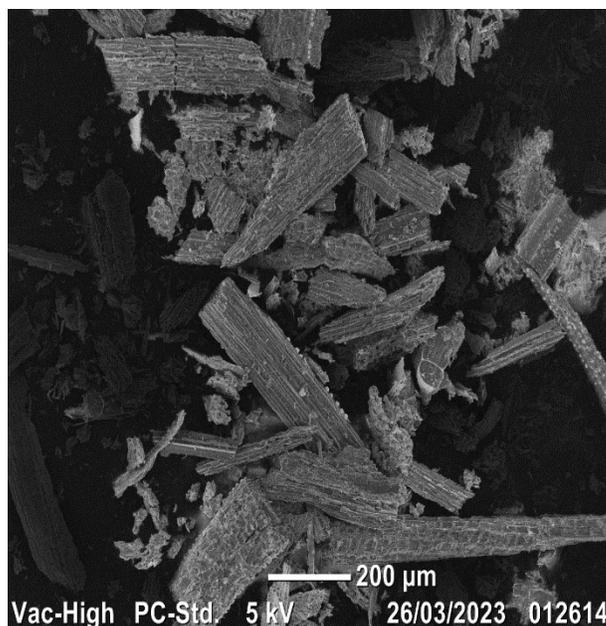


Figure 10. Microscope électronique à balayage du biochar BW700.

Les images MEB montrent que le biochar BW700 est constitué de particules en forme de bâtonnets dont la longueur varie entre 200 et 1000 μm . Ces bâtonnets sont très poreux avec des pores de forme hexagonale (nid d'abeille) plus ou moins régulière dont le diamètre moyen est d'environ 5 μm . La surface de ces particules est très rugueuse et irrégulière.

II.3.3. Analyse de la texture par adsorption-désorption de N_2 à 77 K

La porosité a été sondée par physisorption de N_2 qui permet d'obtenir plusieurs informations sur la texture du solide comme : la surface spécifique, la distribution moyenne de la taille des pores, le volume poreux total, le volume des micropores ainsi que la méso-porosité. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K ont été obtenues à l'aide d'un appareil Quantachrome INSTRUMENTS par injection automatique d'azote. Les échantillons sont prétraités sous vide primaire puis sous vide secondaire à 100 °C pendant 1h puis à 350 °C pendant 5 h et sont ensuite maintenus à la température de l'azote liquide. L'injection automatique d'azote est assistée par un ordinateur couplé au Quantachrome.

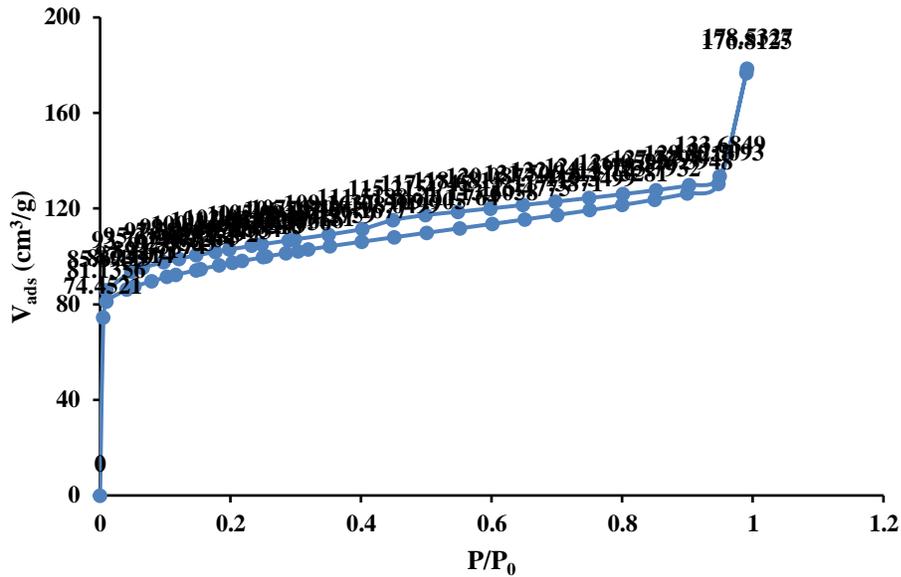


Figure 11. Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ à -196 °C du biochar BW700.

L'isotherme d'adsorption-désorption de N₂ montré dans la figure 10 est celle du BW700. Il s'agit d'une isotherme de type IV selon la classification de l'IUPAC. La présence de la boucle d'hystérèse indique la présence de mésopores, tandis que la partie initiale de la courbe montre que le matériau ne présente pas une microporosité très développée, car la quantité adsorbée aux basses pressions relatives n'est pas très élevée.

Calcul de la surface spécifique

a. Modèle de BET (Brunauer, Emmett, Teller)

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs des molécules adsorbées, représentée sur la figure :



Figure 12. Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches [63].

L'isotherme de B.E.T est un modèle d'adsorption en multicouches basé sur l'hypothèse suivantes :

- Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir
- La chaleur d'adsorption à partir de deuxième couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur
- La chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$V = \frac{V_m C x}{(1 - x)(1 + (C - 1)x)}$$

V : Volume adsorbé à la pression d'équilibre P

V_m : Volume adsorbé au complètement de la monocouche

$$x = \frac{P}{P_0}$$

P : pression du gaz obtenue à l'équilibre

P₀ : pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience

C : constante BET, $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$ où E₁ et E_L sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbat.

La transformée linéaire de l'équation permet de déterminer V_m et C.

$$\frac{x}{c(1 - x)} = \frac{c - 1}{V_m C} x + \frac{1}{V_m C} = Ax + B$$

Le tracé de $P/V_{ads}(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 permet d'accéder à $V_m = 1/(\alpha + \beta)$ et $C = (\alpha/\beta) + 1$ avec ; α : pente et β : ordonnée à l'origine de la droite.

Cependant, cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour un intervalle de pressions relatives P/P_0 compris entre 0,05 et 0,35. Au-delà de cet intervalle, les problèmes rencontrés sont les suivants : la théorie ne rend absolument pas compte de l'hétérogénéité de surface du solide qui est présent à faible pression d'une part, ni des interactions entre les molécules adsorbées pour les valeurs élevées de pression d'autre part.

La surface spécifique d'un solide est donnée par la relation :

$$S_{BET} = \frac{(\sigma V_m N)}{V_M}$$

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat : 16,2 Å² à 77K pour l'azote ;

N : Nombre d'Avogadro

V_M : Volume occupé par une mole de gaz : 22,4 l cm³/mol sous les conditions CNTP

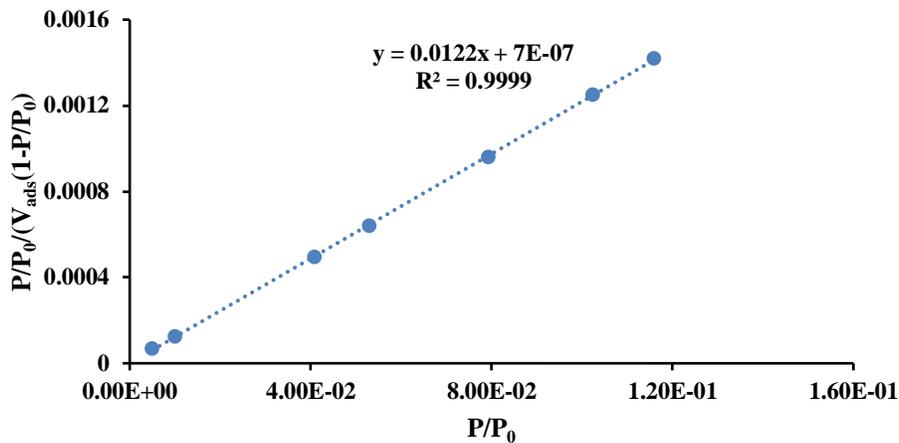


Figure 13. Transformée linéaire de l'équation BET du biochar BW700.

Calcule le volume poreux

b. Méthode du t-plot

La méthode du t-plot, développée par Lippens et DeBoer lorsqu'elle est utilisée avec la surface BET, permet de déterminer le volume ultra-microporeux ($< 7 \text{ \AA}$) et la valeur de la surface externe des matériaux microporeux en traçant le volume poreux (V_p) en fonction de l'épaisseur t (épaisseur statistique de la couche adsorbée) calculée par l'équation de Harkins-Jura, dont l'expression est la suivante :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}} (\text{\AA})$$

L'extrapolation à $t = 0$ de la partie linéaire du t-plot nous donne la valeur du volume ultra microporeux des adsorbants tandis que la pente permet de déterminer la valeur de la surface externe (Figure 14).

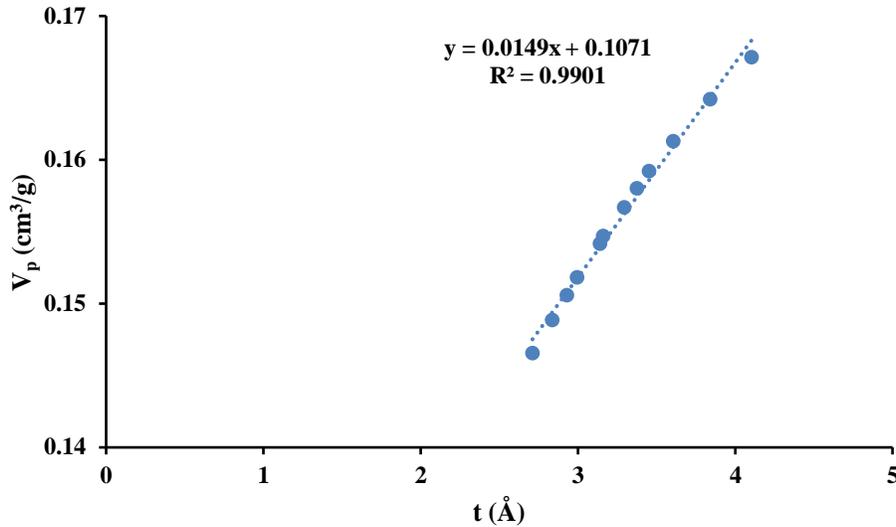


Figure 14. Représentation du t-plot (Volume poreux en fonction de l'épaisseur) du biochar BW700.

c. Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R)

Le volume microporeux peut aussi être calculé par l'équation de Dubinin-Raduskevich, qui suppose que la variation de $\log(V_p)$ en fonction de $(\ln P_0/P)^2$ est linéaire sur l'intervalle $0,04 < P/P_0 < 0,06$. L'extrapolation à $(\ln P_0/P)^2 = 0$ permet de calculer le volume microporeux total (V_{D-R}) qui correspond à la somme des volumes super-microporeux (entre 7 et 20 Å) et ultra microporeux (< 7 Å).

$$\ln(V_p) = \ln(V_{D-R}) - D \left(\ln \frac{P_0}{P} \right)^2$$

Où

V_p : Volume poreux correspondant à P/P_0 donné (cm³/g) donné par l'équation suivante :

$$V_p = \frac{V_{ads} M}{V_M \rho}$$

V_{ads} : Volume du gaz adsorbé pour P/P_0 donné ;

M : Masse molaire de l'azote (28,0134 g/mol) ;

V_M : Volume molaire de l'adsorbat dans les CNPT (22414 cm³/mol)

ρ : Masse volumique de l'azote (0,808 g/cm³) ;

V_{D-R} : Volume microporeux total en cm^3/g (ramené aux conditions normales) ;

D : Facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié.

Le volume poreux total (V_{total}) est déterminé à $P/P_0 = 0,99$. La différence entre (V_{total}) et volume microporeux (V_{micro}) permet de déterminer le volume mésoporeux.

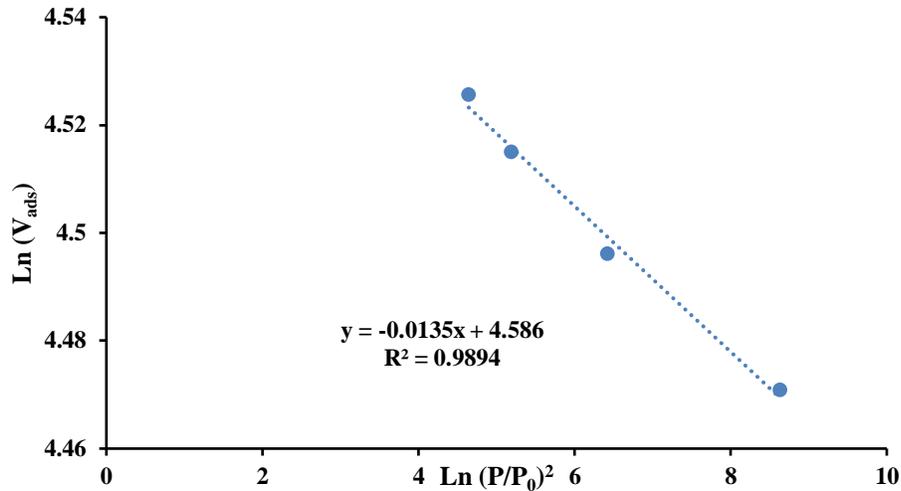


Figure 15. Transformée linéaire de l'équation de Dubinin-Raduskevich du biochar BW700.

d. Méthode Barrett–Joyner–Halenda (BJH)

La distribution de la taille moyenne des mésopores est déterminée par la méthode BJH (Barrett–Joyner–Halenda). Le principe de cette méthode se base sur l'équation de Kelvin (équation 8) utilisée pour la description du déplacement de l'équilibre liquide vapeur dans un espace confiné.

$$\text{Ln} \frac{P_0}{P} = \frac{2 \gamma \cos\theta V_M^L}{r_K RT}$$

Avec : r_K : rayon de courbure du ménisque ;

γ : tension superficielle de l'adsorbat ;

θ : angle de contact ;

V_M^L : volume molaire liquide de l'adsorbat.

r_K est calculé par le relation suivante : $r_K = \frac{0,415}{\text{Log}_{10}(\frac{P}{P_0})}$

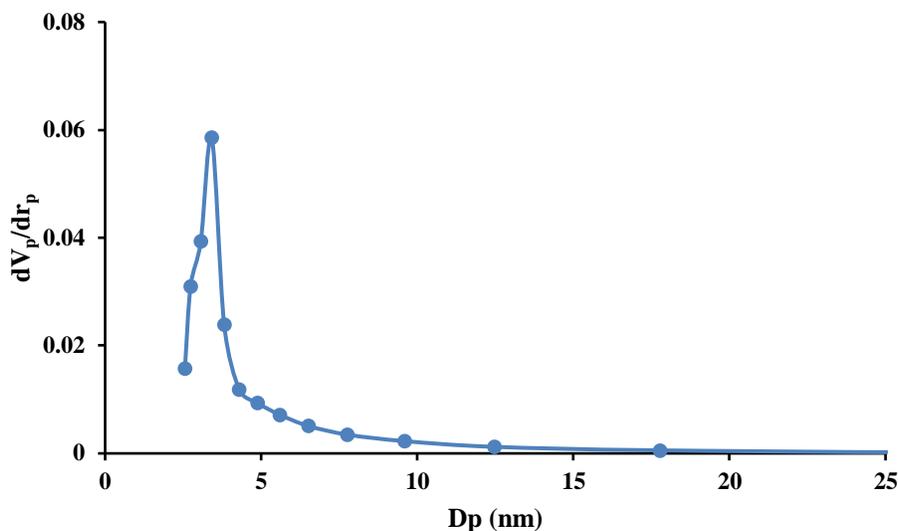


Figure 16. Estimation de la taille moyenne des pores par la méthode BJH du biochar BW700.

e. Résultats d'analyse de la texture du biochar BW700

Les résultats d'analyse de texture du biochar BW700 sont donnés dans le tableau 2. Le biochar possède une surface élevée ($357 \text{ m}^2/\text{g}$), ce qui est due à la présence simultanée de micropores ($V_{\text{mic}}(\text{t-plot}) = 0.110$ et $V_{\text{mic}}(\text{D-R}) = 0.152$, $V_{\text{més}}(\text{t-plot}) = 0.166$ et $V_{\text{més}}(\text{D-R}) = 0.124$). D'autre part, ce matériau possède de petits mésopores de taille moyenne de 3.41 nm . Par ailleurs, les valeurs des volumes microporeux donné par les deux méthodes (t-plot et D-R) montrent que le BW700 est essentiellement constitué de micropores de taille inférieure à 7 \AA (ultra-micropores données par la méthode t-plot), alors que 30 % de ces micropores possèdent un diamètre moyen compris entre 7 et 20 \AA .

Tableau 1. Propriétés texturales du biochar BW700.

	S_{BET} (m^2/g)	S_{ex} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	$V_{\text{mic}}(\text{t-plot})$ (cm^3/g)	$V_{\text{més}}(\text{t-plot})$ (cm^3/g)	$V_{\text{mic}}(\text{D-R})$ (cm^3/g)	$V_{\text{més}}(\text{D-R})$ (cm^3/g)	D_p (nm)
NP700	357	147	0.276	0.110	0.166	0.152	0.124	3.41

S_{BET} : surface spécifique déterminée par l'équation BET. S_{ex} : Surface externe déterminée par la méthode t-plot. V_p : volume poreux total estimé à partir du volume adsorbé lorsque $P/P_0 = 0.99$. $V_{\text{mic}}(\text{t-plot})$: volume microporeux déterminée par la méthode t-plot qui est le volume des ultra-

micropores. $V_{\text{més}}(\text{t-plot})$ (cm^3/g) : volume mésoporeux déduit de la méthode t-plot. $V_{\text{mic}}(\text{D-R})$: volume microporeux déterminé par la méthode D-R qui est le volume microporeux total. $V_{\text{més}}(\text{D-R})$: volume mésoporeux déduit de la méthode D-R. D_p : diamètre moyen des mésopores déterminés par la méthode BJH.

**Chapitre III : Adsorption
des colorants sur les
Biochars**

III. Adsorption de colorant

III.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous nous sommes intéressées à l'élimination du colorant cristal violet (CV) dans des solutions aqueuses par les biochars préparés.

Ce travail consiste à étudier l'effet de différents paramètres sur l'adsorption à savoir : la cinétique d'adsorption, l'équilibre d'adsorption, l'effet de la masse de l'adsorbant et celui de la température. L'un des objectifs de ce travail est d'étudier ces paramètres afin d'optimiser les propriétés d'adsorption de nos matériaux d'une part et d'avoir des informations sur le plan fondamental telle que : le mécanisme d'adsorption et la nature des interactions adsorbant-adsorbant.

III.2. Caractéristique des colorants

III.2.1. Crystal violet

Le Crystal Violet est un colorant cationique synthétique. On l'appelle également Basic Violet 3, gentiane violet et violet de méthyle 10B. Il appartient au groupe des triarylméthanés. Ce colorant est employé dans différents domaines par exemple comme agent dermatologique, en médecine vétérinaire, un additif à l'alimentation de volaille pour empêcher la propagation des parasites intestinaux et du mycète. Il est également intensivement utilisé pour la coloration du textile et pour l'impression du papier [64].

Tableau1. Les principales caractéristiques physico-chimiques du Crystal violet [65].

Dénomination	Crystal violet [11]
Appellation chimique	chlorure de méthylrosaniline
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{25}H_{30}N_3Cl$

Structure	
Masse molaire (g/mol)	407.98
Solubilité dans l'eau à 25 °C (g/L)	4
Point de fusion (°C)	215
Pureté (%)	≥ 90
pH	5.9
λ max (nm)	590
pKa	0.8

III.2.2. Préparation de solution CV

On prépare une solution mère de Crystal violet (CV) avec une concentration de 1g/L de la manière suivante :

- on pèse 1g de Crystal violet poudre, qu'on verse dans une fiole jaugée de 1 L.
- On verse un peu de l'eau distillé et agiter jusqu'à la dissolution de colorant puis en complet par l'eau distillé jusqu'à le trait de jauge.

III.2.3. La courbe d'étalonnage (préparation des solutions filles)

Les solutions filles sont préparées par dilution de la solution mère par l'eau distillée, pour avoir différentes concentrations (1.25, 2.5, 5, 10, 20, 40 mg/l). L'absorbance de ces solutions de concentration connues est mesurée par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde de 590 nm, afin de tracer la courbe d'étalonnage (l'absorbance en fonction de concentration).

La concentration en CV déterminée à partir de l'équation de droite d'étalonnage (loi de Beer Lambert) $A = \epsilon l C$, avec A : étant l'absorbance, ϵ : coefficient d'absorption moléculaire, l : la longueur du trajet optique et C : la concentration de la solution).

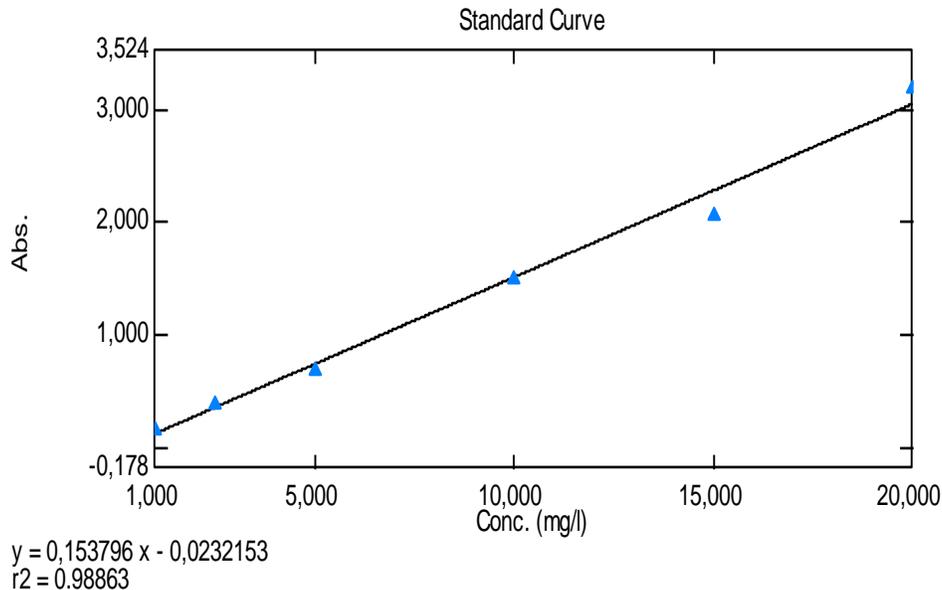


Figure 1. Courbe d'étalonnage du CV à 590 nm.

La courbe obtenue c'est une droite passe par l'origine, l'équation de la droite est : $A = 0.153796 C$ cette équation a été utiliser pour déterminer la concentration.

III.3. Cinétique d'adsorption

On a étudié l'adsorption en fonction du temps pour obtenir la quantité du colorant de crystal violet CV sur le biochar.

- On pèse 200 mg du biochar préparé
- A partir de la solution mère de crystal violet (CV) en prélevé un volume de 200 mL en met dans un bicher et en ajoute l'échantillon qui on a pèse.
- On le met sur la plaque agitatrice avec une température ambiante (une agitation moyen) par barreau magnétique pour une bonne mise contact de l'adsorbant avec l'adsorbat.



Figure 2. Cinétique d'adsorption.

- On mesure la quantité adsorbée de la solution pour différents temps (5min jusqu'à 5 h) à l'aide d'un spectromètre UV visible.



Figure 3. Spectrophotomètre UV-Visible.

En écris les différents résultats obtenus sous forme tableau pour tracer la courbe $Q_t = f(t)$.
La quantité de colorant adsorbée est calculée comme suit [1] :

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

C_0 : concentration initiale de la phase liquide (mmol/l).

C_e : concentration finale ou restante de la phase liquide (mmol/l).

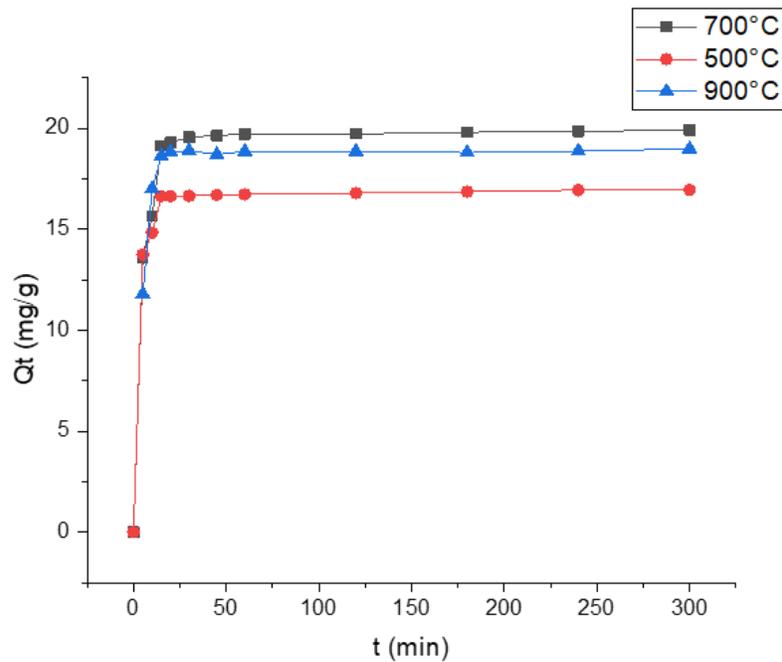


Figure 4. Cinétique d'adsorption CV sur biochar ($m = 200$ mg, $V = 200$ ml, $C = 20$ mg/l) pH= 6, $pK_a=0.8$).

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps est montrée dans la Figure 4 pour les trois charbons. L'adsorption du CV sur les biochars est très rapide, l'équilibre est atteint après 25 minutes pour les trois matériaux. On constate que la cinétique d'adsorption comporte deux étapes. On a une étape initiale rapide où la quantité adsorbée augmente très rapidement avec le temps et une seconde étape très lente qui correspond à la formation d'un palier. La cinétique d'adsorption rapide enregistrée peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface du matériau au début du processus d'adsorption.

D'après le graphe qui se trouve ci-dessus, on peut déduire que la meilleure quantité adsorbée est celle de biochar préparé à température 700 °C par rapport à ceux à 900 et 500 °C.

III.3.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de déterminer quelles sont les étapes cinétiquement militantes du processus, on fait appel aux différents modèles cinétiques décrits dans le chapitre I, à savoir : le modèle du pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre.

a. Modèle de pseudo-premier ordre

L'expression de ce modèle exprime par : $\frac{dQ_e}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$.

$K_1(\text{min}^{-1})$: constante de vitesse de réaction de première ordre d'adsorption du crystal violet sur le biochar.

$Q_e(\text{mg/g})$: quantité du crystal violet adsorbé à l'équilibre.

$Q_t(\text{mg/g})$: quantité du crystal violet adsorbé à l'instante.

t (min) : Temp de contact

Après intégration avec les conditions initiales $Q_t = 0$ à $t = 0$, on trouve :

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

b. Modèle du pseudo-deuxième ordre

L'expression de ce modèle est : $\frac{dQ_e}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2$.

Après intégration avec les conditions initiales $Q_t = 0$ à $t = 0$, on trouve :

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{K_2 Q_e t + 1}$$

On a fait la modélisation de cette équation avec les données expérimentales, on obtient la courbe suivante :

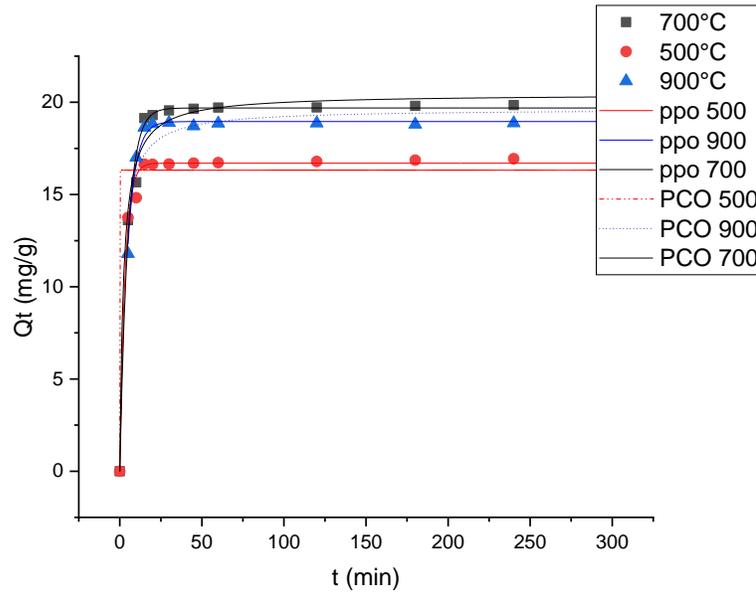


Figure 5. Modélisation cinétique d’adsorption du CV sur le biochar ($m = 200 \text{ mg}$, $v=200 \text{ ml}$, $C=20\text{mg/l}$).
ppo : pseudo-premier ordre, pco : pseudo-second ordre.

Tableau 2. Constantes différents modèles cinétiques.

	Q_{\max} (exp)	Pseudo-ordre 1			Pseudo-ordre 2		
		R^2	Q_{\max}	K_1	R^2	Q_{\max}	K_1
CV 500	16.95	0.99	16.70	0.32	0.95	16.32	-1.44
CV 700	19.92	0.98	19.69	0.20	0.99	20.44	0.02
CV 900	18.98	0.99	18.96	0.21	0.77	19.64	0.02

D’après les résultats de tableau 2, nous remarquons que le coefficient de corrélation donnée par le modèle de premier ordre est beaucoup plus élevé que ceux du deuxième ordre. Le modèle cinétique de premier ordre convient le mieux à la cinétique d’adsorption de Crystal violet nos biochars. Donc, d’après les modèles cinétiques, l’étape limitante de la cinétique d’adoption est la formation de la liaison entre soluté et site actif (l’étape d’adsorption) et non par les différentes étapes du transfert de masse du soluté vers le site d’adsorption.

III.4. Isotherme d'adsorption

Une isotherme d'adsorption peut aider pour décrire un processus d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe présentant la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbat en solution [66].

a. Effet de concentration

Pour obtenir l'isotherme nous avons travaillé dans des flacons, dans lesquels on verse un volume de 50 ml de différentes concentrations de colorant CV (5, 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200, 400 mg/l) et au même temps on pèse 50 mg du biochar. Puis on met les flacons sur secoueur pendant 4 h avec une vitesse 150 tr/min. A la fin, on fait la filtration de ces dernières et mesure l'absorbance par spectroscopie UV-visible.



Figure 6. Secoueur utilisé dans l'isotherme d'adsorption.

Les quantités adsorbées sont déterminées par : $Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$ et on trace le graphe de $Q_e = f(C_0)$.

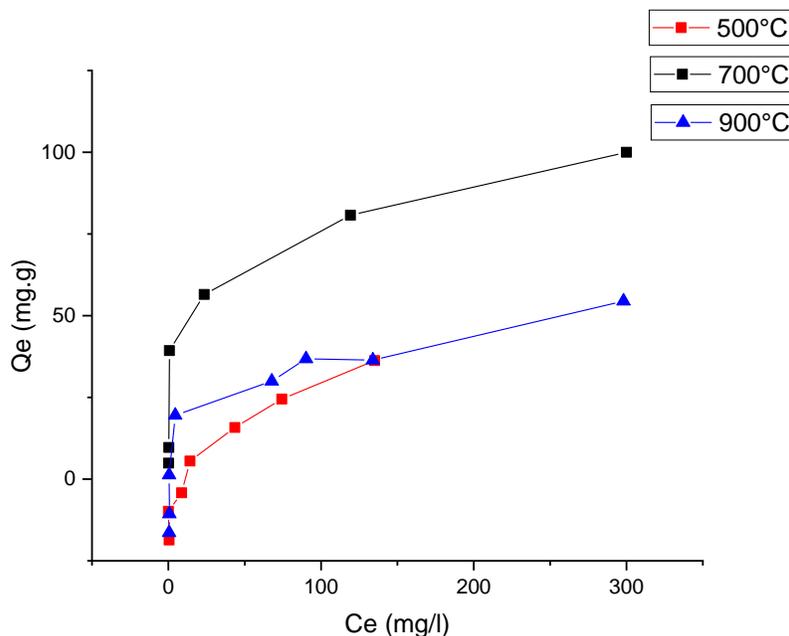


Figure 7. Isotherme d'adsorption de CV sur le biochar (C = 20 mg/l, V = 50 ml, agitation= 110 tr/min, masse du solide= 50 g pH = 6, T = 25°C).

D'après le graphe les isothermes sont de type L (700,900 et 500°C type L) de la classification de Grilles. Les isothermes d'adsorption en phase liquide obtenues sont caractérisées par une forte adsorption à faible concentration (partie initiale de la courbe), puis l'adsorption devient de plus en plus difficile avec la saturation progressive des sites d'adsorption. Néanmoins, dans l'intervalle de concentration étudiée, les trois biochars ne sont pas encore saturés car il n'y a pas encore formation d'un palier qui indique la saturation complète des sites d'adsorption.

D'après l'isotherme d'adsorption, nous remarquons que le BW700 à une meilleure quantité adsorbée par rapport à BW900 et BW500. Pour cela nous avons étudié l'effet de température de (lorsque T = 15, 25 et 35 °C) et celui de la force ionique sur le biochar BW700.

III.4.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Nous avons modélisé l'équilibre d'adsorption par deux modèles à deux paramètres : Langmuir et Freundlich, afin de mieux comprendre l'équilibre d'adsorption du CV sur les différents matériaux. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4 et la figure 6. La modélisation est réalisée par la méthode non-linaire (pas de linéarisation des équations).

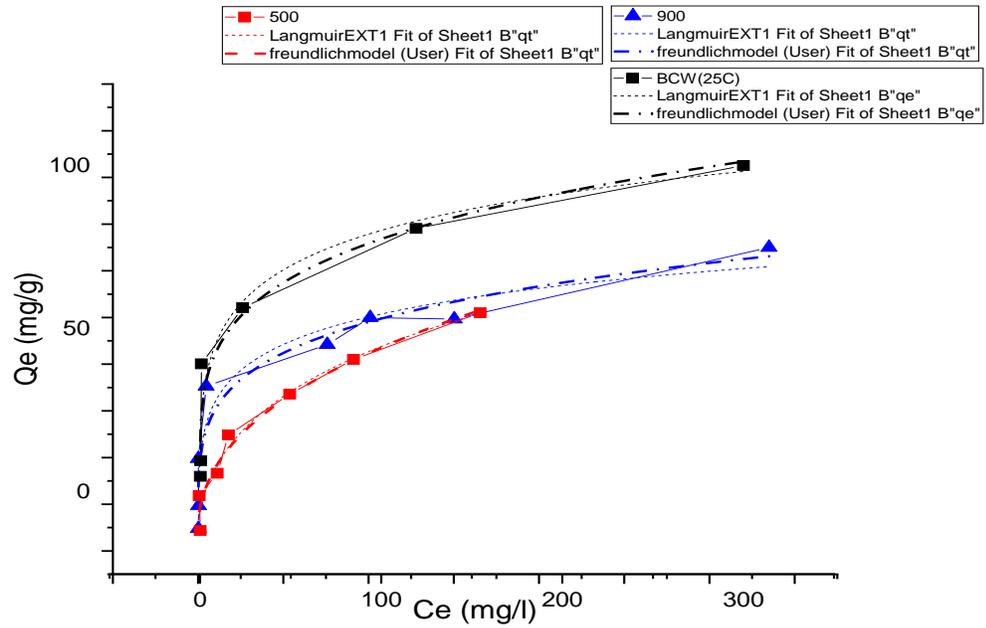


Figure 8. Modélisation d'isotherme d'adsorption de cv sur le biochar ($C=20\text{mg/l}$, $V=50\text{ml}$, $Vit=110\text{tr/min}$, $m=50\text{g}$).

Tableau 3. Résultats obtenus par les modèles les trois modèles d'adsorption.

	Langmuir			Freundlich		
	R^2	Q_{\max}	K_L	R^2	K_f	n
CW500	0.96	172.56	0.03	0.96	6.83	0.40
CW700	0.90	197.31	0.15	0.92	25.32	0.24
CW900	0.89	125.97	0.18	0.91	18.70	0.21

D'après le tableau nous remarquons pour Langmuir les quantités adsorbées dans des différentes températures (500°C, 700°C, 900) est une (172.52, 197.31, 125.97), donc la meilleure quantité adsorbée arrivée à température 700 °C. Les valeurs expérimentales sont bien représentées par les deux modèles ce qui fait que l'on ne peut pas tirer de conclusion sur l'équilibre d'adsorption. Donc, on se basant sur ces modèles nous pouvons par dire si les sites d'adsorptions ont la même énergie ou si l'adsorption se fait mon monocouche.

b. Effet de température

La température est un facteur important qui peut affecter le processus d'adsorption. L'équilibre d'adsorption a été étudié à différentes températures : 15, 25 et 35°C.

- On prépare de différentes concentrations de CV (10, 40, 80, 120, 160, 200 ,400 mg/L) à l'aide d'une fiole de 50ml.
- On pèse 50 mg de biochar qu'on met dans des flacons.
- Agitation par plaque agitatrice pendant 4h.
- Pour obtenir la température requise on utilise la glace pour 15°C et l'eau chaude pour 35 °C.

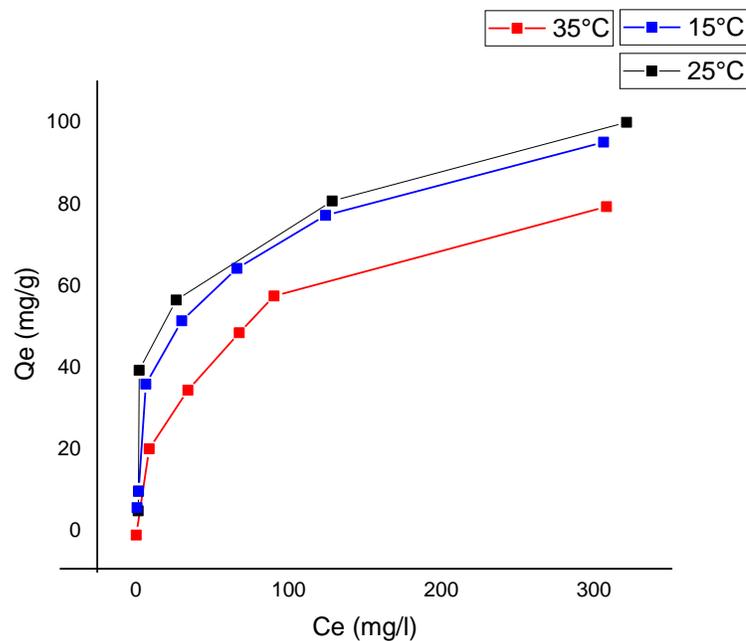


Figure 9. Isotherme d'adsorption de CV sur BW700 à 15, 25 et 35 °C ($C = 200\text{mg/l}$, $V = 50\text{ml}$, $m = 50\text{mg}$).

- D'après le graphe, nous remarquons que (pour les trois températures 15°C, 25°C et 35°C) la quantité adsorbée de CV par le biochar est minimale à 35 °C, alors qu'elles sont presque identiques pour 25 et 15 °C, ce qui montre que l'adsorption n'est pas favorisée à des températures élevées, probablement due à l'exothermicité de l'adsorption.

b. Modélisation de l'isotherme d'adsorption à différentes températures

La modélisation de l'équilibre d'adsorption par les modèles de Langmuir est Freundlich à différentes températures ont représentés dans le tableau 4 et la figure 10.

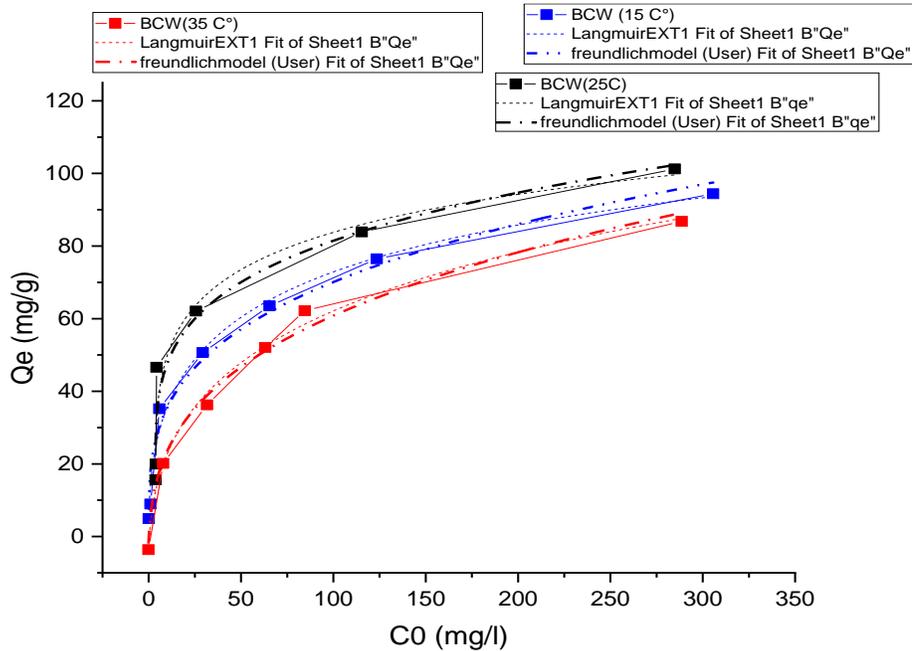


Figure 10. Modélisation d'isotherme d'adsorption de CV sur le biochar (C = 200mg/l, v=50ml, m=50mg).

Tableau 4. Résultats obtenus par les modèles les trois modèles d'adsorption à différentes températures.

	Q_{\max} (exp)	<u>Langmuir</u>			<u>Freundlich</u>		
		R^2	Q_{\max}	K_L	R^2	K_f	n
15°C	170.31	0.98	162.45	0.1	0.98	17.96	0.30
25°C	199.62	0.90	197.31	0.15	0.92	25.32	0.24
35°C	267.41	0.99	261.25	0.06	0.98	16.60	0.30

D'après le tableau nous remarquons pour Langmuir les quantités adsorbées dans des différentes températures (15, 25°C et 35°C) est une (162.45, 197.31, 261.25), donc la meilleure quantité adsorbée est à température 35 °C, ce qui n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux,

tandis que le paramètre K_L est plus bas à 35 °C, ce qui indique la diminution de l'affinité adsorbant-adsorbat lorsque la température est plus élevée.

c. Effet de la force ionique

D'abord, on prépare 200mg/l de la solution mère de crystal violet (CV), puis on pèse différente masse de NaCl pour avoir différentes concentration (0.05 jusqu'à 1 M). Ensuite, on verse 50 mg de biochar dans des flacons qu'on met sur le secoueur pendant 4 h avec une vitesse 110 tr/min. A la fin, on fait la filtration pour séparer entre le solide et liquide, et on mesure l'absorbances par une spectroscopie UV-visible, afin de déterminer la concentration résiduelle du CV.

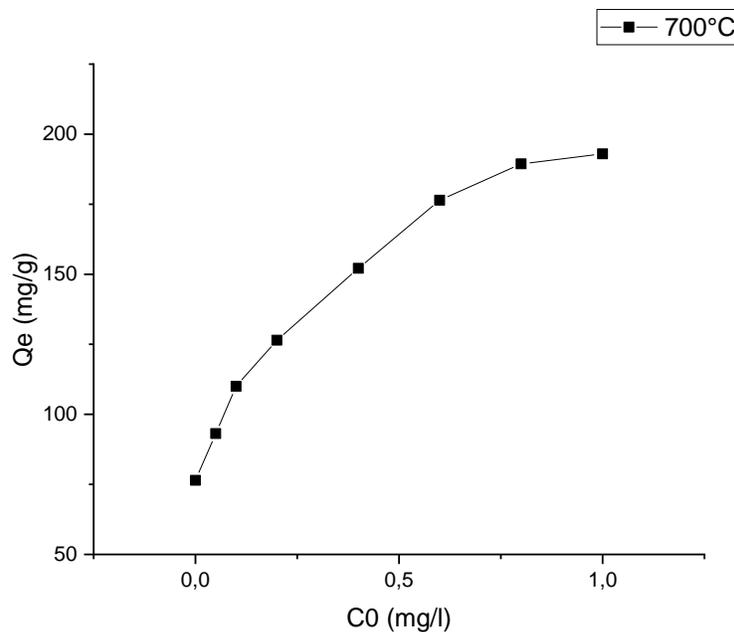


Figure 11. Isotherme d'adsorption par NaCl ($C = 200$ mg/l, $V = 50$ ml, agitation = 110 tr/min, masse du solide = 50mg).

D'après ce graphe, nous observons que la quantité adsorbée augmente donc la concentration de sel (NaCl) augmente. La présence de NaCl plus soluble dans l'eau diminue la solubilité de colorant dans la solution, ce qui conduit à la diminution des interactions adsorbant-solvant (diminution de l'affinité adsorbant-solvant) et de ce fait rend l'adsorption du CV plus facile sur la surface du solide.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de cette recherche consiste la préparation de biochar à base de déchets de l'agricole afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile (élimination des colorants cationique CV).

De ce fait, la recherche a englobé 2 chapitres. Le premier chapitre a été une revue bibliographique sur les colorants, l'adsorption, le charbon actif et biochar.

Pour la partie expérimentale, le chapitre 2 a expliqué la synthèse de biochar à partir des déchets agricoles par la pyrolyse (500°C, 700°C, 900°C), les résultats de rendement de biochar pour 3 températures différentes sont :

$$R\%(500^{\circ}\text{C}) = 16.14 \quad , \quad R\%(700^{\circ}\text{C}) = 21.36 \quad , \quad R\%(900^{\circ}\text{C}) = 27.07$$

Après on a fait la caractérisation pour déterminer le point de charge nulle PZC. Les résultats sont :

$$\text{pH}_{\text{PZC}}(\text{BW}500^{\circ}\text{C}) = 5.02, \quad \text{pH}_{\text{PZC}}(\text{BW}700^{\circ}\text{C}) = 5, \quad \text{pH}_{\text{PZC}}(\text{BW}900^{\circ}\text{C}) = 6.02.$$

Le biochar préparé à 700°C possède une grande capacité d'adsorption et nous avons terminé l'étude par l'effet de température de 15°C, 25°C et 35°C et l'effet de la force ionique

D'autre part, l'équation de BET permet de déterminer la surface spécifique du biochar qui est de $357\text{m}^2/\text{g}$, et aussi le diamètre de pores qui est 3.41nm.

Pour l'étude cinétique, le rendement avec méthyle violet respectivement est CV 500 = 0.99, CV 700 = 0.98, CV 900 = 0.99 biochar de lui dans la modélisation cinétique nous avons conclu de l'expérience a préféré le modèle de pseudo premier ordre.

Dans l'étude isotherme, les adsorptions sont de type L selon la classification de Gilles. L'équilibre d'adsorption est bien décrit par les modèles de Langmuir et Freundlich

Les Références

Les Références

- [1] Pérès, J.M, et al 1976 : la pollution des eaux marine, paridé, p :01-67-70-71-117.
- [2] Schmitzberger K., (2008). La prévention des pollutions, la pollution de l'eau, édition agence de l'eau, rhin-Meuse, p :127-130.
- [3] Loi n° 03-09 du 19 Joumada El Oula 1424 correspondant au 19 juillet 2003 portant répression des infractions aux dispositions de la convention sur l'interdiction de la mise au point, de la fabrication, du stockage et de l'emploi des armes chimiques et sur leur destruction.
- [4] Aminot A ; Guillaud J.F.1993 : Spéciation du phosphore et apports en baie de seine orientale, IFREMER, Océanologie acta, Vol 16, N°5-6, p : 617-623.
- [5] Ramade F, (2008). dictionnaire encyclopédique de l'eau. Édition Dunod, Paris, p : 760.
- [6] Mekhalif F, 2009. Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de Magister. Skikda, p :158.
- [7] Ramade F, (1998). Dictionnaire encyclopédique de l'eau. Édition Edi science international, Paris, p :487.
- [8] Molitta R., (2009). Le traitement des déchets.Éditions Tec & Doc – Lavoisier. p : 712
- [9] EPA, IntegratedRisk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, 1998.
- [10] Opie J., Lee A., Frowen K., 2003, Contact Dermatitis, p :49 : 297-303.
- [11] Sheng, H.L.et chi, M. L, « treatment of textile waste efflients by ozonation and chemical coagulation », Wat.Vol , 27 , N°12 ,p: 1743-1748.
- [12] AL-Degs, Y. Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. et Ahmad M.N, « Effect of carbon surface n the removal of reactive dyes from textile effluent », Wat. Res. Vol. 34, N°3, p: 927-935.

- [13] Barak N, 2008. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat. Université Ibn Zohr. Agadir. Maroc.
- [14] Bizani, E., Fytianos, K., Poullos, I., Tsiridis, V., 2006. Photocatalytic décolorations and degradation of dye solutions and wastewaters in the présence of titanium dioxide, J.
- [15] S. Bentaleb, Etude expérimentale d'adsorption d'un colorant cationique «Rhodamine B Modélisation par application d'un plan » sur argile naturelle. Mémoire de Master : Université Saida, 2018.
- [16] M. Flandrin-Bletty, Technologie et chimie des textiles. 2ème Editions, Toulouse: CEPADUES, 1991,185.
- [17] DJ.Belkebir, Élimination d'un colorant cationique par une biomasse activée. Mémoire de Master : Université Mostaganem, 2015.
- [18] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) p :479-491.
- [19] X.Duval, physique et chimie des surfaces et des interfaces. www.universalis.fr/encyclopedie/A910922/ADSORPTION.htm
- [20] Chikhi K. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université Kasdi Merbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [21] 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, 2012/2013
- [27] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [22] Cherraye R. Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [23] Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.
- [24] Stéphanie Marsteau « traitement des gaz dangereux capté sur les lieux de travail » institue national de recherche et de sécurité ED4263 (2005)

- [25] Bougdah Nabil, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Mémoire de Magister, l'Université 20 Août 55, Skikda, (2007).
- [26] Seiber J. N, (Ed) .Ragsdale N.N. and Kuhr R. J, Acs. Symposium series, N° 336, p:80- 105. (1987).
- [28] Masschelein W.J, Denis M. et Ledent R, J. Water and Sewage Works, 8, p:69-72 (1977).
- [29] Naib N. « étude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience », mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara, Boumardes (,2006)
- [30] SLASLI M A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.
- [31] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara- Boumerdès, 2009- 2010.
- [32] SEDIRA N (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option environnement et traitement des eaux, université de SOUK-AHRAS, p: 37-39.
- [33] I. Langmuir, modelisation of adsorption, Phys. Rev., 6, 1361-1403, 1915. Eyrolles, p:85-96, Paris, 1992.
- [34] Freundlich H, An adsorption in solutions, Phys.Chem, 8, p: 89-146, 1906.
- [35] Abdelkrim Azzouz, Cinétique chimique, 1 ère édition Alger, (1991).
- [36] Bouziane N. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université Mentouri-Constantine,30/05/2007.
- [37] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [38] Yahaoui N, 2012.Etude de l'adsorption des composés phénologiques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite, et charbon actif. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [39] Francois D Botha and Brian Mc Enancy ,«adsorption science technics» p:554 1993 U.K

- [40] Graba Z. mémoire de magistère USTHB 1993.
- [41] CECA, carbonisation des charbons actifs, 24 rue Murillon Paris 8e France.
- [42] Kebaili Z, khelfane C. Contribution à l'analyse de la qualité des effluents liquides au niveau de l'Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager (ENIEM). Mémoire de fin d'étude, spécialité : Photologie des écosystèmes., (2014).
- [43] <https://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-grain-poudre.htm>
- [44] M. Asema, Elimination des micropolluants par des adsorbants naturels, Thèse de Master, Université de Mostaganem, (2016).
- [45] Soltes E and Elder T. Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass. CRC press, Boca RatonFL, (1981).
- [46] Lehmann J and Joseph S, eds, Biochar for environmental management, Earthscanpublishing, London, 2009.
- [47] Lehmann J., Czimczik C., Laird D., and Sohi S. 2009. Stability of biochar in soil. In:Lehmann J., Stephen J. (eds.) Biochar for Environmental Management: Science andTechnology. Earthscan Publ., London, p:183-205.
- [48] Glaser.B., Haumaier L , Guggenberger G ., Zech W ., 2001 the Terra Preta phenomenon a model for sustainable agriculture in the humid tropics. Naturwissenschaften 88 (1), p:37-41.
- [49] David A. Laird, Robert C. Brown, James E. Amonette Johannes Lehmann 2009 Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar Volume 3, Issue 5 September/October 2009 p:547–562.
- [50] Liu, P., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., Berti, W. R. & Landis, R. C. 2015. Aqueous leaching of organic acids and dissolved organic carbon from various biochars prepared at different temperatures. Journal of environmental quality, p :44, 684.
- [51] Grévillet G, « traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux », Laboratoire des sciences du génie chimique, Paris, (2004).

- [52] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [53] Jeffery, S., Verheijen, F. G., van der Velde, M., & Bastos, A. C. (2011). A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 144(1), p :175-187.
- [54] Mebarki M, (2017) : effet de biochar sur les propriétés physico chimiques d'un sol soumis à une irrigation avec une eau salée. these master. Univ Batna.
- [55] Ferro-Garci M, Rivera-Utrilla. j, Ibantista-Toled. D, MorenaCastilla. A.C. (1998) *Langmuir* .14, p :1880-1886.
- [56] Mackenzie J. Michèle A. Allison Rutter, and Barbara A. 2013; *Physical, Chemical and Biological Characterization of Six Biochars Produced for the Remediation of Contaminated Sites* (93): 52183
- [57] Lehmann J and Joseph S, eds, *Biochar for environmental management*, Earthscan publishing, London, 2009.
- [58] Antal, M. J. & Grønli, M. 2003. *The Art, Science, and Technology of Charcoal Production*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 1619-1640.
- [59] Downie, A., Crosky, A., and Munrore, P., 2009 : *Physical Properties of Biochar*. In Lehmann, J., DUTHIL J., 1973. *Éléments d'écologie et d'agronomie*. Tome 2. Ed. Baillié. 392p
- [60] Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T. E., Malo, D. D. & Julson, J. L. 2014. Effect of biochar on chemical properties of acidic soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 60, 393- 404.
- [61] Song, W., & Guo, M., 2012 : Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94, 138-145.
- [62] Ferro-Garci M, Rivera-Utrilla. j, Ibantista-Toled. D, MorenaCastilla. A.C. (1998) *Langmuir* .14, p :1880-1886.

[63] Bougdah Nabil, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Mémoire de Magister, l'Université 20 Août 55, Skikda, (2007)

[64] Adak, A., Bandyopadhyay, M., Pal, A., 2005. Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina. *Sep. Purif. Technol.* 44, p: 139–144.

[65] Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Gupta, V.K., 2010. Removal and recovery of Chrysoïdine Y from aqueous solutions by waste materials. *J. Colloid Interface Sci.* 344, p: 497–507.

[66] D.j. Greenland, j.p. Quirk. adsorption of 1-n-alkylpyridinium bromids by montmorillonite. p: 485-499,