

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*Université des Sciences et Technologie Blida1 SAAD DAHLEB*



*Faculté des Sciences*  
*Département de Chimie*

**Projet de fine d'étude pour l'obtention du diplôme de Master**

**Filière : Chimie**

**Option : Chimie Analytique**

**Thème**

**Préparation d'un biochar a base déchets alimentaire  
" Noix des pêche" : application à l'adsorption des  
polluants organiques.**

**Réalisé par :**

**BENALIA YOUSRA**

**BENARBIA MEROUA**

Soutenu le 26 /06/2023, devant le jury composé par :

<b>Professeur</b>	<b>S. SABOUR</b>	<b>USDB</b>	<b>Président</b>
<b>Docteur</b>	<b>Z. CHINI</b>	<b>USDB</b>	<b>Examineur</b>
<b>Docteur</b>	<b>S. BOUMESSAIDIA</b>	<b>USDB</b>	<b>Promoteur</b>
<b>Docteur</b>	<b>N. CHAOUATI</b>	<b>USDB</b>	<b>Co-promoteur</b>

**2022-2023**

## *Remerciements*

*Tout d'abord, nous remercions Dieu pour tout le courage qu'il nous a donné pour réaliser et achever ce modeste travail.*

*Ensuite, nous remercions notre encadreur docteur BOUMSSAADIA Selmen pour son encadrement, sa disponibilité et précieuse aide.*

*Nous tenons à remercier également le Professeur SABOUR d'avoir accepté d'être le président du jury de notre soutenance ainsi que le docteur CHINI d'être l'examineur de notre travail.*

*Merci aussi à monsieur CHAOUATI d'avoir accepté de corriger et superviser ce travail en tant que co-promoteur.*

*Nous aimerions également remercier les enseignants du Département de chimie de l'Université de BLIDA -1- pour leur soutien et apport durant notre cursus universitaire.*

*Merci à tous, nos familles, nos amis, Merci pour tout ce que vous avez fait pour nous soutenir et nous encourager*

## *Dédicaces*

### *Je dédie ce modeste travail*

*D'abord je remercie Allah de m'avoir donné le désir d'avancer et de surmonter tout obstacle. Merci de m'avoir montré du bien parmi tous les maux de m'avoir donné la force de continuer.*

*Un grand merci pour mes chers parents de m'avoir appris à surmonter mes peurs, merci de m'avoir tant donné pour être reconnaissante.*

*A mon père d'avoir toujours été mon allié, rien que je puisse dire ne peut vraiment exprimer ce que je ressens. Rien ne montrera toute la gratitude que j'ai pour vous. Merci beaucoup pour les ailes que vous m'avez données, pour m'avoir appris à me lever et à élargir mes horizons vers les cieux.*

*A ma mère qui m'as donné l'espoir et le courage chaque instant. Merci d'être toujours là à mes côtés. A celle qui dans une parole comprend une symphonie, qui m'a entouré d'amour et d'affection. Je me sens tellement respecté et béni de vous avoir dans ma vie. Merci d'être la maman attentionnée, aimante que vous êtes.*

*A mes sœurs Ilhem, Dalila, Soumia, Nour el houda et Nawel de prêter votre épaule quand j'en ai besoin, pour tous les bons moments qu'on a passés ensemble. Je vous remercie pour votre encouragement et votre aide.*

*Mes dédicaces s'adressent également à mes chers frères Mohamed et Abdelouhab.*

*A toute ma famille maternelle et paternelle.*

*A mes amies Rana et Yousra qui m'a toujours soutenu, avec qui j'ai passé des moments inoubliables.*

*A mon binôme Merwa.*

*A tous mes professeurs du primaire à l'université.*

*Yousra*

*Dédicaces*

*Je dédie ce travail à :*

*La source d'amour, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, ma mère.*

*Mon support dans ma vie, celui qui s'est sacrifié pour me voir réussir et m'a dirigé  
vers la gloire, mon père.*

*A mon autre moitié et mon soutien, mon mari.*

*Mes dédicaces s'adressent également à mes chers frères Akram et Chérif.*

*A ma belle-famille mère et sœurs*

*A toute ma famille et mes amies.*

*Maroua*

## Résumé

---

L'objectif de notre travail est la préparation de Biochars à base de noix de pêche afin de tester leurs pouvoirs d'adsorption du 4-nitrophénol.

On a fait un rappel bibliographique sur la pollution, l'adsorption, les colorants et le biochar. On a préparé le Biochar à partir des noix de pêche (NP) qui sont des résidus naturels par le procédé de pyrolyse à différentes températures 500, 650, 800, 900 °C. Après, on a déterminé le rendement et le point de charge nulle PZC, ce dernier nous a montré que les valeurs de PZC des biochars sont respectivement 6,7 ; 6,8 ; 6,5 et 7.

Le modèle de PPO (pseudo du premier ordre) dans l'étude cinétique nous a montré que le NP900 (biochar synthétisée à 900 °C) est décrit et le modèle PSO de second ordre décrit mieux pour la cinétique des NP500, NP650, NP800 (ceux préparés à 500, 650 et 800 °C. Les valeurs de rendement pour ces derniers biochar sont : 98.2% pour le NP900, 95.2% pour le NP800 et 75.45% pour NP650 et 76.15% dans le cas de NP500.

L'étude des isothermes d'adsorption montre que les deux modèles de Langmuir et Freundlich décrivent l'équilibre d'adsorption, alors que le modèle de Dubinin-Radushkevich montre que l'adsorption du polluant se fait par physisorption.

**Mot clés :** biochar, colorants, adsorption, pyrolyse, 4nitrophénol.

## المخلص

الهدف من عملنا هو إعداد فحم نباتي حيوي من نواة ثمار الخوخ من أجل اختبار قوى الامتزاز مع 4-nitrophenol .

تم تقديم مراجعة ببيولوجرافية حول التلوث والامتزاز والأصباغ والفحم الحيوي Biochar .

تم تحضير الفحم الحيوي من نواة الخوخ (NP) وهي بقايا طبيعية من خلال عملية الانحلال الحراري عند درجات حرارة مختلفة نحصل على أربعة Biochar مختلفة NP900، NP800، NP650، NP500 .

بعد ذلك، حددنا نقطة صفر شحنة PZC، وأظهر لنا الأخير أن قيم PZC للفحم الحيوي هي 6.7، 6.8، 6 و 5 و 7 على التوالي.

أظهر لنا نموذج PPO (الزائف من الدرجة الأولى) في الدراسة الحركية أن NP900 (المركب عند 900 درجة مئوية) موصوف ونموذج PSO من الدرجة الثانية موصوف بشكل أفضل لحركية NP500 و NP650 و NP800 (تلك المعدة عند 500 و 650 و 800 درجة مئوية) . قيم العائد للفحم الحيوي الأخير هي: 98.2% ل NP900، 95.2% ل NP800 و 75.45% ل NP650 و 76.15% ل NP500.

تظهر دراسة متساوي الحرارة للامتزاز أن نموذجي Langmuir و Freundlich يصفان توازن الامتزاز، بينما يوضح نموذج Dubinin-Radushkevich أن امتزاز الملوثات يتم عن طريق الامتزاز الفيزيائي.

**الكلمات المفتاحية:** الفحم الحيوي، الأصباغ، الامتزاز، الانحلال الحراري، التلوث، المخلفات الطبيعية، 4-nitrophenol .

## Summary

---

The objective of our work is the preparation of biochar based on peach nuts in order to test their adsorption powers of 4-nitrophenol.

A literature review was provided on pollution, adsorption, dyes and biochar. Biochar was prepared from peach nuts (PN) which are natural residues by the pyrolysis process at different temperatures 500, 650, 800, 900 ° C. After, we determined the yield and the zero charge point PZC, the latter showed us that the PZC values of biochar are respectively 6.7; 6,8; 6,5 and 7.

The PPO model (pseudo of the first order) in the kinetic study showed us that NP900 (biochar synthesized at 900 ° C) is described and the second order PSO model better described for the kinetics of NP500, NP650, NP800 (those prepared at 500, 650 and 800 ° C. The yield values for the latter biochar are: 98.2% for NP900, 95.2% for NP800 and 75.45% for NP650 and 76.15% for NP500.

The study of adsorption isotherms shows that the two models of Langmuir and Freundlich describe the adsorption equilibrium, while the Dubinin-Radushkevich model shows that the adsorption of the pollutant is done by physisorption.

**Keywords:** biochar, dyes, adsorption, pyrolysis, 4nitrophenol.

## Liste des abréviations

$C_0$ :	Concentration initiale de soluté.
$C_e$ :	Concentration de soluté à l'équilibre.
$q_e$ :	Quantité adsorbée à l'équilibre.
$m$ :	Masse d'adsorbant.
$V$ :	Volume de la solution.
$Q_e$ :	Quantité d'adsorption maximale.
$R$ (%) :	Le rendement d'élimination.
$t$ :	temps.
NP :	Biochar de Noix de pêche.
4NP :	4nitrophénole.
HCl :	Acide chlorhydrique.
NaCl :	Chlorure de sodium.
NaOH :	L'hydroxyde de sodium.
pH :	Potentiel hydrogéné.
PZC :	Point de charge nulle.
FTIR :	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
POP <sub>s</sub> :	Polluants Organiques Persistants semi-volatils.
PCB:	Les polychlorobiphényles.
POP:	Polluants Organiques Persistants.
HCB:	L'hexa chlorobenzène.
HAP:	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques.
éq:	Équivalent.
Exp :	Expérimentale.
PPO :	Pseudo- premier ordre.
PSO :	Pseudo-seconde ordre.
D-R :	Dubinín- Raduskevich.
BJH :	Barett–Joyner–Halenda.
BET :	Brunauer, Emmet et Teller.
CNTP	Conditions normales de température et de pression
GGE :	Gallon gasoline equivalent.

# Table des matières

**Remerciement.**

**Dédicace.**

**Résumé.**

**Liste des abréviations.**

**Liste des figures.**

**Liste de tableaux.**

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
I. Chapitre 1 .....	3
I.1. Définition de la pollution de l'eau .....	3
I.1.1. Origines de la pollution des eaux.....	3
I.1.2 Les différents types des pollutions des eaux .....	3
I.1.2.1 Pollution organique .....	3
I.1.2.2. Pollution biologique .....	4
I.1.2.3. Pollution thermique .....	4
I.1.2.4. Pollution radioactive.....	4
I.1.2.5. Pollution chimique .....	4
I.1.3 Impacts de la pollution des eaux.....	6
I.1.3.1 Sur environnements .....	6
I.1.3.2. Sur la santé humaine.....	6
I.1.3.3. Sur l'économie .....	6
I.2. Polluants organique persistants.....	6
I.2.1. L'inventaire national des POPs .....	7

➤ Les polychlorobiphényles (PCB) .....	7
➤ L'hexa chlorobenzène (HCB) .....	7
➤ Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) .....	7
➤ Les dioxines/furannes (PCDD-PCDF) .....	8
I.2.2. Effets sur la santé .....	8
I.3. Les colorants .....	8
I.3.1. Définition d'un colorant .....	8
I.3.2. Classification des colorants .....	9
I.3.2.1. Les colorants naturels .....	9
I.3.2.2. Les colorants synthétiques .....	9
I.3.2.3. Les colorants azoïques .....	10
I.3.2.4. Les colorants triphénylméthanes .....	10
I.3.2.5. Les colorants anthraquinoniques .....	11
I.3.2.6. Les colorants indigoïdes .....	11
I.3.2.7. Les colorants xanthènes .....	12
I.3.2.8. Les colorants nitrés et nitrosés .....	12
I.3.2.9. Les phtalocyanines .....	13
I.3.3. Utilisations des colorants .....	13
I.3.4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé .....	13
I.3.4.1. L'environnement .....	13
I.3.4.1.1. Eutrophisation .....	13
I.3.4.1.2. Couleur, turbidité, odeur .....	14
I.3.4.2. La santé .....	14
II. Chapitre 2 .....	15

II.1. Théories d'adsorption .....	15
II.1.1. Définition de l'adsorption .....	15
II.1.2. Types d'adsorption .....	15
II.1.2.1. Physisorption .....	15
II.1.2.2. Chimisorption .....	15
II.1.3. Étapes du phénomène adsorption .....	15
II.1.4. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption .....	16
II.1.5. Cinétique de l'adsorption .....	17
II.1.5.1. Modèle pseudo- premier ordre.....	17
II.1.5.2. Modèle pseudo-seconde ordre .....	18
II.1.5.3. Diffusion intra-particulaire .....	18
II.1.6. Isotherme d'adsorption.....	19
II.1.6.1. Isothermes d'adsorption en phase gaz.....	20
a. Les isothermes de type I.....	21
b. Les isothermes de type II .....	21
c. Les isothermes de type III .....	21
d. Les isothermes de type IV.....	21
e. Les isothermes de type V .....	21
f. Les isothermes de type VI.....	21
II.1.6.2. Formes de l'isotherme d'adsorption en phase liquide.....	22
a. Classe L .....	22
b. Classe S .....	22
c. Classe H.....	22
d. Classe C.....	23

II.1.6.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	23
a. Modèle de Langmuir.....	23
b.    Modèle de Freundlich.....	24
II.1.7. Critères de choix d'un adsorbant .....	25
II.1.8. Différents types d'adsorbants .....	25
II.1.8.1. Les bio-adsorbants.....	25
II.1.8.2. Adsorbants industriels .....	25
➤ Les charbons .....	25
❖ Le Biochar.....	25
II.2. Généralité sur les bio-charbons .....	26
II.2.1. Histoire et Archéologie .....	26
II.2.2. Définition du Bio-charbon .....	27
II.2.3. Biomasse .....	27
II.2.3.1 Types de biomasse .....	27
II.2.4. Propriétés du bio-charbon .....	28
II.2.4.1. Les caractéristiques principales .....	28
II.2.5. Méthode de préparation de biochar .....	29
II.2.5.1. Combustion .....	30
II.2.5.2. Gazéification .....	30
II.2.5.3. Pyrolyse .....	31
II.2.6. Comparaison entre les techniques de conversion de la biomasse .....	33
II.2.7. Utilisation du bio-charbon .....	34
II.2.7.1. Adsorbant .....	34
II.2.8. Avantages et inconvénients du Bio-charbon .....	36

II.2.9. Comparaison entre différents bio-charbons .....	<b>37</b>
Conclusion.....	<b>38</b>
<i>III. Chapitre 3</i> .....	<b>39</b>
III.1. Préparation du biochar .....	39
III.2. Caractérisation du Biochar préparer :.....	42
III.2.1. Calcul du rendement de masse du Biochar .....	42
III.2.2. pH de point de charge nulle (PZC) .....	42
III.2.3. Principe de la spectroscopie infrarouge (IRTF) .....	44
III.2.4. Caractérisation texturale par adsorption-désorption de N <sub>2</sub> à -196 °C. ....	46
a. Théories de BET.....	47
b. Méthode du t-plot.....	49
c. Méthode Dubinin-Raduskevich (D-R) .....	50
d. Méthode Barrett–Joyner–Halenda (BJH) .....	51
e. Résultats d’analyse de la texture du biochar NP900 .....	52
Conclusion.....	53
<i>IV. Chapitre 4</i> .....	<b>54</b>
IV.1 Principe de la Spectrophotométrie d’absorption UV-Visible.....	54
IV.2. Courbe d’étalonnage .....	55
IV.2.1. Préparation de solution mère de 4-NP .....	55
IV.2.2 Préparation des solutions filles .....	55
IV.3. Cinétique d’adsorption .....	56
IV.3.1. Modélisation de la cinétique de l’adsorption du 4-NP sur les biochar. ....	58
IV.3.1.1. Modèle du pseudo premier ordre (modèle Lagergren).....	58
IV.3.1.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre (Modèle de blanchard) .....	58
IV.3.1.3. Modèle de la cinétique de diffusion intra particulaire.....	61
IV.4. L’isotherme d’adsorption .....	63
IV.4.1 Modélisation de l’isotherme d’adsorption (Langmuir, Freundlich et Dubinin- Radushkevich) .....	65
IV.4.1.1. Modèle de Langmuir .....	65
IV.4.1.2. Modèle de Freundlich.....	65

IV.4.1.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	66
IV.5. Effet de charge.....	70
IV.6. Etude qualitative de l'adsorption du 4nitro-phenol sur le biochar .....	71
Conclusion.....	72
Conclusion Générale.....	75

# Liste des figures

<b>Figure I.1</b> . Exemple des colorants synthétiques. ....	10
<b>Figure I.2</b> . Structure de colorant azoïque. ....	10
<b>Figure I.3</b> . Structure de colorant triphenylmethane. ....	11
<b>Figure I.4</b> . Structure de colorant anthraquinonique. ....	11
<b>Figure I.5</b> . Structure de colorant indigoïde. ....	12
<b>Figure I.6</b> . Structure de colorant xanthéne ....	12
<b>Figure I.7</b> . Structure d'un colorant nitré et nitrosé. ....	12
<b>Figure I.8</b> . Structure de colorant Phtalocyanine ....	13
<b>Figure II.1</b> . Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption. ....	16
<b>Figure II.2</b> . Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon ....	17
<b>Figure II.3</b> . Schéma de la graine de charbon révélant la structure des pores. ....	19
<b>Figure II.4</b> . Classification des isothermes d'adsorption en phase gaz. ....	20
<b>Figure II.5</b> . Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al ....	23
<b>Figure II.6</b> . Exemples des différents types et formes du biochar. ....	26
<b>Figure II.7</b> . La terra preta ....	27
<b>Figure II.8</b> . Porosité du bio-charbon ....	28
<b>Figure II.9</b> . Différentes techniques de conversion de la biomasse. ....	32
<b>Figure II.10</b> . L'effet d'adsorption pour l'eau polluée. ....	35
<b>Figure II.11</b> . Schéma de structure poreuse du charbon. ....	38
<b>Figure III.1</b> . Noix de pêche NP. ....	40
<b>Figure III.2</b> . Poudre de NP. ....	40
<b>Figure III.3</b> . Biochar (Produit final). ....	40
<b>Figure III.4</b> . Matériels utilisés pour la préparation de biochar. ....	40
<b>Figure III.5</b> . schéma de protocole de préparation du Biochar. ....	41
<b>Figure III.6</b> . La distribution de rendement pour les différentes températures de biochar (NP500, NP650, NP800, NP900). ....	42
<b>Figure III.7</b> . Déterminant de PZC des Biochars. ....	43
<b>Figure III.8</b> . Spectrophotomètre infrarouge IRAfinity-1(Shimadzu). ....	44

<b>Figure III.9 .</b> Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de biochar NP900. ....	45
<b>Figure III.10 .</b> Image de l'appareil de physisorption de N <sub>2</sub> (Quantachrome INSTRUMENTS).46	46
<b>Figure III.11 .</b> Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> à -196 °C du biochar NP900. ....	47
<b>Figure III.12 .</b> Modèle d'adsorption en multicouches. ....	47
<b>Figure III.13 .</b> Forme linéaire de model de BET. ....	49
<b>Figure III.14 .</b> Représentation du t-plot (Volume poreux en fonction de l'épaisseur). ....	50
<b>Figure III.15 .</b> Transformée linéaires de Dubinin-Raduskevich.....	51
<b>Figure III.16 .</b> Estimation de la taille moyenne des pores par la méthode BJH. ....	52
<b>Figure IV.1 .</b> Spectrophotométrie UV-Visible. ....	55
<b>Figure IV.2 .</b> Courbe d'étalonnage de 4NP (R <sup>2</sup> = 0.99). $\lambda$ max = 400nm ....	56
<b>Figure IV.3 .</b> Cinétique d'adsorption 4NP sur les Biochar (NP500, NP650, NP800 et NP900). .57	57
<b>Figure IV.4 .</b> Modélisation cinétique d'adsorption du 4NP sur le biochar (NP500 ; NP659 ; NP800 ; NP900).....	59
<b>Figure IV.5 .</b> courbes de modèle cinétique de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du 4NP sur la surface d'adsorbant (NP500, NP650, NP800, NP900). ....	61
<b>Figure IV.6 .</b> Secoueur utilisé dans cette étape.....	63
<b>Figure IV.7 .</b> Isothermes de l'adsorption du 4NP sur le Biochar ....	64
<b>Figure IV.8 .</b> Modélisation Isothermes de l'adsorption du 4NP.....	66
<b>Figure IV.9 .</b> Modélisation Isothermes de l'adsorption du 4NP.....	68
<b>Figure IV.10 .</b> Effet de la Force ionique sur l'équilibre d'adsorption de biochar .....	70
<b>Figure IV.11 .</b> Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de biochar. ....	71

# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> . Principaux types de pollution des eaux leurs natures et leurs sources .....	5
<b>Tableau I.2</b> . Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissant.	9
<b>Tableau II.1</b> : Quelques modèles d'isotherme. ....	24
<b>Tableau II.2</b> . Comparaison de quelques paramètre physique de différentes techniques thermochimiques .....	33
<b>Tableau II.3</b> . Elimination des contaminants par le bio-charbon .....	35
<b>Tableau II.4</b> : Avantages et inconvénients du bio-charbon dans différents domaines d'application . ....	36
<b>Tableau II.5</b> . Différents bio-charbons produits à partir de plusieurs matières premières .....	37
<b>Tableau III.1</b> . les valeurs de pHPZC des Biochars. ....	43
<b>Tableau III.2</b> . Principales fréquences caractérisant le biochar.....	45
<b>Tableau III.3</b> . Propriétés texturales du biochar NP900. ....	52
<b>Tableau IV.1</b> . Modélisation d'adsorption par 1 et 2 ordre.....	60
<b>Tableau IV.2</b> . Modèle cinétique la diffusion intra particulaire .....	62
<b>Tableau IV.3</b> . Modélisation d'adsorption par les modèles de Langmuir et Freundlich. ....	68

# Introduction Générale

---

## Introduction Générale

---

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau [1].

La pollution de l'eau est définie comme toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif sur les êtres vivants. En d'autres termes, c'est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore aquatique [2, 3]. Donc la pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels [4,5].

Plusieurs techniques et matériaux ont été employés pour l'élimination des polluants. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. En effet elle est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules de gaz, ions métalliques, molécules organiques... etc. [6].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Ces ont soit de nature organique soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice...etc. [7].

## Introduction Générale

---

L'objectif de notre travail est la préparation d'un biochar à partir des noyaux de pêche à différentes températures et les appliquer à l'adsorption de polluants organique (4 nitrophénol).

Le bio-charbon (appelé aussi biochar) est le sous-produit de la pyrolyse, une décomposition thermique de la matière organique qui se réalise quand de la biomasse est exposée à des températures supérieures à 350 °C en l'absence totale ou partielle de l'oxygène [8].

Notre mémoire est organisé comme suit :

- Le premier chapitre : englobe la partie bibliographique, qui a pour but de contribuer à la connaissance des polluants organiques persistant et les colorants, leur classification et leur impact sur l'environnement et la santé humaine et les différents traitements utilisés, le processus d'adsorption et les différents types d'adsorbants notamment les adsorbants préparés à partir des déchets naturels comme les noix de pêche dans notre cas.
- Le deuxième chapitre : discute sur les notions fondamentales dans l'étude du phénomène d'adsorption et le biochar
- Le troisième chapitre : est expliqué la préparation de biochar à partir des noix de pêche par la pyrolyse a différentes températures et leurs caractérisations de ces derniers par le PZC et infra-rouge et la BET.
- Le quatrième chapitre : est s'intéressé à l'élimination du 4-nitrophénol dans des solutions aqueuses, en utilisant le biochar préparer dans les quatre T° différent comme adsorbant.

# Chapitre I

---

## Généralités sur 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 des propriétés physico-chimiques et biologiques, produites directement ou indirectement par les activités humaines, les rendant impropres à l'utilisation normale établie. 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 [9].

Selon la loi n°3 du 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 biologiques de l'eau. De créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune, à la flore terrestre et aquatique » [10].

### I.1.1. Origines de la pollution des eaux

- **Pollution domestique** : elle est en général véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration. (Savon, détergent...).
- **Pollution industrielle** : Provenant des usines, elle est caractérisée par une grande diversité, suivant l'utilisation de l'eau ; tous les produits ou sous-produits de l'activité humaine se retrouvent ainsi dans l'eau, qui est un bon sol.
- **Pollution agricole** : provenant des fermes ou des cultures (pesticides, herbicides...) [11].

### I.1.2 Les différents types des pollutions des eaux

#### I.1.2.1 Pollution organique

La pollution par les matières organiques est en effet une des plus importantes et une des plus répandue, elle est représentée par des substances plus ou moins biodégradables (sucre, protéines ...) rejetées par certaines industries agroalimentaires et de conditionnement, elle comprend aussi des substances toxiques plus ou moins remuantes (phénols, hydrocarbures, tensioactifs, pesticides...) et apparentées. Ses conséquences néfastes sont essentiellement dues à l'appauvrissement du milieu en oxygène [12].

### **I.1.2.2. 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 [13].

### **I.1.2.3. Pollution thermique**

Correspond à l'augmentation ou la diminution de la température de l'eau par rapport à la température normale suite à l'action de l'homme et qui affectera la vie aquatique [14].

### **I.1.2.4. Pollution radioactive**

Il s'agit de l'introduction, directe ou indirecte, par l'activité humaine, de substances radioactives dans l'environnement, susceptibles de contribuer ou de causer un danger pour la santé de l'homme [15].

### **I.1.2.5. Pollution chimique**

Se traduit par un déversement des substances chimiques dans le milieu naturel par les différentes activités de production et de fabrication, soit directement ou bien indirectement, généré principalement par le secteur industriel et le secteur agricole [16].

- Les détergents.
- Hydrocarbures.
- **Agricole** : cette pollution est causée principalement par l'utilisation irrationnelle des engrais chimiques et les pesticides [17].

Tableau I.1 . Principaux types de pollution des eaux leurs natures et leurs sources [18].

Type de pollution	Nature physico-chimique	Source ou agent causal
<b>Pollution thermique</b>	Rejet d'eau	Centrales électriques
<b>Pollution radioactive</b>	Chaude Radio-isotope	Installations nucléaires
<b>Pollution chimique pollution par les engrais</b>	Nitrates Phosphates	Agriculture Lessives.
<b>Pollution par les éléments toxiques</b>	Cadmium, mercure, plomb Aluminium, arsenic, etc.	Industries, agriculture Combustion, (pluies acides).
<b>Pollution par les pesticides</b>	Insecticides, herbicides, Fongicides, etc.	Agriculture (industrie, transport).
<b>Pollution par détergers</b>	Agents tensioactifs	Effluents domestiques (industriels)
<b>Pollution par les hydrocarbures</b>	Pétrole brute et ces dérivés (carburant et autres produits raffinés	Industries pétrolières, transport Chaufferies industrielles
<b>Pollution par les composés organochlorés</b>	PCB, insecticides, solvants Chlorés	Industrie, agriculture
<b>Matières organiques fermentescibles</b>	Glucides, lipides, protides, acides nucléiques	Effluents domestiques agricole industries, Agroalimentaires et
<b>Pollution microbiologique</b>	Bactéries, virus entériques Champignons	Effluents urbains, élevage, Abattoir et secteur agroalimentaire en général

### I.1.3 Impacts de la pollution des eaux

#### I.1.3.1 Sur environments

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

#### I.1.3.2. 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 :( cholera, Paludisme...).

#### I.1.3.3. Sur l'économie

La pollution dans tous ses aspects, atmosphérique, hydrique et édaphique est accompagnée d'impacts négatifs sur l'économie.

## I.2. Polluants organique persistants

Le terme « Polluants Organiques Persistants » ou **POP** désigne un grand nombre de substances organiques non pas définies par leur nature chimique mais par quatre propriétés (**Convention Stockholm 2019**) [19] :

- Elles sont persistantes et restent de longues années non dégradées (elles ne se dégradent que très lentement dans l'environnement, voire pas du tout ; elles sont capables de résister à la dégradation biologique, chimique et photo lytique).
- Elles sont bioaccumulables (lipophiles, elles s'accumulent, se bio-amplifient dans les tissus adipeux des organismes vivants ; elles se concentrent dans la chaîne alimentaire),
- Elles sont toxiques (nocives pour les écosystèmes, les animaux et l'homme, elles peuvent perturber le système immunitaire et reproductif et être cancérigènes).
- Elles deviennent largement distribuées dans l'environnement à la suite de processus naturels impliquant le sol, l'eau et, plus particulièrement, l'air. Elles peuvent être transportées très loin de leurs zones d'émission.

La plupart des POPs sont des composés organiques semi-volatils ou non-volatils. Ces POPs semi-volatils se trouvent à l'état gazeux ou particulaire selon les températures. Ils se déposent facilement sous forme particulaire lorsque la température est moins élevée et peuvent être réémis si la température devient plus élevée (seuil de température dépendant des substances).

### I.2.1. L'inventaire national des POPs

L'inventaire national estime les émissions de quatre principaux POP émis par l'industrie, la combustion et l'incinération des déchets, et visés par le Protocole d'Aarhus et la Convention de Stockholm. Ce sont les suivants :

➤ **Les polychlorobiphényles (PCB)**

Les PCB sont des composés aromatiques organochlorés avec 12 atomes de carbone et entre 1 à 10 atomes de chlore ( $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ ). Il existe 209 congénères, classés en deux catégories, de type dioxine et les autres. Ils ont été utilisés pour leurs propriétés diélectriques. Ce sont aussi des produits de combustion [20].

➤ **L'hexa chlorobenzène (HCB)**

Il s'agit d'un composé organique avec 6 atomes de carbone et 6 atomes de chlore, dérivé du benzène ( $C_6Cl_6$ ). C'est un fongicide. Il est émis par des processus de combustion en même temps que les dioxines et furannes.

➤ **Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)**

Les HAP sont un ensemble de composés organiques avec 2 à 7 cycles aromatiques, semi-volatils. Ils sont produits par les processus de combustion de différents combustibles et produits, ainsi que par les processus de raffinage du pétrole. Ils sont également présents à l'état naturel dans les combustibles fossiles charbon et pétrole. La famille des HAP est très vaste.

On distingue Les 4 HAP couverts par le Protocole d'Aarhus :

- Le benzo(a)-pyrène (B[a]P),
- Le benzo(b)fluoranthène (B[b]F),
- Le benzo(k)fluoranthène (B[k]F),
- L'indéno(1,2,3-cd) pyrène (I[1,2,3-cd]P).

Les 4 autres substances réglementées par la France dans le cadre des règlements sur les installations classées (ICPE) :

- Le benzo (g, h, i) pérylène.
- Le fluoranthène.
- Le dibenzo (a, h) anthracène (DiB [a, h] A).
- Le benzo(a)anthracène (B[a]A).
- **Les dioxines/furannes (PCDD-PCDF)**

Les dioxines et les furannes sont des composés aromatiques polycycliques halogénés. On a identifié quelque 419 composés apparentés à la dioxine (mais on considère que seulement trente d'entre eux ont une toxicité marquée) et 135 pour les furannes ou polychlorodibenzofuranes. Ces substances sont principalement formées par la combustion à haute température des déchets et des combustibles. On les retrouve dans certains procédés chimiques (synthèse de produit chlorés), le blanchiment de la pâte à papier. La présence de chlore et d'un catalyseur comme le cuivre ou le fer est une condition de formation.

### **I.2.2. Effets sur la santé**

Les POPs ont de façon générale, des effets toxiques sur les êtres vivants. Les diverses substances peuvent être cancérigènes et dégrader les systèmes immunitaires et reproductifs....

## **I.3. Les colorants**

### **I.3.1. Définition d'un colorant**

On appelle colorant toute substance colorée ou non qui, mise au contact de façon appropriée avec un support (se fixe ou se dissout dans ce dernier de façon durable, en lui conférant une nouvelle propriété : la couleur) [21].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore.

**Tableau I.2 .** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [21].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
<b>Azo (-N=N-)</b>	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
<b>Nitroso (-N=O)</b>	Amine secondaire (-NHR)
<b>Carbonyl (=C=O)</b>	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
<b>Vinyl (-CH=CH-)</b>	Hydroxyl (-OH)
<b>Nitro (-NO<sub>2</sub>)</b>	Alkoxy (-OR)
<b>Sulphure (&gt;C=S)</b>	Donneurs d'électrons (-CL)

### I.3.2. Classification des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques.

#### I.3.2.1. Les colorants naturels

La majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes [20].

- Le bleu est obtenu à partir de l'indigo, qui est une plante légumineuse
- Le rouge est obtenu à partir de la racine de garance.
- Le jaune est obtenu à partir du safran [23].

#### I.3.2.2. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc).

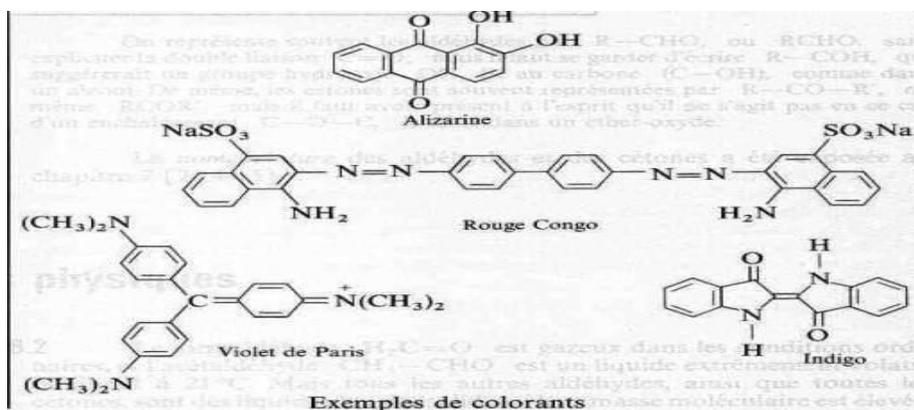


Figure I.1 . Exemple des colorants synthétiques.

### I.3.2.3. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [25].

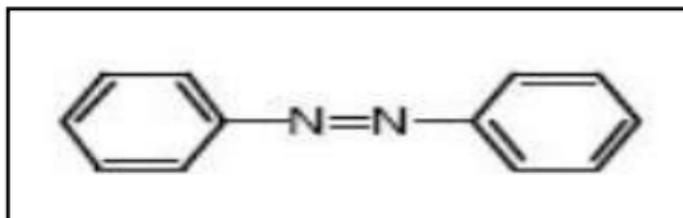


Figure I.2 . Structure de colorant azoïque.

### I.3.2.4. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques. Ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre

le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur : biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [26].

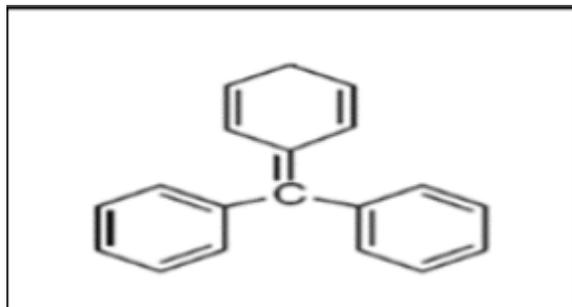


Figure I.3 . Structure de colorant triphénylméthane.

#### I.3.2.5. Les colorants anthraquinoniques

Sont d'un point de vue commercial les plus importants après les colorants azoïques. Leurs formules générales dérivées de l'anthracène montrent que le chromophore est un noyau qu'ionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [22].

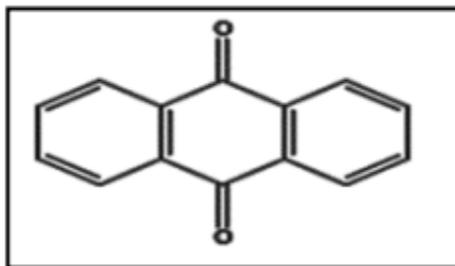
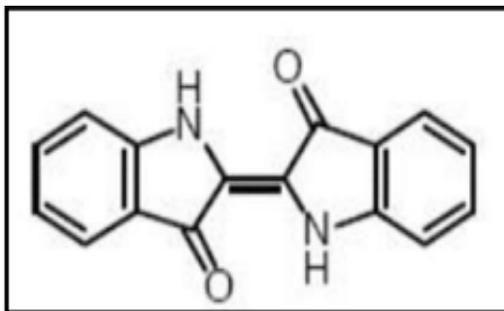


Figure I.4 . Structure de colorant anthraquinonique.

#### I.3.2.6. Les colorants indigoïdes

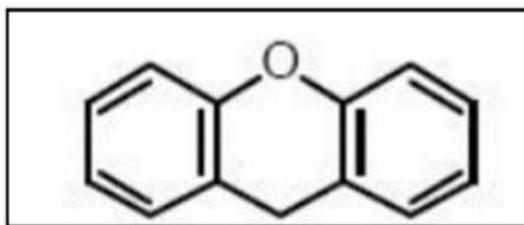
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ces colorants peuvent être utilisés comme additifs dans les produits pharmaceutiques ainsi que dans les diagnostics médicaux [26].



**Figure I.5 .** Structure de colorant indigoïde.

### I.3.2.7. Les colorants xanthènes

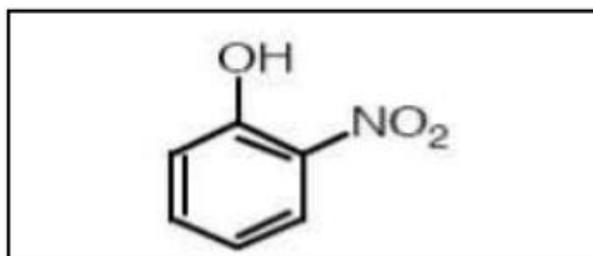
Sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [24].



**Figure I.6 .** Structure de colorant xanthène

### I.3.2.8. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [25].



**Figure I.7.** Structure d'un colorant nitré et nitrosé.

### I.3.2.9. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [24].

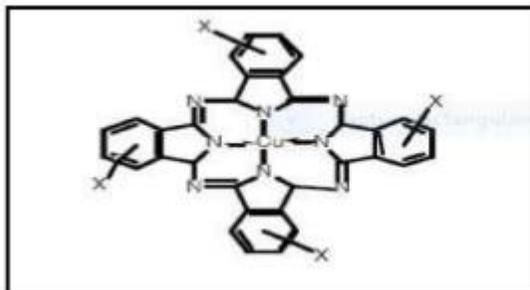


Figure I.8 . Structure de colorant Phtalocyanine

### I.3.3. Utilisations des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc....).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc [27].

### I.3.4. Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

#### I.3.4.1.L'environnement

##### I.3.4.1.1. Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

#### **I.3.4.1.2. Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ . En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [22].

#### **I.3.4.2. La santé**

Les colorants sont dangereux pour la santé humaine, ils peuvent être

- Mutagènes.
- Génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale [28].

# Chapitre II

---

Phénomène d'adsorption  
et généralité sur les Biochar

Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption est classée parmi les techniques de choix pour l'élimination d'éléments dissous. Au cours de ce chapitre, nous allons présenter un aperçu général sur le phénomène d'adsorption et sur les Biochar utilisés comme matériaux adsorbants dans le domaine de traitement des eaux.

## **II.1. Théories d'adsorption**

### **II.1.1. Définition de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [29].

### **II.1.2. Types d'adsorption**

#### **II.1.2.1. Physisorption**

Elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à basses températures, elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) [30].

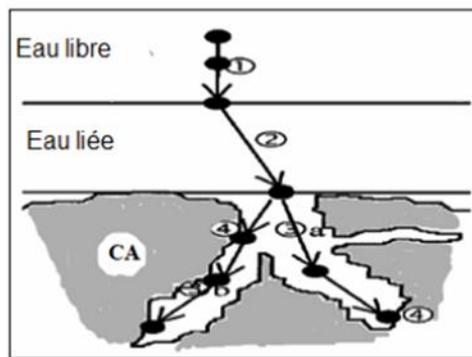
#### **II.1.2.2. Chimisorption**

Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules adsorbées par des réactions chimiques ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [31].

### **II.1.3. Étapes du phénomène adsorption**

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides passe par plusieurs étapes (**Figure II.1**)

- Transport dans la solution (étape très rapide).
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite (étape rapide).
- Diffusion dans le liquide retenu dans les pores (étape lente), connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire.
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites (étapes très rapide).



**Figure II.1** . Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.[32].

#### II.1.4. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

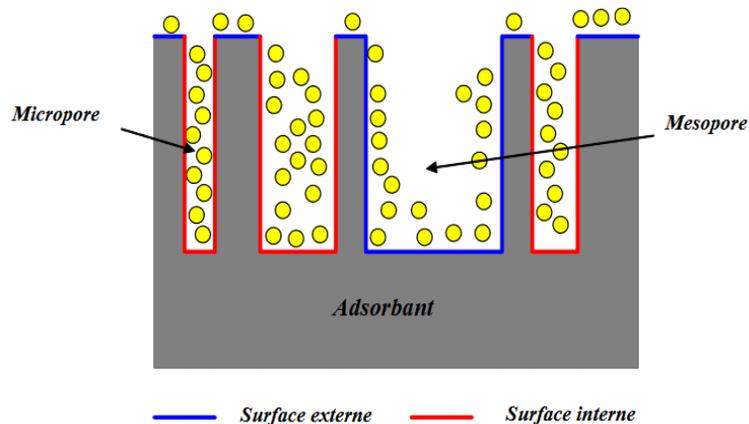
L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [33] :

- **Les caractéristiques de l'adsorbant** : structure, polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles....
- **Les caractéristiques de l'adsorbé** : polarité, ionisation, solubilité, poids et taille...
- **Les paramètres du milieu** : comme la température, pH, agitation, force ionique. Toute surface solide, y compris la surface miroitante des cristaux se présente rugueuse au à l'échelle microscopique.

Donc « tout solide est un adsorbant », mais la capacité d'adsorption varie d'un adsorbant à un autre vis-à-vis du même adsorbé. Les caractéristiques propres de l'adsorbant jouent un grand rôle dans le processus d'adsorption, en particulier [34].

- **Les fonctions de surface** : acido-basiques, les charges électriques.

- Le volume des pores (en  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) et leur distribution.
- La surface spécifique (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ).



**Figure II.2** . Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon.

### II.1.5. Cinétique de l'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbé. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbé, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu.

L'adsorption des adsorbés est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [35].

Pour prédire le temps pour atteindre l'état d'équilibre de l'adsorption et de mettre en évidence le mécanisme de la réaction, une connaissance des équations de vitesse pour expliquer le système réactionnel est nécessaire. Différents modèles sont disponibles pour décrire la cinétique d'adsorption et permettent aussi de déterminer certains paramètres caractéristiques de la cinétique.

#### II.1.5.1. Modèle pseudo- premier ordre

L'équation de Lagergren (1998) est une expression de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle est représentée de la manière suivante :

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

$k_1$  : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$q_e$  : quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$q_t$  : quantité d'adsorption au temps  $t$  (mg/ g).

L'intégration de l'équation précédente pour les conditions aux limites :  $q = 0$  à  $t = 0$  et  $q = q_t$  à  $t = t$  donne :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

### II.1.5.2. Modèle pseudo-seconde ordre

Le modèle de pseudo-second ordre est fréquemment utilisé en adsorption d'une gamme large de polluants et pour divers matériaux adsorbants. Contrairement au modèle du premier ordre, il est valable sur toute la durée du phénomène d'adsorption et suppose un mécanisme de chimisorption [36].

Elle est représentée par :

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e K_2 t$$

$K_2$  : est la constant de vitesse du modèle cinétique de pseudo-seconde ordre ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Après intégration de l'équation on obtient :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t$$

### II.1.5.3. Diffusion intra-particulaire

Le transfert d'un soluté de la phase liquide à la surface des particules d'adsorbants est généralement caractérisé par trois étapes :

- Le transport de soluté à partir de la solution et à travers le film liquide jusqu' à la surface extérieure adsorbant.
- La diffusion du soluté dans les pores de l'adsorbant, sauf pour une petite quantité d'adsorption sur la surface externe ; parallèlement à cela est le mécanisme de transport de la diffusion intra particulaire de surface.

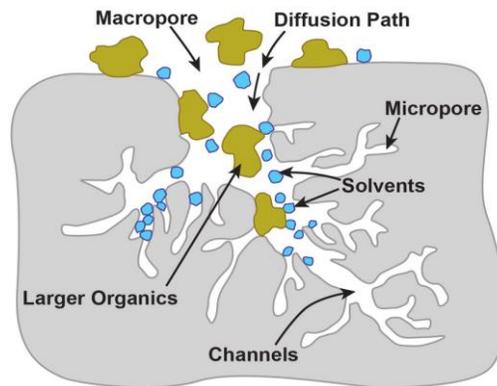
- L'adsorption de soluté sur les surfaces intérieures des pores et des espaces capillaires de l'adsorbant. À partir de la seconde loi de **Fick, Weber et Morris (1963)** [36] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat  $q_t$  varie linéairement avec  $t^{1/2}$  selon l'équation :

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C_i$$

$k_{int}$  : est la constante de la diffusion intra-particulaire en (mg/g. min<sup>1/2</sup>).

$C_i$  : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite, et cet effet est proportionnel à l'augmentation de l'intersection  $C_i$ .

Lorsque la diffusion intra-particulaire est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption, alors la courbe  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  passe par l'origine. Cependant, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus.



**Figure II.3** . Schéma de la graine de charbon révélant la structure des pores.

### II.1.6. Isotherme d'adsorption

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction d'adsorption-désorption, de relier la concentration en complexes de surface formés à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide,  $q_e$  en mol.kg<sup>-1</sup> ou kg.kg<sup>-1</sup> ou unités dérivés) à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide ou gazeuse ( $C_e$  en mol.l<sup>-1</sup> ou kg.kg<sup>-1</sup> ou unités dérivées).

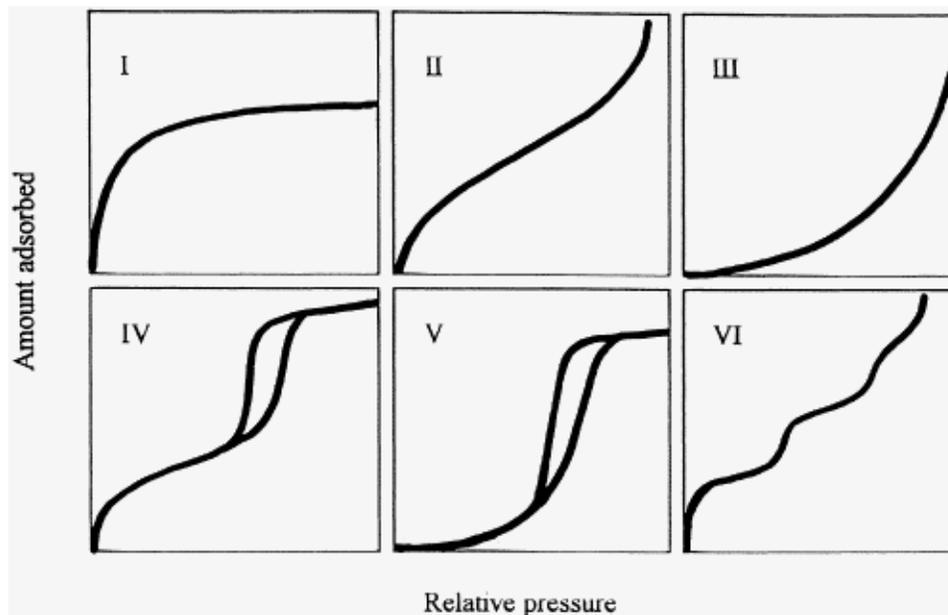
La quantité adsorbée à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant est généralement caractérisée par une isotherme d'adsorption déterminée à une température donnée. Les données

expérimentales sont corrélées par ces modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales.

Suivant le système adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être représentée sous différentes formes. Plusieurs auteurs ont proposé une classification des isothermes de sorption.

### II.1.6.1. Isothermes d'adsorption en phase gaz

Les isothermes d'adsorption sont représentés par les courbes exprimant la quantité du gaz adsorbée par gramme du solide ( $x=m_{ads}/m$ ) en fonction de la pression d'équilibre  $P$  ou de la pression relative  $P/P_0$ . Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. L'examen d'un grand nombre de résultats expérimentaux permet de classer les isothermes en six groupes.



**Figure II.4 .** Classification des isothermes d'adsorption en phase gaz.

**a. Les isothermes de type I**

Sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

**b. Les isothermes de type II**

Au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

**c. Les isothermes de type III**

Reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

**d. Les isothermes de type IV**

Ce type est similaire au type II, la différence réside dans le fait que les courbes d'adsorption et de désorption ne coïncident pas lorsque  $P/P_0$  est supérieure à 0,35 environ. Cela fait apparaître une boucle dite boucle d'hystérèse, sa présence est due à la condensation capillaire du gaz adsorbé dans les mésoporeuse de l'adsorbant. Les boucles d'hystérèse sont exploitées pour sonder la mésoporosité d'un solide. Ce type peut résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type IV. C'est le cas de l'eau sur les carbonés riches en oxygène [38,39].

**e. Les isothermes de type V**

Reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésoporous dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

**f. Les isothermes de type VI**

Présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

### II.1.6.2. Formes de l'isotherme d'adsorption en phase liquide

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. Les formes caractéristiques des isothermes ont été classifiées par Giles [40] en quatre groupes principaux (**Figure II.5**) :

#### a. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, 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.

#### b. Classe S

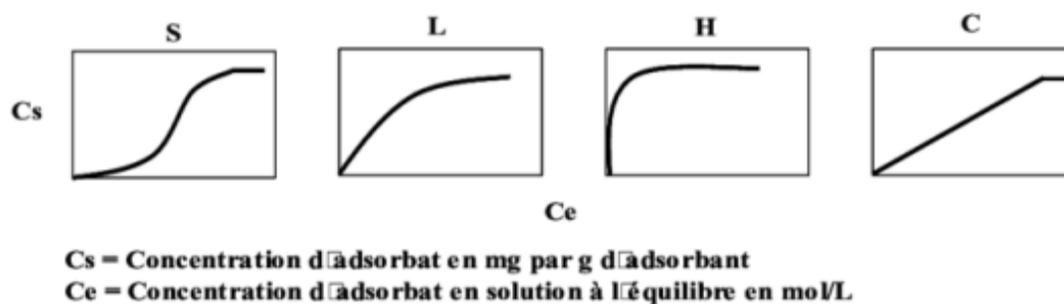
Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en filots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

#### c. Classe H

La partie initiale de l'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 [41].

#### d. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent 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 les isothermes de cette classe sont obtenues 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 [42]. La forme de l'isotherme dépend de la valeur de  $1/n$  et pourra donner des informations fondamentales quant aux mécanismes régissant l'adsorption de l'adsorbant sur la surface de l'adsorbant. On distingue [43] :



**Figure II.5.** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [41].

#### II.1.6.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée, nous citons ci-dessous les deux principaux types.

- L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant.
- La relation de Freundlich, quant à elle, permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide.

##### a. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir en 1918 a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [44] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité. L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [45] :  $q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

$q_{\max}$  : quantité maximale d'adsorption (mg/l), et correspond donc à une occupation totale des sites d'adsorption. La linéarisation de l'équation donne :

$K_L$  : constante d'équilibre d'adsorption (L/mg) ; dépendant de la température qui décrit l'énergie d'adsorption. Cette constante de Langmuir donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus  $K_L$  est élevée plus l'affinité est forte.

$C_e$  : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>).

### b. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926. Elle repose sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la

surface de l'adsorbat. Elle se présente sous la forme :  $q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$ .

$K_f$  et  $n$  : constantes caractéristiques respectivement cinétiques et de l'efficacité d'adsorption d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

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

Si  $n = 1$  adsorption linéaire, si  $n < 1$  adsorption chimique et si  $n > 1$  adsorption physique est favorable.

**Tableau II.1** : Quelques modèles d'isotherme [46].

Isotherme	Expression non linéaire	Linéaire Expression	Tracé
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs $C_e$
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$

### II.1.7. Critères de choix d'un adsorbant

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes [94] :

- Haute capacité d'adsorption.
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration.
- Sélectivité élevée.
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau.
- Prix peu élevé.

### II.1.8. Différents types d'adsorbants

#### II.1.8.1. Les bio-adsorbants

L'utilisation des bio-adsorbants peu coûteux ou sans valeur commerciale pour éliminer les matières organiques des solutions aqueuses a prouvé qu'ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux. A ce titre, on peut citer : la pulpe d'olive traitée, la fougère des arbres, les fibres des palmiers, le bois ou encore la sciure de bois [47].

#### II.1.8.2. Adsorbants industriels

Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons, les zéolithes, les alumines et les argiles activées et les gels de silices.

##### ➤ Les charbons

###### ❖ Le Biochar

Le biochar est un néologisme anglais, composé du préfixe bio- et du mot charcoal qui signifie charbon de bois. C'est un produit solide issu de la pyrolyse de biomasse.

- Origines diverses :

- agricole : paille, fumier, balle de riz ...

- forestière : rémanents, écorces, plaquettes ...

- industrielle : boue de papeterie ...

- urbaine: déchets verts ...



**Figure II.6 .** Exemples des différents types et formes du biochar.

## II.2. Généralité sur les bio-charbons

### II.2.1. Histoire et Archéologie

L'origine du bio-charbon proviendrait des pratiques agricoles des habitants d'Amazonie qui incorporaient de grandes quantités de charbon au sol ainsi que des fumiers et autres engrais biologiques pour améliorer les rendements de leurs cultures [80].

Après plus de 500 années après la fin de ces pratiques agricoles qui ont mené à leur création, les sols noirs d'Amazonie ou Terra Preta sont les plus prisés des sols agricoles pour leur excellente fertilité, leur fort contenu en éléments nutritifs (C, N, P, K et Ca), leur bonne capacité d'échange cationique (CEC) et leur capacité à retenir et recycler les éléments nutritifs sur de longues périodes de culture [63, 65, 82].

Au XIX siècle la découverte d'un sol noir amazonien, la "terra preta", très riches en carbone, qui coexiste avec des sols gris sédimentaires pauvres. Ce sol parfois épais (1 m) est composé d'un mélange de sol en place, de petites particules de charbon de bois, de minéraux de bois et de matière organique humifiée. Cette fertilité serait due à la présence de carbone en forte proportion (9 % de carbone et plus vis-à-vis des sols gris locaux à 5 % MO et moins) [67].



Figure II.7. La terra preta [52].

### II.2.2. Définition du Bio-charbon

Le bio-charbon (appelé aussi biochar) est le sous-produit de la pyrolyse, une décomposition thermo-chimique de la matière organique qui se réalise quand de la biomasse est exposée à des températures supérieures à 350 °C en l'absence ou très peu d'oxygène [9].

Cependant, il se distingue du charbon de bois et des matières analogues du fait que celui-ci est produit dans le but d'être appliqué dans le sol comme moyen d'améliorer la fertilité du sol, d'augmenter le stockage de carbone, ou même de favoriser la filtration de l'eau de percolation du sol [9].

### II.2.3. Biomasse

Le bio-charbon étant un produit issu de la biomasse, la biomasse désigne l'ensemble des matières organiques pouvant se transformer en énergie. On entend par matière organique aussi bien les matières d'origine végétale (résidus alimentaires, bois, feuilles...) que celles d'origine animale (cadavres d'animaux, être vivant du sol).

#### II.2.3.1 Types de biomasse

Plusieurs types de matières premières peuvent entrer sous la définition de « biomasse ». La biomasse est essentiellement une substance issue de matière biologique (végétale ou animale). Cependant, lorsqu'il est question de biomasse énergétique, cette matière première implique les cultures agricoles dédiées (Coquille de noix de coco, paille de riz...) [78], les

produits forestiers, les boues municipales ou industriels [79, 66], Le fumier animal [51], les déchets ligneux : (sciure, céréales) [66, 70].

#### II.2.4. Propriétés du bio-charbon

En fonction des températures atteintes lors de la pyrolyse et de la nature de la biomasse initiale, les propriétés physiques et chimiques du produit bio-charbon obtenu peuvent varier [61, 56].

##### II.2.4.1. Les caractéristiques principales

###### ➤ La densité

Les travaux de Downie et al ont montré que la densité du biochar dépend de la nature de la biomasse ainsi que de la température à laquelle il est produit. Mais d'une manière générale, elle varie entre 0,2 et 0,8 g/cm<sup>3</sup> [56].

###### ➤ Surface spécifique et la porosité

Le bio-charbon présente une grande surface spécifique qui peut varier entre quelques centaines à 3000 m<sup>2</sup>/g [56]. Cette grande surface spécifique constitue un abri pour les microorganismes et un lieu de stockage des nutriments du sol [53]. Le bio-charbon est constitué de milliers de pores qui sont formés lors de la pyrolyse. Pour cette raison, il est en mesure d'absorber jusqu'à cinq fois son poids propre en eau ainsi que les éléments nutritifs qui s'y trouvent sous forme diluée [74]. On appelle cette caractéristique la capacité d'absorption du bio-charbon. Cette capacité est fonction du type de biomasse pyrolysé et de la température de pyrolyse [89].

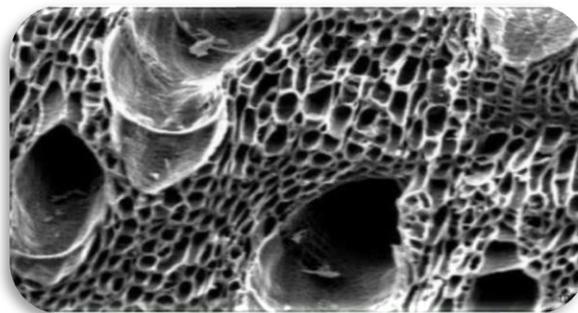


Figure II.8 . Porosité du bio-charbon [56].

Cette figure présente un cliché de microscopie électronique à balayage d'un bio-charbon dont la surface spécifique créée par la combinaison des macropores et micropores est comprise entre 200 m<sup>2</sup>/g et 400 m<sup>2</sup>/g [56].

➤ **Le pH**

Bien que la plupart du bio-charbon ait un pH basique (entre 8 et 9,5), certains bio charbons ont un pH plus faible (entre 7,2 et 8) lié au taux de minéraux contenu dans la biomasse [53]. Il aide par conséquent à la neutralisation des sols acides.

➤ **La capacité d'échange en cations (CEC)**

Le bio-charbon est chargé négativement. Ceci lui permet de fixer des cations du sol et d'avoir ainsi une grande capacité d'échange en cation (CEC). Il retient les cations du sol par adsorption électrostatique et en restitue l'essentiel (potassium, magnésium, calcium etc.) nécessaire à la croissance de la plante [64].

### II.2.5. Méthode de préparation de biochar

Les techniques de conversion de bioénergie sont celles qui sont utilisées pour extraire l'énergie de la biomasse. Il est très important de choisir la méthode appropriée pour la conversion de la biomasse en énergie et en divers produits à valeur ajoutée, afin que l'énergie maximale puisse être obtenue au moindre coût, en gardant également à l'esprit les questions environnementales. En général, les techniques de conversion en bioénergie peuvent être divisées en deux groupes, à savoir la conversion biochimique et la conversion thermochimique. La conversion biochimique implique les catalyseurs et l'organisme biologique pour produire l'énergie à partir de la biomasse tandis que la conversion thermochimique implique la chaleur et le catalyseur chimique pour produire de l'énergie à partir de la biomasse.

La fermentation est le principal processus impliqué dans la conversion biochimique, qui est largement utilisé pour obtenir du méthanol et du biodiesel à partir de la biomasse, tandis que la technique de conversion thermochimique peut être divisée en :

- **Combustion.**
- **Gazéification.**
- **Pyrolyse.**

Cependant, la technologie de conversion biochimique est moins coûteuse et plus respectueuse de l'environnement que la technique de transformation thermochimique, mais le taux de production et de rendement de l'hydrogène est assez faible dans la méthode de conversion biochimique. En raison de cette contrainte, la thermochimie est plus populaire que les produits biochimiques [84].

### II.2.5.1. Combustion

La combustion est le plus ancien procédé connu pour utiliser la biomasse comme matériau de production d'énergie. La combustion est un processus dans lequel l'énergie chimique stockée dans la biomasse est obtenue sous forme de chaleur par sa combustion directe en présence d'oxygène/air. La combustion assure l'oxydation complète de la biomasse. La brûlure de la biomasse se produit dans la plage de température comprise entre 800-1000 °C, récupérant presque toute l'énergie chimique disponible en énergie thermique [72].

### II.2.5.2. Gazéification

La gazéification est un processus thermochimique dans lequel les contenus carbonés de la biomasse sont convertis en combustible gazeux en présence de milieu gazeux comme l'oxygène, l'air, l'azote, le dioxyde de carbone, vapeur ou un mélange de ces gaz à une température élevée comprise entre 700 °C et 900 °C [69]. Contrairement à la combustion, c'est l'oxydation partielle de la biomasse qui extrait l'énergie présente dans la biomasse et la conditionne en liaisons chimiques sous forme de produits gazeux. Dans ce processus, l'énergie chimique intrinsèque du carbone présent dans la biomasse est convertie en gaz combustibles qui peuvent être utilisés plus efficacement et plus facilement que la biomasse brute [72]. Le gaz produit par la gazéification est généralement appelé « bio-syngaz ». Ce bio-syngaz se compose principalement de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. Le résidu après la gazéification est du charbon solide, des cendres, du goudron et un peu d'huile [68]. La gazéification est une méthode très efficace pour produire du H<sub>2</sub> à partir de la biomasse, non seulement à l'échelle du laboratoire, mais aussi pour la production d'hydrogène à grande échelle [77]. La plupart des problèmes rencontrés dans la production du bio-charbon à partir de la biomasse proviennent généralement de sa composition elle-même. Il est bien connu que le rapport O/C est très important pour une haute efficacité de gazéification, un faible rapport O/C de la biomasse sur la gazéification conduit à une gazéification à haut rendement. La torréfaction est un processus qui réduit

le rapport O/C de la biomasse, la torréfaction peut être considérée comme un prétraitement avant la gazéification conventionnelle pour un produit de meilleure qualité, il s'agit d'un processus à basse température qui se produit dans la plage de températures de 200 à 300 °C et un taux de chauffage d'environ 50 °C/min selon la composition et le type de biomasse [62]. La porosité du bio-charbon formé après torréfaction est également élevée par rapport à la gazéification conventionnelle [84].

### II.2.5.3. Pyrolyse

La pyrolyse est un processus thermochimique dans lequel la biomasse est dégradée thermiquement dans ses constituants chimiques sous une atmosphère d'oxygène inerte ou très basse stœchiométrique. Le processus de pyrolyse se déroule dans la plage de température de 400-1200 °C, bien que le rendement du produit dépende de divers paramètres de fonctionnement, mais généralement la basse température et le temps de résidence élevé favorisent la production du charbon [84]. Selon les conditions de fonctionnement, la technologie de pyrolyse s'opère selon deux grands régimes, la pyrolyse lente et la pyrolyse rapide.

#### ➤ Pyrolyse lente

C'est le type conventionnel de pyrolyse qui se caractérise par un taux de chauffage lent et un temps de séjour long. La biomasse est pyrolysée jusqu'à une température de l'ordre de 400 à 500 °C avec un taux de chauffage d'environ 0.1 à 1 °C/s pendant une durée comprise entre 5 et 30 min [84]. En cas de pyrolyse lente, un taux de chauffage plus faible et un temps de résidence de la vapeur plus long offrent une ambiance appropriée et suffisamment de temps pour que les réactions secondaires se terminent. De plus, un temps de séjour plus long permet d'éliminer les vapeurs produites pendant la réaction secondaire. Cela aboutit finalement à la formation de biocharbon [84].

#### ➤ Pyrolyse rapide

Dans la pyrolyse rapide, la biomasse est chauffée jusqu'à une température de 850-1250 °C avec un taux de chauffage de 10 à 200 °C pendant une courte période variante entre 1 et 10 secondes. Une pyrolyse rapide produit 60 à 75 % de produit liquide, 15 à 25 % du bio-charbon et 10 à 20% de produits gazeux non condensables [50].

#### ➤ Avantages de la pyrolyse

La pyrolyse est une technique à croissance rapide qui acquiert une grande adaptabilité. L'un des principaux avantages de cette technique est qu'elle peut être optimisée selon le résultat

désiré. Par exemple, pour une production élevée du bio-charbon la pyrolyse lente peut être utilisée tandis que pour un rendement plus élevé des bio-huiles, la pyrolyse rapide est un procédé approprié. La pyrolyse peut traiter la majeure partie de la biomasse (sèche, humide, dure) et des déchets (boues d'épuration ou autre déchets industriels) directement et sans grande difficulté, bien que le prétraitement dans certains cas puisse rendre le processus plus efficace. Un autre avantage de la pyrolyse réside dans la flexibilité avec le type de matière première et les conditions de fonctionnement. La qualité du produit de pyrolyse le rend supérieur aux autres techniques, la modification des conditions de pyrolyse peut former la texture et les caractéristiques du produit selon les exigences [84].

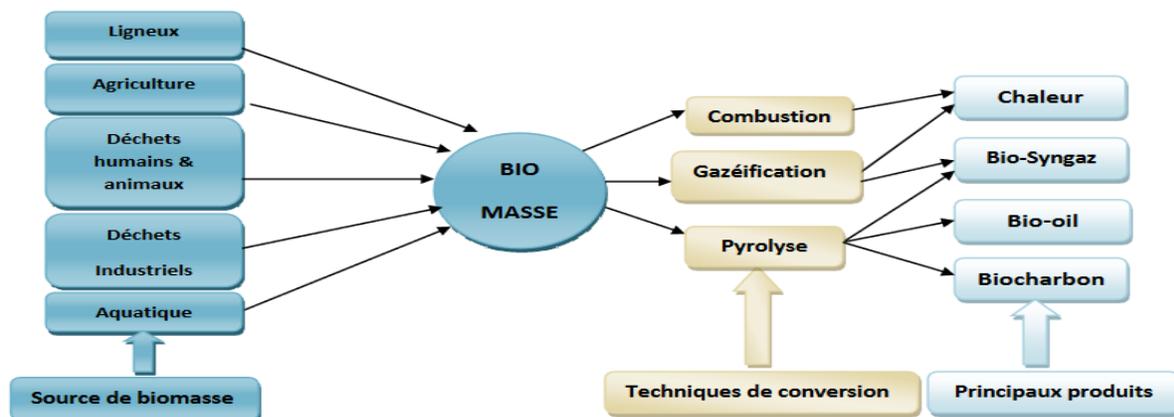


Figure II.9 . Différentes techniques de conversion de la biomasse.

### II.2.6. Comparaison entre les techniques de conversion de la biomasse

La pyrolyse et la gazéification comme la combustion sont les techniques permettant de récupérer l'énergie de la biomasse résiduelle par son traitement thermique.

**Tableau II.2 .** Comparaison de quelques paramètres physiques de différentes techniques thermo-chimiques [69, 72, 90-93].

Paramètres	Combustion	Gazéification	Pyrolyse
Température °C	800-1000	700-900	400-1200
Alimentation en air	Excès	Marginal	Nul
Pression (MPa)	0,1	0,1	0,1-0,5
Ressource	Biomasse solide	Biomasse solide	Biomasse solide
Prétraitement	Nécessaire	Nécessaire	Nécessaire
Coût	Faible	Elevé	Elevé
Emissions nocives	Elevées	Faibles	Faibles
Produits	Chaleur	Bio-syngaz, bio-huile et biochar	Biochar bio-huile et produit gazeux

Bien que la combustion soit la première méthode développée, la gazéification et la pyrolyse s'avèrent l'une des technologies plus intéressantes et universellement acceptées. La gazéification et la pyrolyse sont en train de devenir les technologies de l'avenir, car elles sont plus efficaces que la combustion, ces deux technologies transforment la biomasse en produits riches en énergie dans un environnement contrôlé qui peut être utilisé comme combustible ou comme matière première dans la pétrochimie. Au contraire, la combustion convertit la biomasse en chaleur et en cendres en limitant son application, cependant, le faible coût est un avantage du processus de combustion mais à grande échelle la gazéification et la pyrolyse les rendent supérieures à la combustion [84]. Parmi les principales différences entre la pyrolyse et la gazéification figure le type de produit.

La gazéification donne des résultats approximatifs de 85 % de produits gazeux, de 10 % de bio-charbon et de 5 % de liquides, d'autre part, le produit principal de la pyrolyse est liquide (60-75 %), suivi par le bio-charbon (15-25 %) et les produits gazeux (10-20 %) (Mohan et al,2006).

La pyrolyse est un peu moins chère que la gazéification si elle est appliquée au niveau industriel. Anex et al [76] ont comparé l'investissement en capital et la valeur du produit par gallon équivalent essence (ou gallon gasoline equivalent (GGE)), selon les auteurs, le coût en capital de la pyrolyse se situe entre 200 et 280 millions de dollars, tandis que celui de la gazéification se situe entre 500 et 610 millions de dollars. La valeur du produit de la pyrolyse est de 2,00 \$ à 3,00 \$ par GGE, et pour la gazéification elle est de 4,50 \$ à 5,00 \$ par GGE [76].

La gazéification est considérée comme une technologie rigide, car elle nécessite des ajustements détaillés de divers paramètres affectant le procédé pour un type particulier de biomasse, ce qui limite la flexibilité de l'opération. S'il y a un changement dans les caractéristiques spécifiques de la biomasse, nous pourrions avoir des problèmes comme le problème de mise à l'échelle, la faible production ou l'instabilité des opérations. En outre, moins d'émissions de gaz nocifs pendant la pyrolyse la rend également supérieure à la gazéification [84].

### II.2.7. Utilisation du bio-charbon

Le bio-charbon est peu coûteux et peut être facilement préparé à partir de diverses ressources en utilisant des procédés thermochimiques avec des applications étendues d'une manière rentable par rapport aux matériaux de pétrochimie ou d'autres procédés chimiques. Combinant ses propriétés uniques, telles qu'une surface relativement grande, un volume poreux élevé, une stabilité à long terme et des groupes fonctionnels de surface enrichis. Le bio-charbon peut être utilisé à de nombreuses fins, telles que le traitement des eaux usées, précurseur de catalyseurs, amendement des sols, additif pour la digestion anaérobie et le compostage et le stockage d'énergie [88].

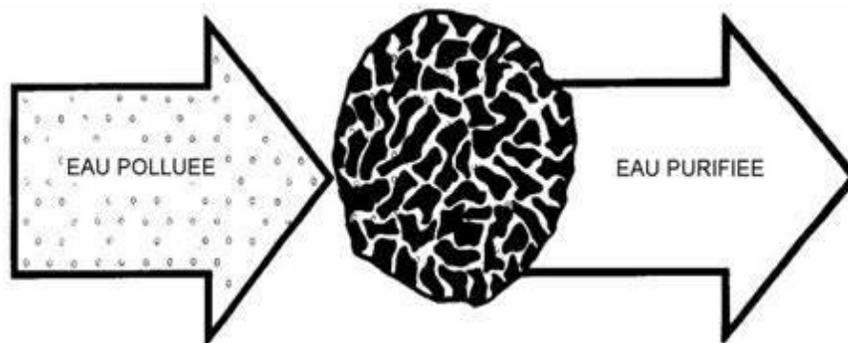
#### II.2.7.1. Adsorbant

Le bio-charbon est considéré comme un adsorbant prometteur pour l'élimination de divers polluants dans les eaux usées et le sol, en raison de leur grande surface spécifique et de la forte affinité de leurs groupes actifs de surface pour les ions métalliques et d'autres polluants. La capacité d'adsorption du bio-charbon a été considérée comme étant corrélée à la surface spécifique et à l'aromaticité. Un bio-charbon pyrolysé à une température de pyrolyse plus élevée

(généralement supérieure à 550 °C) avec une surface spécifique très élevée pourrait servir d'adsorbant efficace, ce dernier pourrait être utilisé pour l'adsorption des métaux lourds, des contaminants organique ou inorganiques et d'autres contaminants, comme indiqué sur le tableau II.3 [88].

**Tableau II.3 .** Elimination des contaminants par le bio-charbon [88].

Contaminants	Température pyrolyse (°C)	Type de biocharbon	Efficacité d'élimination (%)
$\text{Cu}^{2+}$	500	Litière de poulet	75,2
$\text{Cd}^{2+}$	500	Litière de poulet	21,7
$\text{Ni}^{3+}$	500	Litière de poulet	10,1
$\text{Zn}^{2+}$	500	Litière de poulet	16,4
$\text{Al}^{3+}$	400	Fumier de bétail	-
$\text{Pb}^{2+}$	350	Fumier de vache	99,7
U(VI)	300	Panic raide	-
Cr (VI)	300	Queue de betterave	-
Atrazine	100	Fumier de vache	27,7
Bleu de méthylène	400	Eucalyptus	-
Oxytétracycline	300	Paille de maïs	-
Trichloréthylène	300	Coquille d'arachide	-
Violet de méthyle	350	Paille d'arachide	-
Trichloréthylène	700	Tige de soja	-



**Figure II.10 .** L'effet d'adsorption pour l'eau polluée.

## II.2.8. Avantages et inconvénients du Bio-charbon

Tableau II.4 : Avantages et inconvénients du bio-charbon dans différents domaines d'application [55, 59, 60,71, 75, 86, 87, 81].

Application	But	Avantages	Inconvénients
<b>Adsorption</b>	L'adsorption des polluants organiques et les métaux lourds présents dans le sol et dans l'eau.	Des ressources peu coûteuses, abondantes durables et des groupes oxygénés à la surface du bio-charbon facilitent l'adsorption.	L'efficacité de l'assainissement des contaminants organiques/inorganiques est encore incertaine, et la persistance des métaux lourds
<b>Précurseur des catalyseurs</b>	Le support de catalyseur et les matériaux à base de carbone agissent comme catalyseurs directs.	Grande surface spécifique, groupes fonctionnels abondants, Co-catalyseur faible coût.	Efficacité relativement faible, faible résistance à l'abrasion par rapport au catalyseur commercial.
<b>Amendement du sol</b>	Séquestration du carbone, amélioration de la qualité des sols.	Faible coût, ressources durables, rétention de l'eau et des nutriments, réduction de la consommation d'engrais, réduction des émissions de gaz à effet de serre et des pertes d'éléments nutritifs.	Contaminant possible des métaux lourds et des HAP.
<b>Additifs pour la digestion anaérobie et le compostage</b>	Améliorer la minéralisation du carbone et modifier la structure de la communauté microbienne.	Grande surface spécifique, porosité et une grande quantité de groupes fonctionnels, réduisant les émissions des GES et la perte totale d'azote, la rétention élevée d'azote et une bonne stabilisation des métaux lourds.	Le risque d'introduire des métaux lourds et des contaminants organiques dans le sol
<b>Stockage d'énergie électrochimique</b>	Utilisé comme matériau d'électrodes ou modèle.	Faible coût, matières premières renouvelables, surface élevée, porosité riche, structures intrigantes de la biomasse	Possible faible performance.

### II.2.9. Comparaison entre différents bio-charbons

Dans le tableau suivant (tableau II.5), nous allons présenter les différents bio charbons produits à partir de plusieurs matières premières.

**Tableau II.5 .** Différents bio-charbons produits à partir de plusieurs matières premières [48, 49, 54, 56, 59, 73, 78, 83, 85].

Matière Première	Température de pyrolyse (°C)	Taux de chauffage (°C min <sup>-1</sup> )	Temps de séjour (h)	Taille de biochar (mm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	pH
Résidu de la digestion anaérobique	400	5,0	0,5	0,25-0,83	7,6	8,8
Branche de pomme	400-800	10,0	10	0,5	11,9-545,4	7-10
Fumier de vache	250-550	16-19	1	0,5	1,4-58,6	7,9-10,3
Balle de riz	350	25,0	4	0,5	27,8	8
Fumier de truie	500	26,0	2	< 0,154	127	10,3
Tiges de soja	300	7,0	3	1,0	5,6	7,3
Tiges de soja	700	7,0	3	1,0	420,3	11,3
Aiguilles de pin	300-500	7,0	3	1,0	4,1-13,1	-
Coque de noix de coco	250-600	-	1	0,5	1,7-299,0	-
Ecorce d'orange	400-700	-	2	2,0	110,2-428,0	11,6-12,3
Ecorce d'orange	150-600	-	6	0,2	7,8-51,0	-

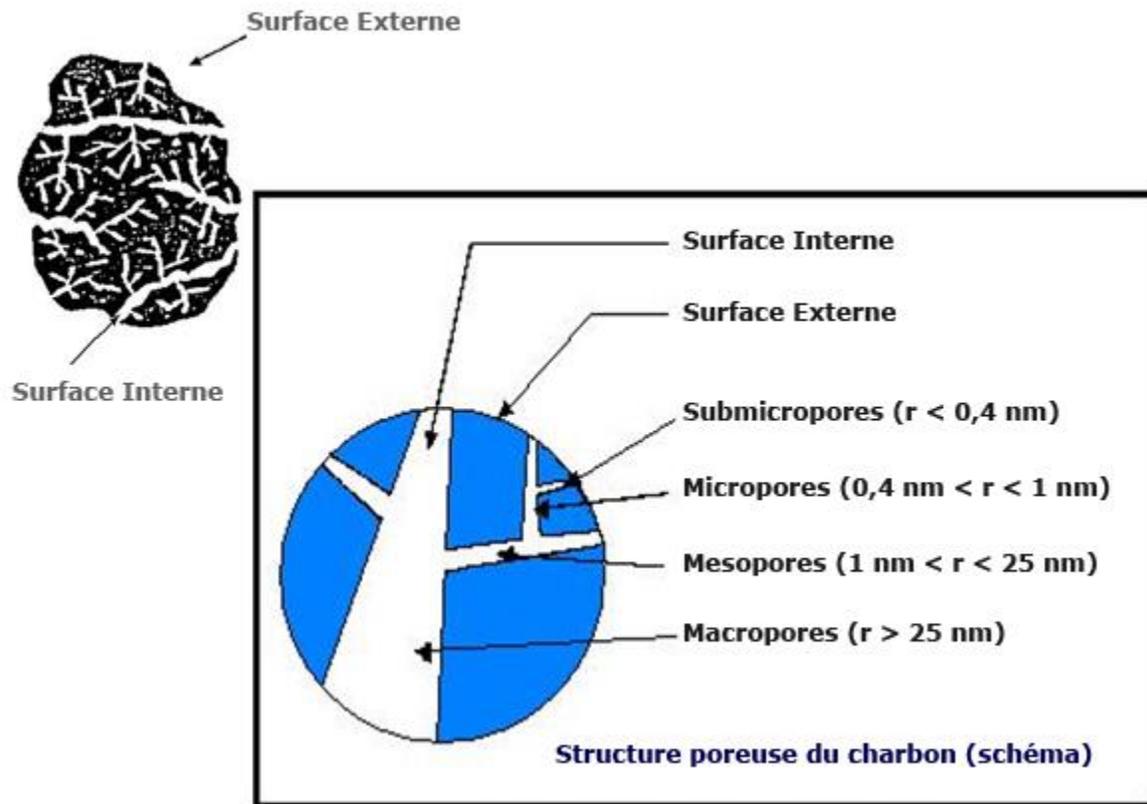


Figure II.11 . Schéma de structure poreuse du charbon.

### Conclusion

Ce chapitre présente systématiquement un aperçu du bio-charbon ayant une application environnementale particulière. Les différentes conditions de traitement thermo-chimique et les matières premières influent considérablement sur le rendement et les propriétés du bio-charbon, il peut ainsi être adapté en fonction de l'utilisation potentielle individuelle.

# Chapitre III

---

## *Préparation du Biochar.*

Dans ce chapitre, nous avons réalisé la préparation des Biochar à base de déchets alimentaire “Noix de Peche“ ; est un fruit de forme ronde et peut peser jusqu'à 150 g. Sa peau duveteuse renferme une chair juteuse et sucrée qui entoure un noyau. Il est de la famille Rosacées originaires Asie. Les Noix de pêche utiliser au cours de notre étude a été récolté de la région de Blida.

### III.1. Préparation du biochar

Pour la préparation de biochar on utilise des noix de pêche locales. Elles ont d'abord été lavé avec de l'eau chaude, puis le précurseur a subi un deuxième lavage à l'eau distillée (trois fois) pour éliminer les impuretés ; après séchage à l'air libre pendant 2 à 3 jours, le matériau est broyé dans un broyeur de laboratoire et tamisés à une granulométrie de 0,5 à 3,0 mm.

Cette poudre de noix de pêche (NP) a été diviser en quatre échantillons et versée dans une cuvette en porcelaine et placé dans un four à moufle pour la pyrolyse à des températures différentes (500, 650, 800 et 900 °C) sous une atmosphère inerte, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min pendant 3h.

Ensuite, on trempe les échantillons dans une solution de 0.1 M de HCl 37 % pendant 24h (pour nettoyer les pores). Puis, on rince le produit à plusieurs reprises avec l'eau distillé jusqu'avoir un pH neutre (pH = 5.5).

Après filtration, on met les quatre échantillons dans l'étuve à 110 °C pendant 24 h. Les adsorbants préparés ont été nommés de la manière suivante :

- NP500 : biochar de noix de pêche pyrolysé à 500 °C ;
- NP650 : biochar de noix de pêche pyrolysé à 650 °C ;
- NP800 : biochar de noix de pêche pyrolysé à 800 °C ;
- NP900 : biochar de noix de pêche pyrolysé à 900 °C.



Figure III.1 . Noix de pêche NP.



Figure III.2. Poudre de NP.



Figure III.3 . Biochar (Produit final).

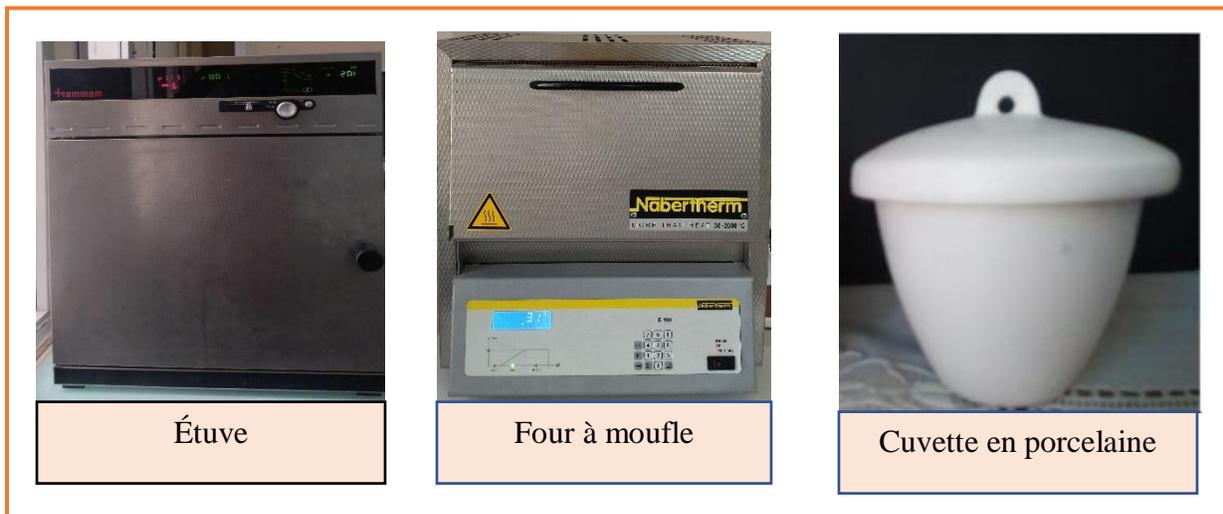
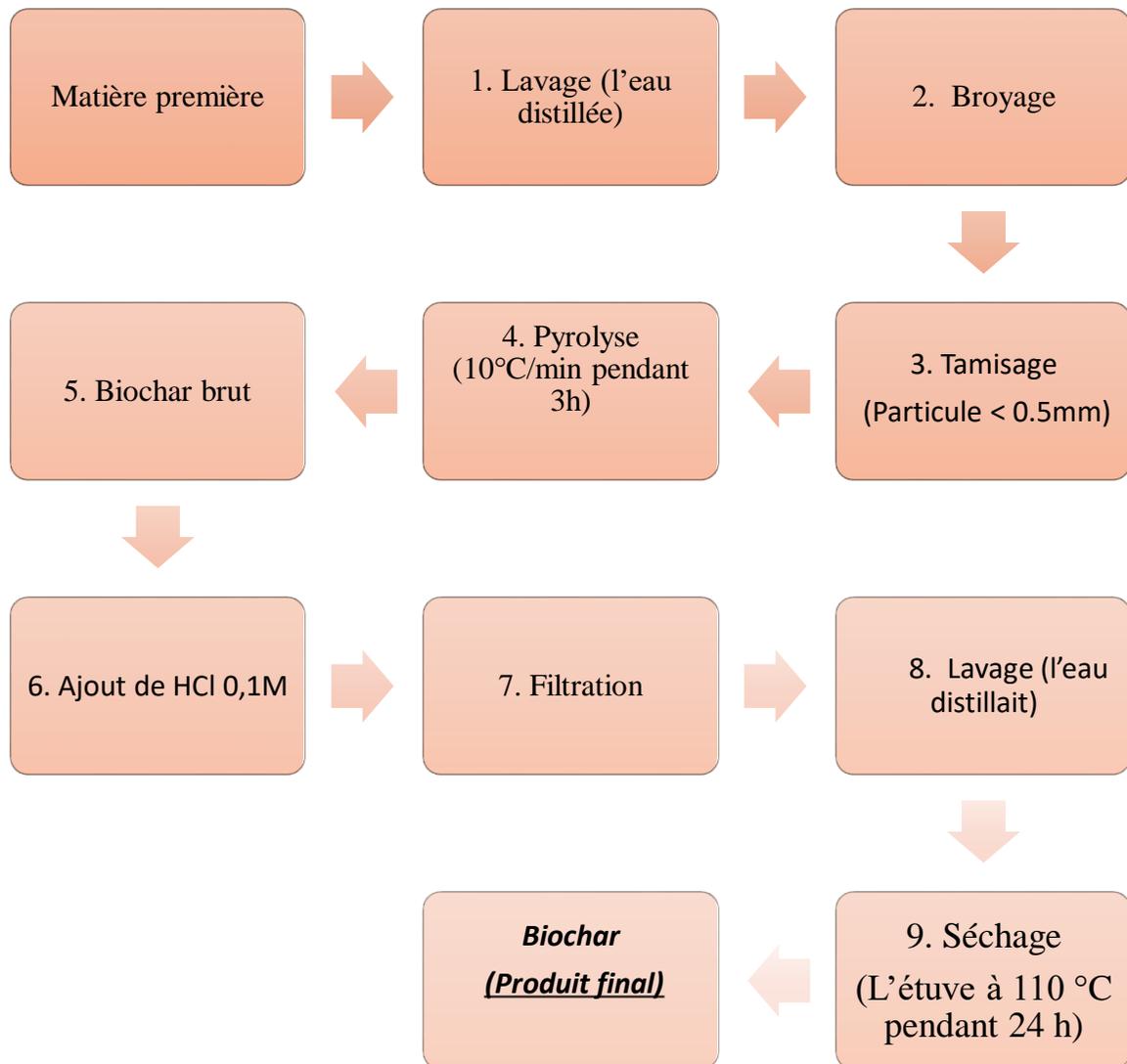


Figure III.4 . Matériels utilisés pour la préparation de biochar.



**Figure III.5 .** Schéma de protocole de préparation du Biochar.

## III.2. Caractérisation du Biochar préparé :

### III.2.1. Calcul du rendement de masse du Biochar

On a déterminé le rendement  $R_p$  (%) du biochar après le procédé de pyrolyse. Lors de cette étape, on pèse l'échantillon avant et après la pyrolyse et on calcule le rendement de pyrolyse selon l'équation suivante :

$$R_p (\%) = \frac{\text{masse finale}}{\text{masse initiale}} \times 100 \quad \text{équation 1.}$$

Biochar	Le rendement
NP500	23,85
NP650	22,93
NP800	21,04
NP900	20

**Figure III.6 .** Le rendement pour les différentes températures de biochar (NP500, NP650, NP800, NP900).

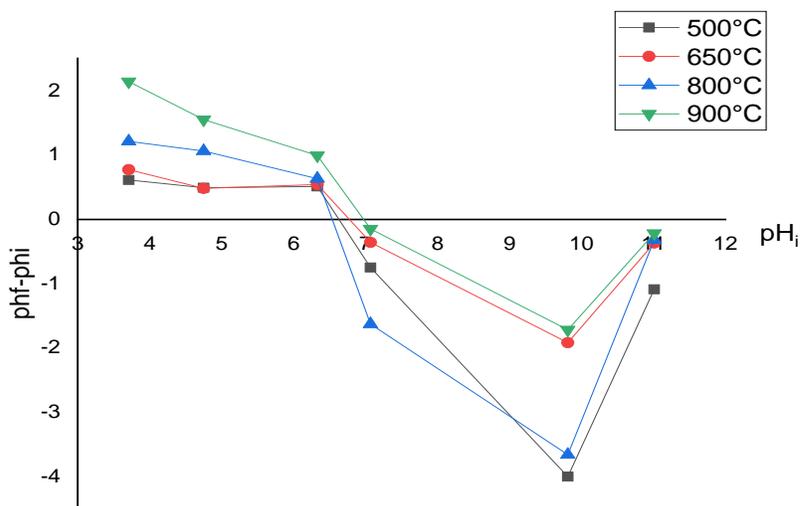
D'après les résultats de l'histogramme (**Figure III.6**), le rendement de la pyrolyse est favorisé pour des températures de traitement plus basses, le rendement en biochar diminue (de manière pas très significative) lorsque la température passe de 500 à 900 °C.

### III.2.2. pH de point de charge nulle (PZC)

Le pH du point de charge zéro  $pH_{PZC}$ , correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge nette de la surface du matériau est nulle. Ce paramètre est très important pour comprendre les interactions adsorbat-adsorbant dans une solution à pH connu. Les essais sont réalisés comme suit : un volume de 50 mL d'une solution de chlorure de sodium NaCl (0,1 M) est mis dans des flacons, auxquels on fait un ajustement du pH initial ( $pH_i$ ) de 2 à 12 en utilisant HCl (0,1M) et NaOH (0,1M). Ensuite, on rajoute à chaque flacon 50 mg de biochar. Après 24 heures et à l'aide d'un pH mètre ont mesuré le pH final ( $pH_f$ ). On trace la différence  $pH_f - pH_i$  en fonction de  $pH_i$ .

L'intersection de la courbe avec l'axe de  $pH_i$  correspond à la valeur de pH de point de charge zéro ( $pH_{PZC}$ ) du biochar.

La figure III.7 montre les courbes de la dérive de pH pour chaque biochar à partir duquel les  $pH_{PZC}$  sont déduits et les résultats sont donnés dans le tableau N°V.2.



**Figure III.7.** Déterminant de PZC des Biochars.

**Tableau III.1 .** les valeurs de  $pH_{PZC}$  des Biochars.

Biochar	$pH_{pzc}$
NP500	6.7
NP650	6.8
NP800	6.5
NP900	7

Le point d'intersection entre la courbe et l'axe des  $pH_i$  correspond au point de zéro charge. Le  $pH_{PZC}$  de NP500 est égal à 6.7, pour NP650 est égale à 6.8, pour NP800 est à 6.5 et pour NP900 le  $pH_{PZC}$  est égale à 7.

- La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieure à cette valeur de  $pH_{pzc}$ .
- La charge globale de la surface est négative lorsque les pH des solutions sont supérieures à  $pH_{PZC}$ .

### III.2.3. Principe de la spectroscopie infrarouge (IRTF)

Cette technique est basée sur l'absorption ou la réflexion, par le matériau, des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge de 2,5 à 25  $\mu\text{m}$ ). Un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation [95].

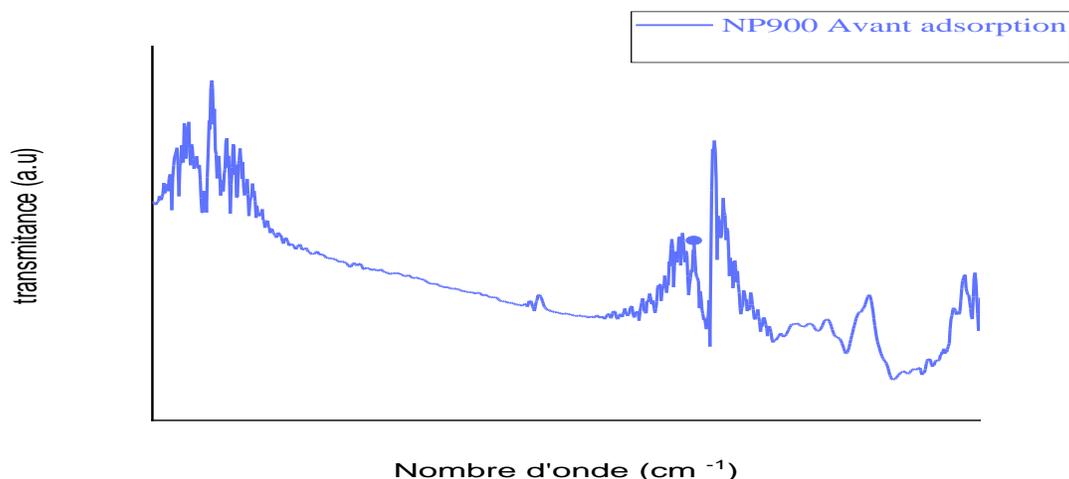
Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie-infrarouge (en transmission). Les spectres des Biochar ont été enregistrés sur un spectromètre IRTF à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ ).

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (l'échantillon broyé et le KBr dont la proportion du mélange est de 20 mg de KBr avec 3mg d'échantillon).



**Figure III.8 .** Spectrophotomètre infrarouge IRAfinity-1(Shimadzu).

Le spectre d'analyse par infrarouges de biochar préparé NP900 est représenté sur la figure suivante :



**Figure III.9** . Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de biochar NP900.

Le spectre IRTF montre plusieurs bandes d'absorption. Celle située entre 3500 et 3900  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH. Celle centrée vers 1700  $\text{cm}^{-1}$  est probablement due aux groupements carbonyles (C=O). La bande centrée vers 1500  $\text{cm}^{-1}$  est probablement due aux vibrations d'élongation des structures poly aromatiques. Les analyses IRTF confirment la nature graphite du biochar et la présence de groupements OH et C=O indique la présence de groupes carboxyles à la surface du biochar.

**Tableau III.2** . Principales fréquences caractérisant le biochar [105].

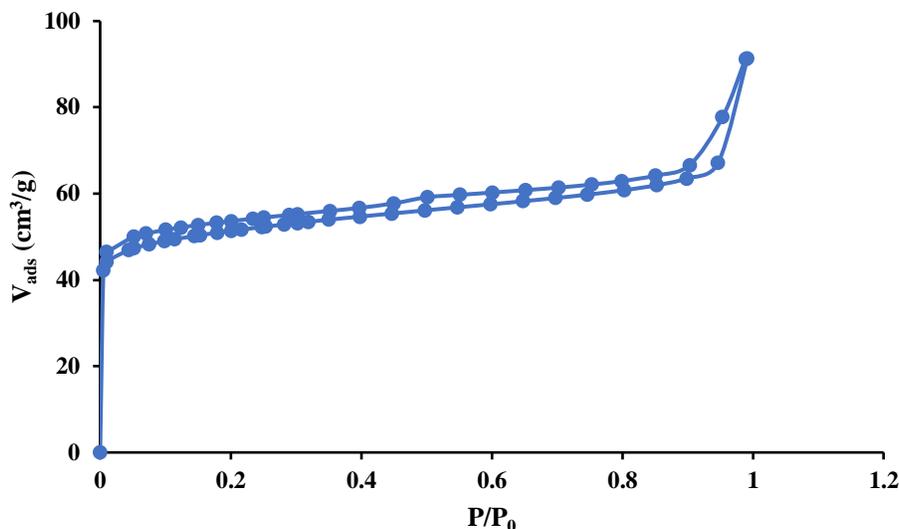
Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Liaisons
3300	OH pour les liés d'eau OH pour les alcools et large pour les acides.
3150	C-H (vibration de valence dans les aliphatiques, oléfines).
1600	C=C dans les cycles aromatiques.
1400	C-H dans les alcanes.
1125	C-O dans les éthers, alcools et esters.
705-775	C-H les vibrations de déformation ( $\text{CH}_3$ ).

### III.2.4. Caractérisation texturale par adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à -196 °C.

La porosité a été sondée par physisorption de N<sub>2</sub> 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 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. Cinquante-deux mesures sont généralement effectuées pour des pressions relatives d'azote variant de 0 à 1.



**Figure III.10** . Image de l'appareil de physisorption de N<sub>2</sub> (Quantachrome INSTRUMENTS).

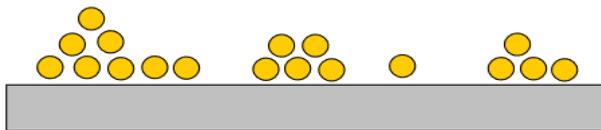


**Figure III.11** . Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> à -196 °C du biochar NP900.

L'isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> montré dans la figure III.12 est celle du NP900. Il s'agit d'une isotherme de type IV selon la classification de l'IUPAC. La présence de la boucle d'hystérisis indique la présence de mésopores, tant 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.

#### a. Théories de BET

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller [96] ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (**figure III.13**).



**Figure III.12** . Modèle d'adsorption en multicouches.

❖ **Modèle de BET**

Les modèles mentionnés précédemment décrivent uniquement les isothermes d'adsorption de type I. Les isothermes d'adsorption de type II et III peuvent être décrites par une théorie proposée par Brunauer, Emmett et Teller, basée sur une adsorption en multicouche où chacune des couches obéit à la théorie de Langmuir. A partir des relations exprimant les équilibres condensation-évaporation dans chacune des couches on obtient :

$$V = \frac{V_m C x}{(1 - x)(1 + (C - 1)x)} \quad \text{Équation 2.}$$

**V** : Volume adsorbé à la pression d'équilibre P

**V<sub>m</sub>** : Volume adsorbé au complètement de la monocouche

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

**P** : pression du gaz obtenue à l'équilibre

**P<sub>0</sub>** : 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 E<sub>1</sub> et E<sub>L</sub> sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbat.

La linéarisation de l'équation permet de déterminer V<sub>m</sub> et C.

$$\frac{x}{c(1 - x)} = \frac{c - 1}{V_m C} x + \frac{1}{V_m C} = Ax + B \quad \text{Équation 3.}$$

Le tracé de  $P/V_{\text{ads}}(P_0 - P)$  en fonction de  $P/P_0$  permet d'accéder à  $V_m = 1/(\alpha + \beta)$  et  $C = (\alpha/\beta) + 1$  avec ;  $\alpha$  : pente et  $\beta$  : 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 :

$$S_{\text{BET}} = \frac{(\sigma V_{\text{M}} N)}{V_{\text{M}}} \quad \text{Équation 4.}$$

$\sigma$  : Surface occupée par une molécule d'adsorbant : 16,2 Å<sup>2</sup> à 77K pour l'azote ;

$N_{\text{A}}$  : Nombre d'Avogadro

$V_{\text{M}}$  : Volume occupé par une mole de gaz : 22,4 l cm<sup>3</sup>/mol sous les conditions CNTP

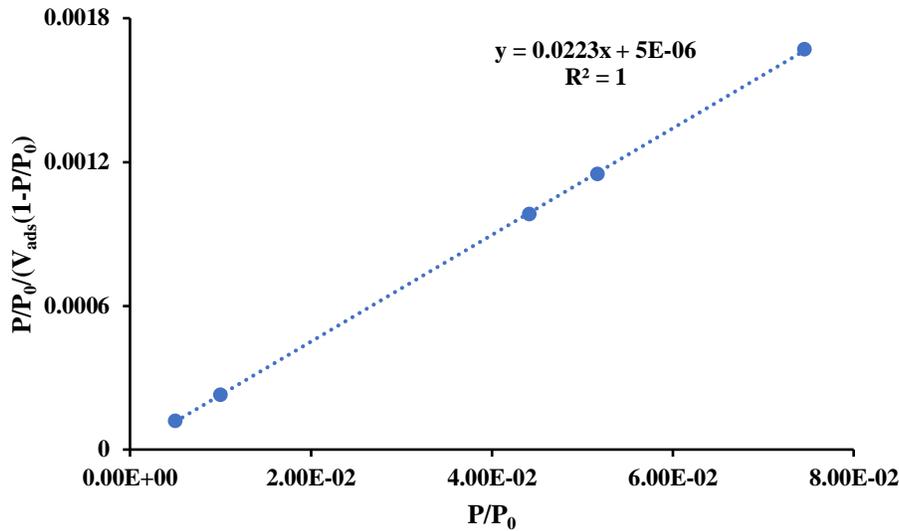


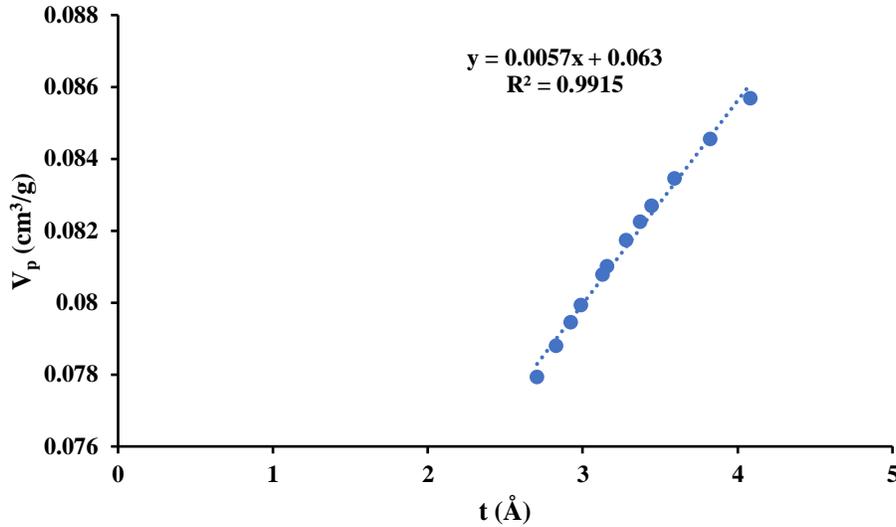
Figure III.13 . Forme linéaire de model de BET.

### 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 Å) 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 :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}} \text{ (Å)} \quad \text{Équation 5.}$$

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 III.15).



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

### 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).

$$\ln(V_p) = \ln(V_{D-R}) - D(\ln \frac{P_0}{P})^2 \quad \text{Équation 6.}$$

Où

$V_p$ : Volume poreux correspondant à  $P/P_0$  donné ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) donné par l'équation suivante :

$$V_p = \frac{V_{ads}M}{V_M\rho} \quad \text{Équation 7.}$$

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

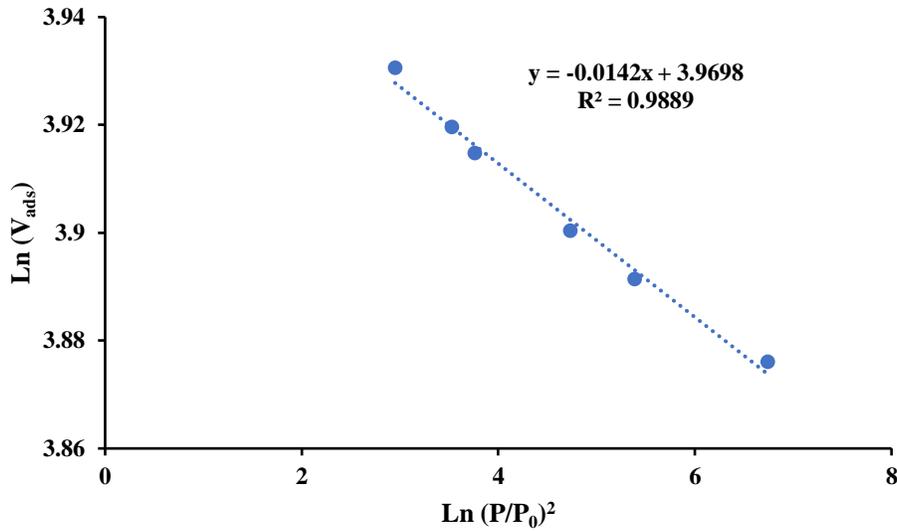
$M$  : Masse molaire de l'azote (28,0134 g/mol) ;

$V_M$  : Volume molaire de l'adsorbant dans les CNPT (22414  $\text{cm}^3/\text{mol}$ )

$\rho$  : Masse volumique de l'azote (0,808  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) ;

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

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



**Figure III.15 .** Transformée linéaires de Dubinin-Raduskevich.

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

#### 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.

$$\text{Ln} \frac{P_0}{P} = \frac{2 \gamma \cos\theta V_M^L}{r_K RT} \quad \text{Équation 8.}$$

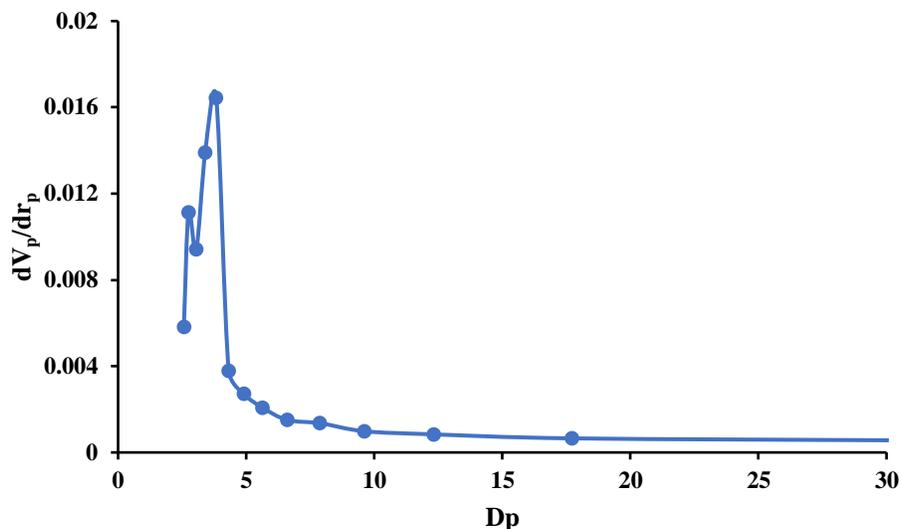
Avec :  $r_K$  : rayon de courbure du ménisque ;

$\gamma$  : tension superficielle de l'adsorbat ;

$\theta$  : angle de contact ;

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

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



**Figure III.16 .** Estimation de la taille moyenne des pores par la méthode BJH.

#### e. Résultats d'analyse de la texture du biochar NP900

Les résultats d'analyse de texture du biochar NP900 sont donnés dans le tableau III.2. Le bio-charbon possède une surface pas très élevée ( $195 \text{ m}^2/\text{g}$ ), ce qui est due à sa faible microporosité ( $0.063$  et  $0.081 \text{ m}^2/\text{g}$  estimés par la méthode t-plot et D-R respectivement). D'autre part, ce matériau possède une fraction mésoporeuse non négligeable ( $0.078$  et  $0.060 \text{ m}^2/\text{g}$  estimés par la méthode t-plot et D-R respectivement) de petits mésopores de taille moyenne de  $3.83 \text{ nm}$ . Par ailleurs, les valeurs des volumes microporeux donné par les deux méthodes (t-plot et D-R) montrent que le NP900 est essentiellement constitué de micropores de taille inférieure à  $7 \text{ \AA}$  (ultra-micropores données par la méthode t-plot), alors que  $20 \%$  de ces micropores possèdent un diamètre moyen compris entre  $7$  et  $20 \text{ \AA}$ .

**Tableau III.3 .** Propriétés texturales du biochar NP900.

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{ex}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mic}}(\text{t-plot})$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{més}}(\text{t-plot})$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mic}}(\text{D-R})$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{més}}(\text{D-R})$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
NP900	195	57	0.141	0.063	0.078	0.081	0.060	3.83

$S_{\text{BET}}$  : surface spécifique déterminée par l'équation BET.  $S_{\text{ex}}$  : Surface externe déterminée par la méthode t-plot.  $V_p$  : volume poreux total estimé à partir du volume adsorbée 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.  $V_{\text{més}}(\text{t-plot})$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) : 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.

### Conclusion

Dans ce chapitre, on a préparé le biochar à différentes températures (NP500, NP650, NP800, NP900) et on a caractérisé le biochar par différentes méthodes :

- On a déterminé le rendement de la pyrolyse pour chaque biochar NP500(R=23.85%) NP650(R=22.93%) NP800(R=21.04%) et NP900 (R=20%).
- Le PZC (pH de point zéro charge)  $\text{pH}_{\text{NP500}}=6.7$   $\text{pH}_{\text{NP650}}=6.8$   $\text{pH}_{\text{NP800}}=6.5$   $\text{pH}_{\text{NP900}}=7$ .
- Le FTIR montre qu'il y a un groupement OH et C=O indique la présence de groupes carboxyles à la surface du biochar et des vibrations d'élongation des structures poly aromatiques. Ces résultats indiquent la nature graphitique de notre Biochar.
- Les résultats d'analyse d'adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  montrent de bonnes caractéristiques texturales de NP900.

# Chapitre IV

---

## Adsorption des polluants

Dans ce dernier chapitre, on s'est intéressé à l'élimination du 4-nitrophénol dans des solutions aqueuses, en utilisant le biochar préparé sous différentes températures de pyrolyse.

Ce chapitre est consacré aux résultats de l'étude de l'efficacité des Biochar préparés pour épurer des solutions aqueuses contenant de polluants 4-NP.

Dans un premier temps, On présentera les résultats et l'étude de l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption de notre polluant tel que le temps de contact (cinétique d'adsorption) et la concentration de la molécule adsorbée (isotherme d'adsorption).

#### IV.1 Principe de la Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de détermine la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon l C$$

Équation .1.

Avec  $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$  est l'absorbance ;

$I_0$  : intensité du faisceau incident ;

$I$  : intensité du faisceau émergent ;

$C$  : concentration de la solution à analyser ;

$\epsilon$  : coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde) ;

$l$  : épaisseur de la cuve. On appelle absorbance ou densité optique.



Figure IV.1 . Spectrophotométrie UV-Visible.

## IV.2. Courbe d'étalonnage

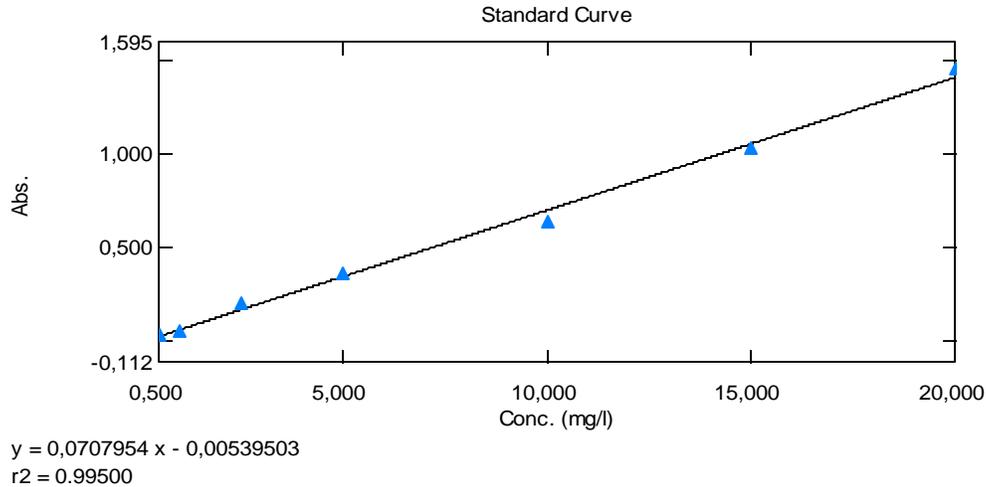
### IV.2.1. Préparation de solution mère de 4-NP

- On pèse une quantité de 20 mg de 4-NP poudre.
- On verse la quantité dans une fiole jauge de 1l à l'aide d'un entonnoir (éviter la perte de la masse).
- On ajoute un peu avec l'eau distillé, et on agite bien jusqu'à la dissolution complète de la solution.
- On remplit la fiole avec l'eau distillé jusqu' au trait de jauge.

### IV.2.2 Préparation des solutions filles

- La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée aux concentrations (2.5, 5, 7.5, 10, 15 ; 20 et 25 mg/l).
- On verse les volumes correspondants à ces concentrations dans une fiole jaugée de 25ml.
- On complète avec de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge.

On passe les solutions filles dans l'UV. Visible et on lit les absorbances pour chaque solution. On obtient une droite d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration.



**Figure IV.2 .** Courbe d'étalonnage de 4NP ( $R^2 = 0.99$ ).  $\lambda_{\text{max}} = 400\text{nm}$

La loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :  $A = \epsilon l C$  est vérifiée.

### IV.3. Cinétique d'adsorption

Pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de l'adsorption de 4NP sur les biochar nous mettons 200ml de polluant 4NP avec une quantité de 200mg de Biochar pour les 04 différentes températures (NP500, NP650, NP800, NP900). Le bécher est disposé sur agitation à température ambiante. Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. On mesure l'absorbance de la solution pour des différents temps (5 min à 6 heures) à l'aide d'un spectromètre UV-visible.

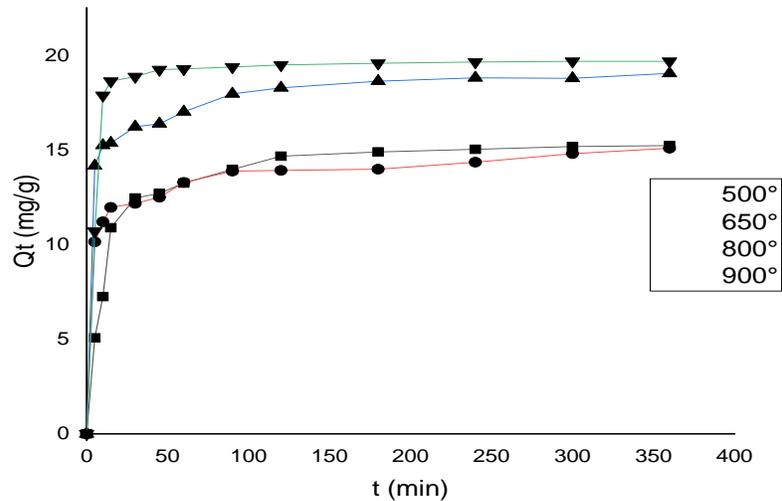
Les résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe  $R = f(t)$ . Le pourcentage de la quantité de colorant adsorbée est calculé comme suit :

$$R (\%) = (C_0 - C_r) * 100 / C_0 \quad \text{Équation .2.}$$

$$Q_t = \frac{(c_0 - c_t) V (mL)}{m_{mg}} \quad (\text{mg/g}) \quad \text{Équation .3.}$$

$C_0$  : concentration initiale de 4NP (mg/l).

$C_r$  : concentration finale ou restante de 4NP (mg/l).



**Figure IV.3 .** Cinétique d'adsorption 4NP sur le Biochar (NP500, NP650, NP800 et NP900) pour même concentration initial de 4NP ( $m=200\text{mg}$ ,  $V=200\text{mL}$ ,  $C=20\text{mg/L}$ ).

Les résultats obtenus (Figure IV.3) montrent qu'il y a une forte augmentation de l'adsorption du polluant par l'adsorbant.

Les résultats montrent que l'adsorption est rapide au début du processus d'adsorption et devient de plus en plus lente au cours du temps de contact puis se stabilise à l'approche de l'équilibre. Les courbes de la cinétique sont classées en deux zones :

La première zone : à une demi-heure de temps de contact on a environ (62.35 % pour NP500 et 60.85% pour NP650 et 81.1% pour NP800, 94.35% pour NP900) l'adsorption de 4NP est rapide en solution, dû à la présence des sites libre à la surface d'adsorbant.

Après une heure du temps le processus d'adsorption devient en plus lent au cours du temps d'agitation.

La deuxième zone : Au bout de 240 minutes on remarque que la cinétique d'adsorption devient très lente à cause de la saturation de la surface de l'adsorbant (formation de monocouche). Les quantités adsorbées obtenues sont proches respectivement de 19.64 mg (98.2 %) le cas du NP900, 19.04 mg (95.2%) le cas de NP800, 15.09mg (75.45%) le cas du NP650 et 15.23mg (76.15%) dans le cas du NP500.

Cela montre bien que les fonctions de surface et les propriétés texturales jouent un rôle important dans les phénomènes d'adsorption. Le NP900 donne la meilleure quantité adsorbée dans les mêmes conditions expérimentales.

### IV.3.1. Modélisation de la cinétique de l'adsorption du 4-NP sur les biochar.

Le but de cette partie est de modéliser la cinétiques d'adsorption d'un polluant organique 4-NP sur des biochar synthétisé des noix de pêche. Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes de vitesse de l'adsorption des solutés sur les solides, deux modèles cinétiques d'adsorption ont été utilisés, le modèle de Lagergren et le modèle de Blanchard.

#### IV.3.1.1. Modèle du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine de l'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants. La validité de l'équation de Lagergren est testée en traçant :

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad \text{Équation 4.}$$

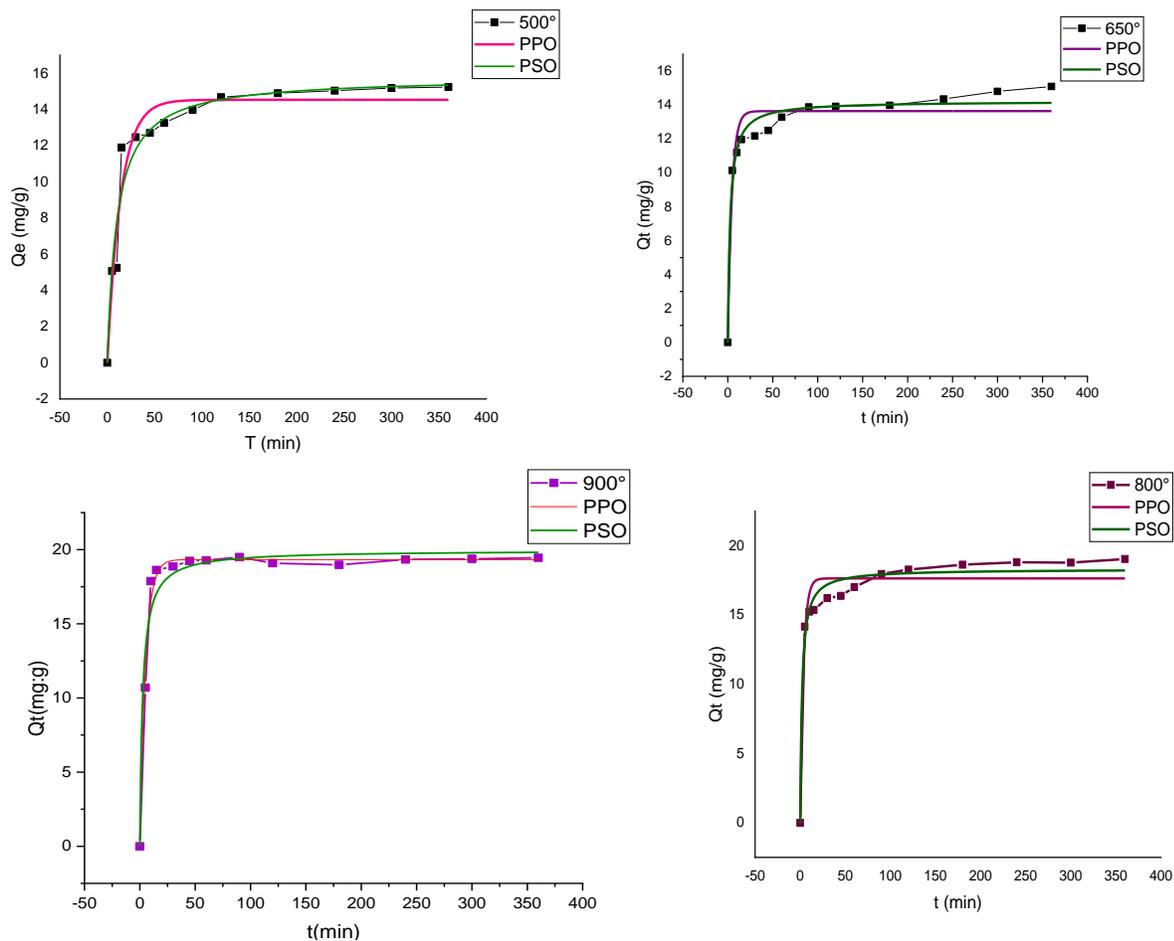
#### IV.3.1.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre (Modèle de blanchard)

L'expression du mécanisme du pseudo-second ordre est également très souvent utilisée :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Équation .5.}$$

On peut calculer  $k_2$  : la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). En traçant :

$$Q_t = \frac{K_2 \cdot (q_e)^2 t}{K_2 \cdot (q_e) t + 1} \quad \text{Équation .6.}$$



**Figure IV.4 .** Modélisation cinétique d'adsorption du 4NP sur le biochar (NP500 ; NP659 ; NP800 ; NP900).

**Tableau IV.1** . Modélisation d'adsorption par 1 et 2 ordres.

	Q éq (exp)	Ordre 1			Ordre 2		
		R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub>	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub>	K <sub>2</sub>
NP500	15.23	0.975	14.46	0.078	0.989	15.64	0.006
NP650	15.09	0.939	13.63	0.21	0.978	14.22	0.027
NP800	19.04	0.944	17.64	0.27	0.979	18.31	0.028
NP900	19.64	0.989	19.333	0.19166	0.962	19,96	0,0194

A partir du tableau IV.2 : Les résultats obtenus montrent que pour NP 900 préféré légèrement le modèle de premier ordre par rapport au deuxième ordre. Ces deux modèles présentent un facteur de corrélation R<sup>2</sup> très élevé proche de 1. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [97].

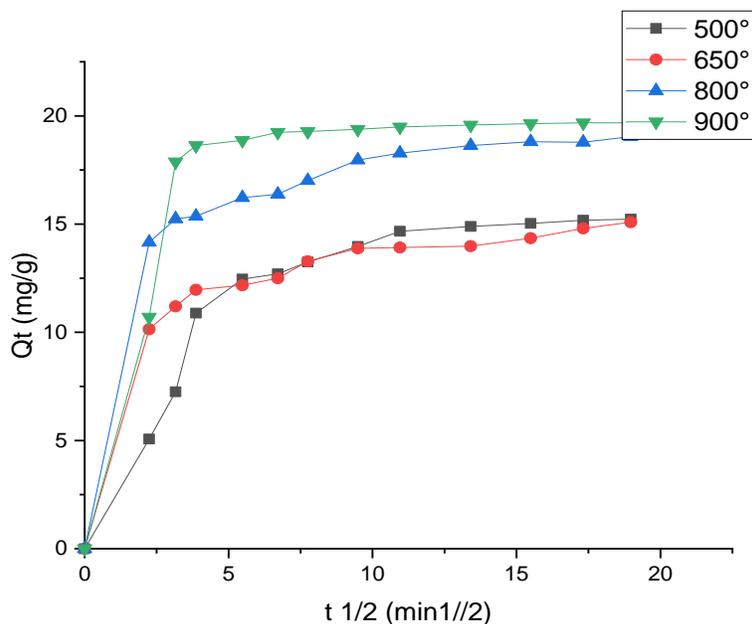
Pour les autres biochar (NP500, NP650, NP800), le modèle pseudo second ordre et celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des Biochar étudiés par rapport au modèle du premier ordre. Ce modèle présentant un facteur de corrélation R<sup>2</sup> très élevé donc on peut dire que la cinétique d'adsorption est de second ordre.

Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par les deux modèles sont plus proches à des quantités adsorbées expérimentalement.

### IV.3.1.3. Modèle de la cinétique de diffusion intra particulaire

La rétention d'un adsorbant  $q_t$  varie linéairement avec  $t^{1/2}$  selon l'équation :

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C_i \quad \text{Équation .6.}$$



**Figure IV.5 .** Courbes de modèle cinétique de diffusion intra particulaire pour l'adsorption du 4NP sur la surface d'adsorbant (NP500, NP650, NP800, NP900).

Les courbes présentent que la diffusion de particule de 4NP vers la surface de Biochar s'effectue en différentes étapes pour les quatre biochar (NP500, NP650, NP800, NP900) :

- La 1<sup>ère</sup> étape très courte correspond à une limitation de l'adsorption par la diffusion externe.
- Une 2<sup>ème</sup> étape correspondant à l'adsorption progressive de soluté dans les pores.
- La 3<sup>ème</sup> étape obtention d'un état d'équilibre (ralentissant le phénomène de diffusion).

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 . Modèle cinétique la diffusion intra particulaire

		Diffusion intra particulaire								
		La 1 <sup>er</sup> partie			La 2 <sup>ème</sup> partie			La 3 <sup>ème</sup> partie		
	Q <sub>éq</sub> (exp)	R <sup>2</sup>	K <sub>int</sub> (mg/ g.min <sup>1/2</sup> )	C <sub>i</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>int</sub>	C <sub>i</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>int</sub>	C <sub>i</sub>
<b>NP500</b>	15.23	0.84	2.63	-0.581	0.98	0.39	10.26	0.98	0.07	13.91
<b>NP650</b>	15.09	1	5.87	1.25E <sup>-</sup> 15	0.73	0.41	9.94	0.68	0.18	11.44
<b>NP800</b>	19.04	1	6.32	1.26E <sup>-</sup> 15	0.98	0.65	11.91	0.82	0.06	17.76
<b>NP900</b>	19.68	0.98	5.49	-0.362	0.85	0.23	17.52	0.83	0.08	17.98

Le tracé de  $Q_t$  en fonction de  $t_{1/2}$  pour la diffusion intraparticulaire pour le 4NP sont représentés dans la figure IV.5. Les courbes présentent des multi-linéarités insinuant l'existence de plusieurs étapes, indiquant que la diffusion de 4NP sur la surface des différents biochars s'effectue en différentes étapes (tableau IV.2).

D'après le tableau : les 4 Biochars subissent une 1<sup>ère</sup> étape très courte correspondant à une limitation de l'adsorption par la diffusion externe ; cette étape correspond à l'adsorption progressive du soluté, le phénomène étant alors limité par la diffusion intraparticulaire ; et ce que l'on a remarqué dans le tableau IV.2 que  $K_{int}$  pour les 4 Biochars dans un premier temps et donne des valeurs remarquables de l'existence des sites d'adsorption vides ; au fur et à mesure la constante de la diffusion intraparticulaire diminue dans la 2<sup>ème</sup> et la 3<sup>ème</sup> étapes progressivement. Cette diminution de  $K_{int}$  est due à l'obtention d'un état d'équilibre : la concentration en soluté dans la solution devient très faible, ralentissant le phénomène de diffusion. Pour le facteur de corrélation pour les différentes étapes de la multi-linéarité des 4 Biochars est proche de 1. Ce modèle présente un

facteur de corrélation  $R^2$  très élevé donc on peut dire que le modèle d'adsorption de la diffusion intraparticulaire est vérifiée.

La valeur de  $C_i$  pour les 4 adsorbant sont comparable ce qui suggéré que la diffusion externe s'effectue probablement de façon semblable sur la surface.

Selon ces valeurs on peut conclut que la porosité de la surface d'un solide peut augmenter par l'augmentation de la température de pyrolyse (NP900).

#### IV.4. L'isotherme d'adsorption

Une méthode relativement simple pour mettre en évidence le pouvoir adsorbant d'un matériau vis-à-vis d'une substance consiste à établir l'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire à obtenir la quantité adsorbée en fonction de la concentration (ou de la pression partielle) du polluant dans le fluide à traiter. La capacité d'adsorption est fonction, non seulement de la concentration mais également de la nature du polluant [98].

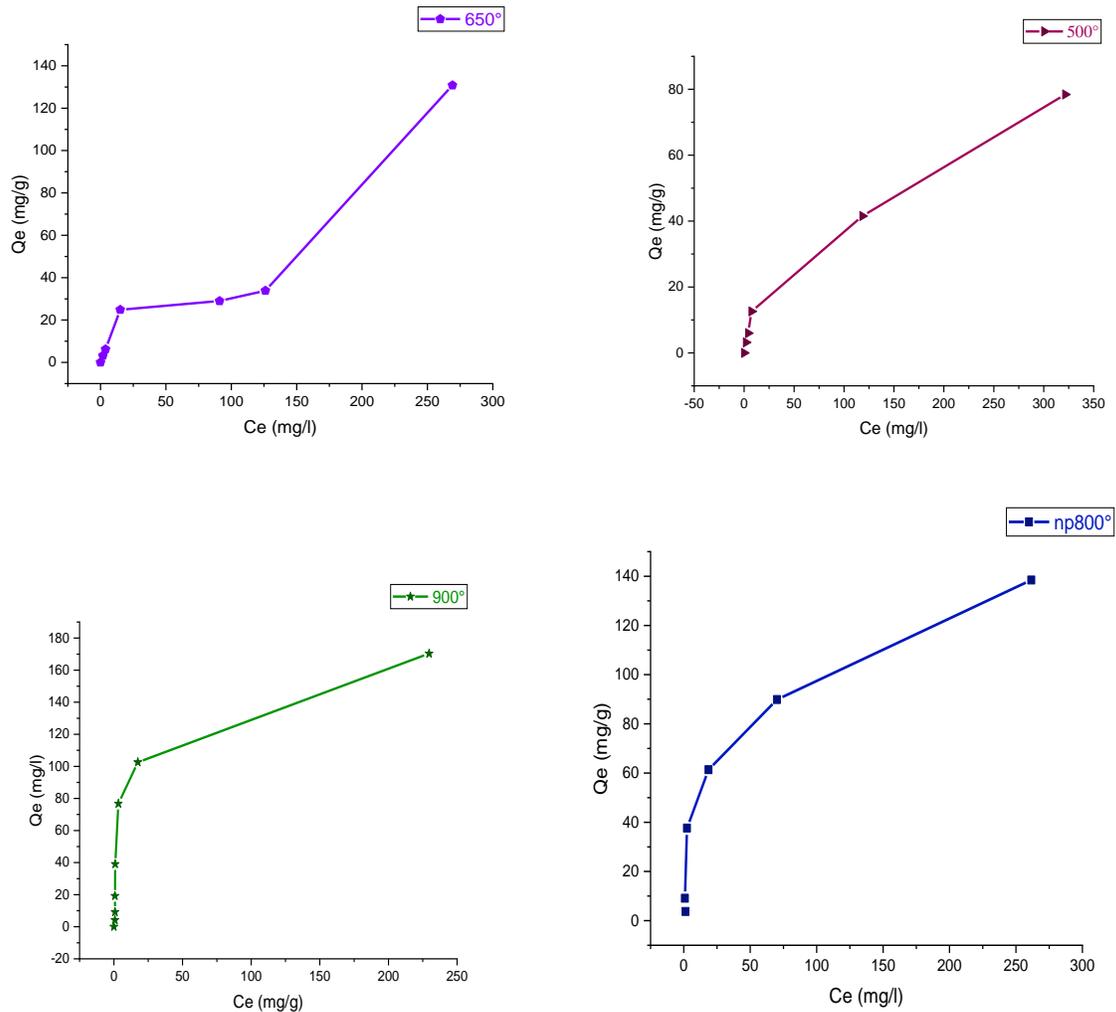
Au début on à préparer une solution de 4NP 1g/l, pour l'isotherme d'adsorption on a préparé dans des fioles de 250ml une série de 4NP à diffèrent concentration (5, 10, 20, 40, 80, 120, 160, 200, 400) mg. Après on introduit dans des flacons un volume de 50 ml de ces solutions, avec une quantité de 50mg de biochar à des températures diffèrent (500°C ; 650°C ; 800°C ; 900°C). On a mis les flacons dans un secoueur pendant 24h à une vitesse de 150 tr/min qui permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution après on filtre les solutions et on fait l'analyse par spectroscopie d'adsorption UV-Visible.



**Figure IV.6 .** Secoueur utilisé dans cette étape.

Les résultats sont obtenus par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$ .

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \quad \text{Équation .7.}$$



**Figure IV.7 .** Isothermes de l'adsorption du 4NP sur le BIOCHAR  $m=50\text{mg}$ ,  $V=50\text{ml}$ ,  $V_{it}=150\text{tr/min}$ ,  $5\text{mg} \leq (\text{NP}) \leq 400\text{mg}$ .

Selon la classification de Giles et al [99] les courbes obtenus montrent que les isotherme d'adsorption des colorants sur notre biochar sont : de type L avec NP500, de type S avec NP650 et de type L et H avec NP800 et de type H avec NP900. Ces résultats montrent que les biochars préparés à différentes températures ont des affinités différentes vis-à-vis du 4NP, traduisant des différences dans les propriétés de surfaces de chaque charbon. L'isotherme de type S dans le cas du NP650 indique que les interactions entre le 4NP est la surface du charbon sont plus faibles que celle entre les molécules d'adsorbat. Par ailleurs, dans le cas des autres adsorbants, on constate que l'affinité adsorbant-adsorbat augmente la température de pyrolyse (sauf dans le cas du NP650).

On peut noter aussi le fait que dans le domaine de concentration étudiée, les quatre biochar ne montrent pas de limite d'adsorption (pas de formation d'un palier).

#### IV.4.1 Modélisation de l'isotherme d'adsorption (Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich)

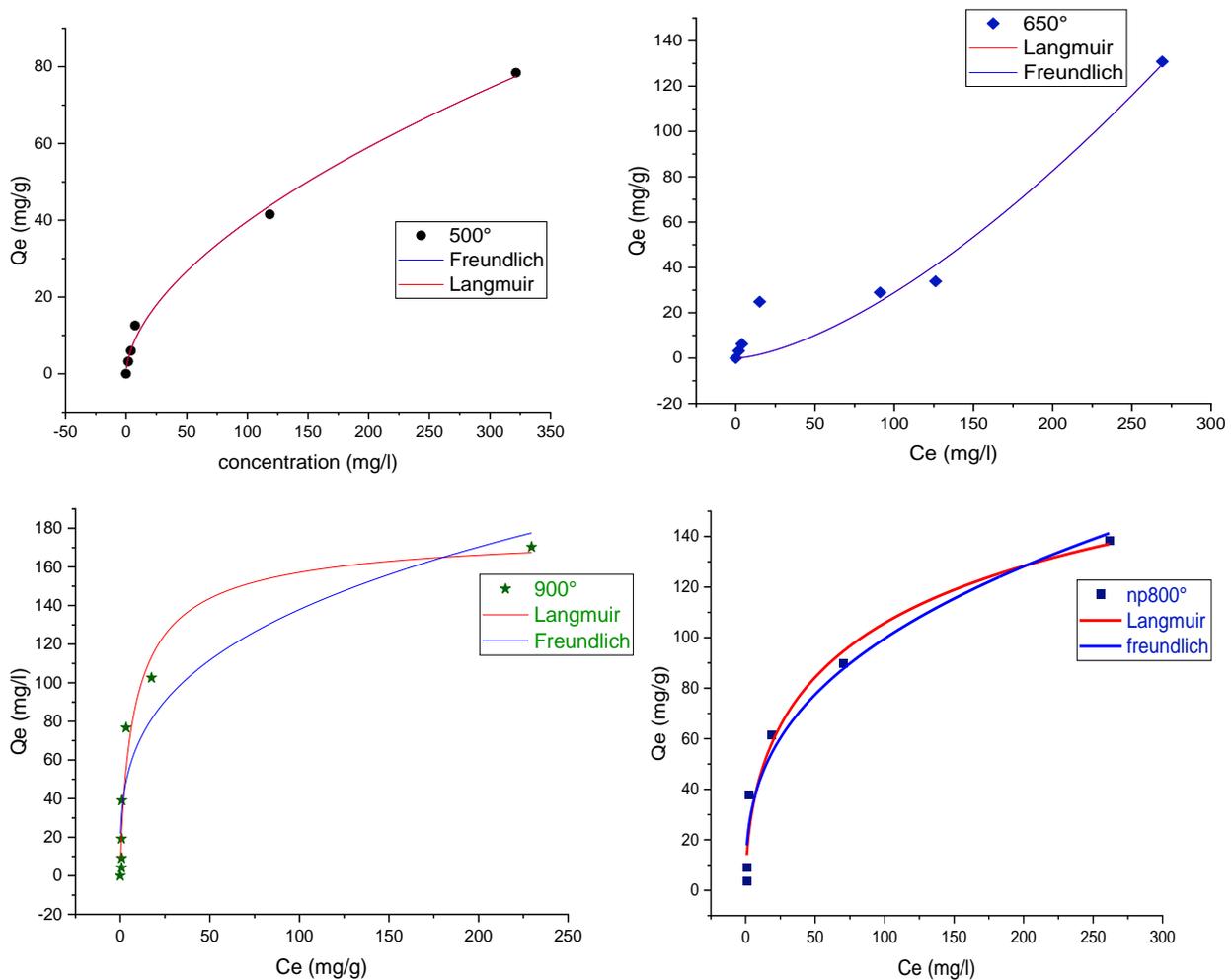
##### IV.4.1.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [100] :  $Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$  Équation .8.

##### IV.4.1.2. Modèle de Freundlich

Elle repose sur l'équation empirique, utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface de l'adsorbat. Elle se présente sous la forme :

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}}. \quad \text{Équation .9.}$$



**Figure IV.8 .** Modélisation Isothermes de l'adsorption du 4NP sur NP500, NP650, NP800 et NP900  $C=50\text{mg/L}$ ,  $V=50\text{ml}$ ,  $V_{it}=150\text{tr/min}$ ,  $5\text{mg/L} \leq m(\text{NP}) \leq 400\text{mg/L}$ .

#### IV.4.1.3. Modèle de Dubinin-Radushkevich

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques par les charbons actifs. Ce modèle cité par KENNEDY et al, 2007 ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores.

D'où : L'équation de D-R est l'une des équations les plus simples et utiles pour la description de l'équilibre et les capacités d'adsorption des vapeurs des composés organiques sur des charbons

actifs commerciaux. Ce modèle est basé sur la théorie du potentiel d'adsorption de Polanyi. Dubinin suppose que l'adsorption dans les micropores se produit par le remplissage de leur volume non pas couche par couche [102]. Pour l'adsorption en solution aqueuse, ce modèle est utilisé pour déterminer le type d'adsorption (physique ou chimique) [103] :

$$q_{ads} = q_{max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad \text{Équation.10}$$

$$\varepsilon = RT \ln(C_s/C_e) \quad \text{Équation.11}$$

$q_{max}$  : capacité maximale d'adsorption correspondant à la saturation des micropores par une monocouche (mg/g) ;

$\beta$  : constante reliée à l'énergie d'adsorption ( $\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$ ) ;

R : constante des gaz parfaits  $8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol K}$  ;

T : température (K) ;

$\varepsilon$  : potentiel de Polanyi ou potentiel d'adsorption (kJ/mol) ;

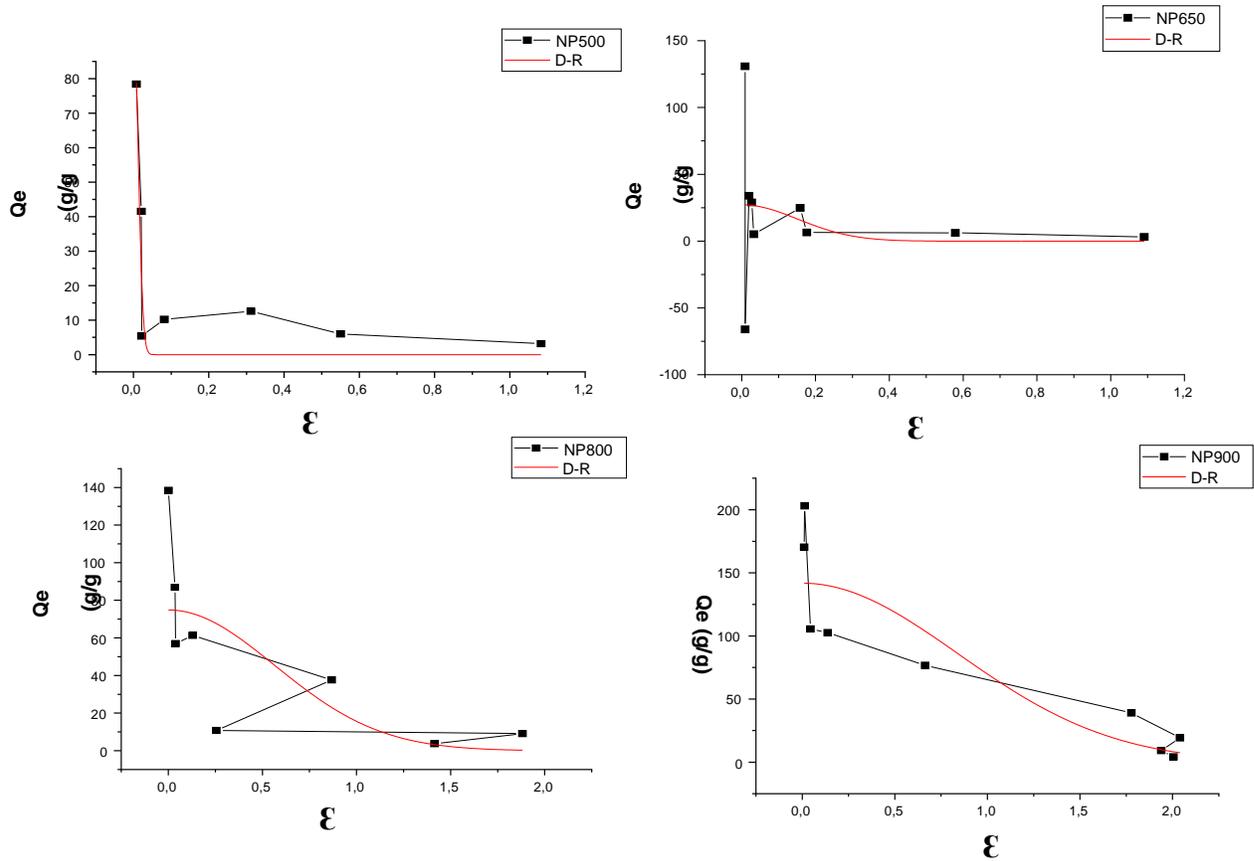
$C_s$  : solubilité du soluté exprimée en (mg/L) ;

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre.

La linéarisation de cette équation (équation 10) permet de déterminer les paramètres  $q_{max}$  et  $\beta$ . Le paramètre  $q_{max}$  représente la quantité nécessaire pour le remplissage des micropores de l'adsorbant. Le potentiel d'adsorption  $\varepsilon$  varie en fonction de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat [104].  $\varepsilon$  est considéré comme étant le travail nécessaire pour ramener une mole de molécules de l'infini (de la solution) vers la surface du solide [105]. La constante  $\beta$  permet de déterminer l'énergie libre d'adsorption  $E$  (kJ/mol), sa valeur nous donne une information sur le type d'adsorption. Si  $E < 8 \text{ kJ/mol}$  cela veut dire que l'adsorption est physique, si elle est comprise entre 8 et 16 kJ/mol l'adsorption se fait par échange ionique et si  $E$  est supérieure à 16 KJ/mol l'adsorption est chimique [103].

$$\ln q_{ads} = \ln q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad \text{Équation 12}$$

$$E = (2\beta)^{-1/2} \quad \text{Équation 13}$$



**Figure IV.9 .** Modélisation Isothermes de l’adsorption du 4NP sur NP500, NP650, NP800 et NP900 C=50mg/L, V=50ml, Vit=150tr/min, 5mg/L  $\leq$  m (NP)  $\leq$ 400mg/L.

Les résultats des isothermes de Langmuir et Freundlich dubinin-radushkevich et sont donnée dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3 .** Modélisation d’adsorption par les modèles de Langmuir et Freundlich.

	Q max(exp)	Langmuir			Freundlich			Dubinin-radushkevich D-R			
		R <sup>2</sup>	Q <sub>max</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	Q <sub>D-R</sub>	K <sub>D-R</sub>	E
NP500	78.42	0.99	27878.8	3.34*10 <sup>-7</sup>	0.99	2.84	1.74	0.81	94.84	3140.6 2	0.01
NP650	130.8	0.94	79682.82	-0.13	0.94	0.027	0.66	0.03	27.24	21.80	0.15
NP800	138.4	0.97	244.67	0.06	0.96	18.74	2.76	0.45	74.86	1.57	0.57
NP900	170.3	0.94	179.8	0.17	0.87	34.0	3.28	0.78	141.84	0.71	0.84

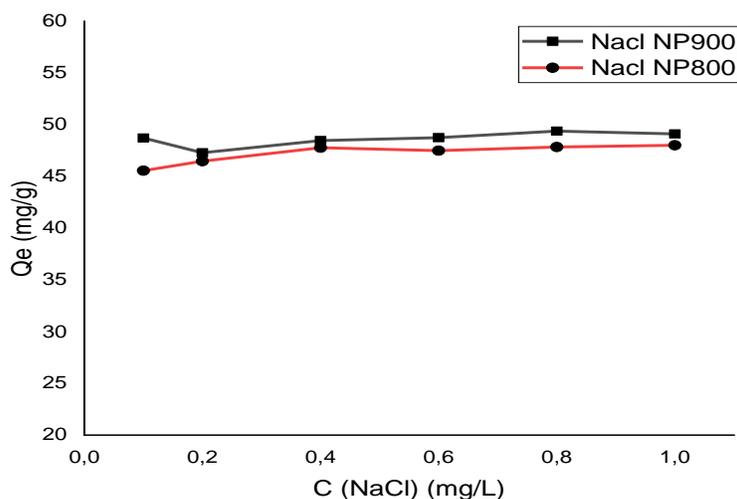
La simulation des données expérimentales par les isothermes étudiées a montré l'applicabilité des modèles de Langmuir et de Freundlich et Dubinin-Radushkevich (D-R).

- Le modèle de Langmuir : D'après les résultats du tableau on remarque que le modèle de Langmuir s'adapte très bien avec les biochar et le 4NP et que les valeurs du paramètre de corrélation sont proche de 1 ( $R^2 = 0.99$  avec le NP500,  $R^2 = 0.94$  avec NP650,  $R^2 = 0.97$  avec NP800,  $R^2 = 0.94$  avec NP900) ; Cela implique qu'on a une distribution de sites homogènes et localisés des sites adsorptions.
  
- Le modèle de Freundlich : D'après les résultats du tableau IV.3, on remarque que le modèle de Freundlich s'adapte très bien avec NP500, NP650, NP800 et NP900 et que la valeur du paramètre de corrélation est proche de 1 ( $R^2 = 0.99$  pour NP500  $R^2 = 0.94$  pour NP650  $R^2 = 0.96$  pour NP800  $R^2 = 0.87$ ).  
En appliquant le modèle de Freundlich, ( $n = 1.74$  pour le NP500,  $n = 2.75$  pour le NP800 et  $n = 3.288$  pour le NP900) en remarquant que  $n$  est supérieur à 1 donc c'est le type L et pour le NP 650  $n = 0.659$   $n$  est inférieur à 1 c'est le type S.
  
- Le modèle de Dubinin-Radushkevich L'énergie libre moyenne a été évaluée à :  $E = 0.01$  kJ/mol,  $E = 0.15$  kJ/mol,  $E = 0,84$  kJ/mol et  $0,57$  kJ/mol pour NP500, NP650, NP900 et NP800 respectivement.  $E$  est un paramètre utilisé pour prédire le type d'adsorption. La valeur de l'énergie libre moyenne est inférieure à 8 KJ/ mol donc c'est une indication de physisorption [101].

#### IV.5. Effet de charge

Nous avons aussi étudié l'effet de la force ionique sur l'équilibre d'adsorption des biochar (NP800 et NP900), puisque dans la pratique les effluents sont toujours chargés en électrolytes. Pour cela nous avons utilisé des solutions de 4NP qui contiennent différentes concentrations de NaCl (1M ;0.8M ;0.6M ; 0.4M ;0.2M ;0.1M).

On met les flacons dans le secoueur 150tr/min pendant 2h qui permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution après on filtre les solutions et on fait l'analyse par spectroscopie d'adsorption UV-Visible.



**Figure IV.10 .** Effet de la Force ionique sur l'équilibre d'adsorption de biochar (NP800, NP900) Agitation 150tr/min, dose de l'adsorbant 1g/l,  $C_0=50\text{mg}$ , durée de l'éprouve est de 2h.

Nous avons constaté que la force ionique n'affecte pas énormément l'équilibre d'adsorption. En effet, la quantité adsorbée augmente légèrement avec l'augmentation de la force ionique, ce qui s'explique par la diminution de la solubilité de 4NP.

#### IV.6. Etude qualitative de l'adsorption du 4nitro-phenol sur le biochar

Le spectrophotomètre infrarouge fonctionne dans l'intervalle de la longueur d'onde (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) est la plus utilisée car la plupart des fréquences caractéristique des groupements fonctionnels y sont situées. Elle présente un intérêt considérable pour l'étude qualitative de la structure de biochar. Le spectre d'analyse par infrarouges de biochar préparé est représenté sur la figure suivante :

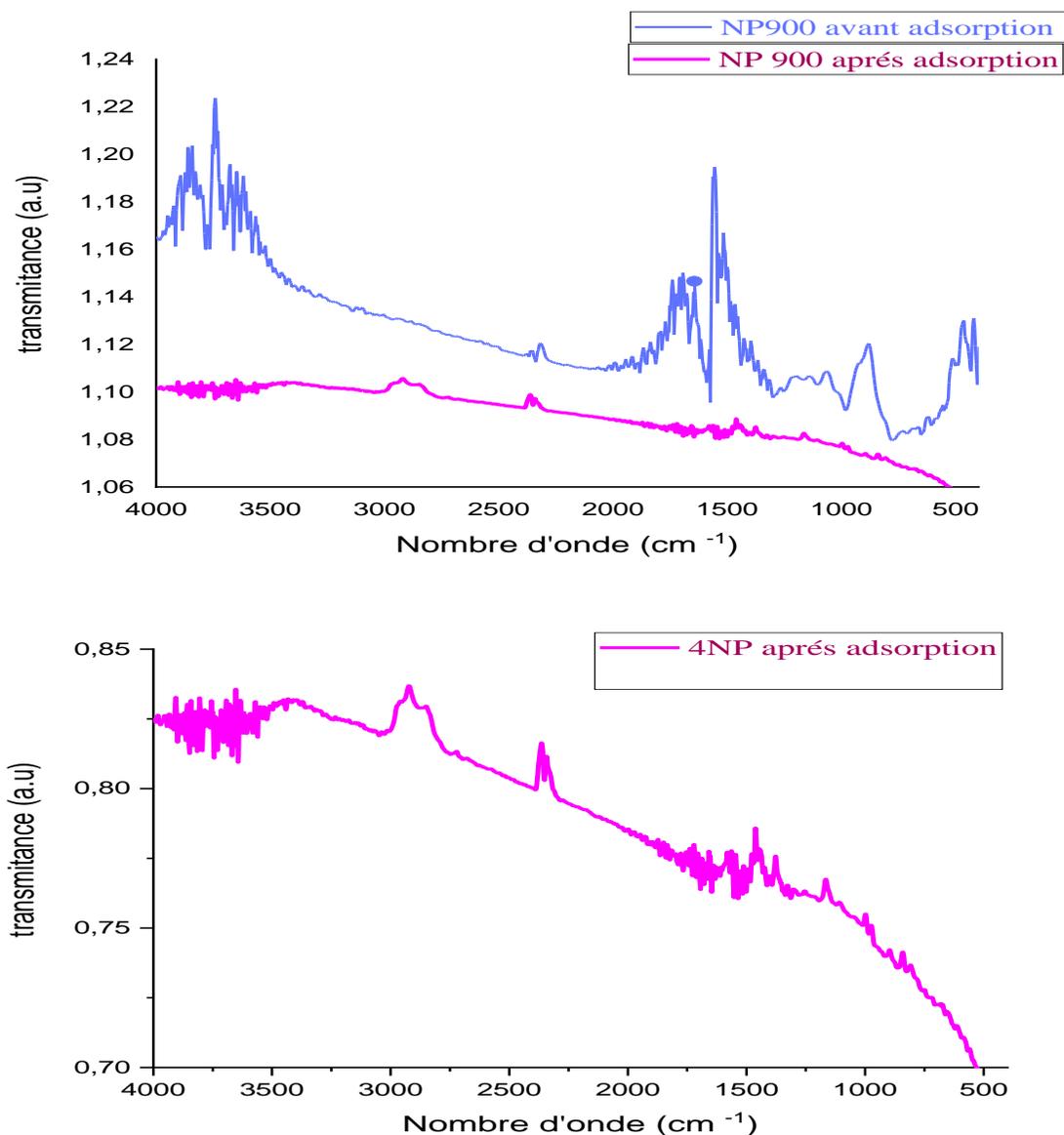


Figure IV.11 . Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) de biochar.

Le spectre FTIR du biochar préparé est représenté sur la (figure IV.11). Ce spectre a montré un pic large situé à  $3428\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est attribué aux vibrations d'étirement (O-H). Le pic observé à  $2358\text{ cm}^{-1}$  peut indiquer la triple liaison carbone-carbone et la bande située à  $1706\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée à la double liaison carbone-oxygène (C = O). De plus, le pic à  $1552\text{ cm}^{-1}$  est attribué au mode de vibration des doubles liaisons C=C, et le pic observé à  $1384\text{ cm}^{-1}$  est représenté la vibration des liaisons (-NH<sub>2</sub>). Aussi des vibrations à  $1156\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de groupes (C-O).

FTIR Montre différentes bandes d'absorption et les fonctions organiques, où nous notons que l'élément carbone dans notre biochar est très important, ce qui confirme l'effet du processus de carbonisation dans l'étape de synthèse du biochar. D'autre part, l'adsorption du 4-NP sur la surface du biochar est confirmée par FTIR, indiquée par la présence de nouvelle bande après adsorption de 4-NP.

### Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié la cinétique et l'isotherme d'adsorption de polluant organique (4nitrophenol) sur les biochar ; l'analyse a été effectuée avec spectrophotomètre UV visible ; les paramètres étudiés sont : le temps de contact (cinétique d'adsorption) et la concentration de la molécule adsorbée (l'isotherme d'adsorption).

Les taux d'éliminations du polluant à l'équilibre sont de 76.15% ; 75.45% ; 95.2% et 98.2% pour NP500 ; NP650 ; NP800 et NP900 respectivement ; alors le NP900 donne la meilleure quantité adsorbée dans les mêmes conditions expérimentales.

L'étude de cinétique d'adsorption montre que : NP900 préfère le pseudo premier ordre par rapport NP500 ; NP650 ; NP800 préfère le modelé pseudo second ordre.

# Conclusion Générale

---

## Conclusion Générale

---

Cette étude s'est inscrite dans le cadre globale de la recherche dans le domaine de traitement des eaux. En particulier l'optimisation du procédé d'adsorption pour l'élimination des contaminants indésirables à partir des eaux naturelle sou des eaux de rejets.

Ce travail décrit la préparation des Biochar à partir des noyaux de pêche par pyrolyse (500°C ; 650°C ; 800°C ; 900°C). Le rendement obtenu pour chaque température est de 23.85% ; 22.93% ; 21.04% et 20% respectivement.

On a déterminé les points de charge nulle PZC ; les résultats de PZC sont 6.7 ; 6.8 ; 6.5 et 7 pour le NP500 ; NP650 ; NP800 et le NP900 respectivement.

La caractérisation des biochar (NP900) par la spectroscopie infrarouge IR et physisorption de N<sub>2</sub> montre qu'il y a des groupements OH et C=O qui indique la présence de groupes carboxyles à la surface du NP900. L'équation de BET permet de déterminer la surface spécifique de NP900 qui est de 195m<sup>2</sup>/g, aussi le diamètre de pores qui est de 3.83 nm et d'après le modèle de t-plot et D-R notre matériaux possède des faible site ultra micropores et aussi la présence des mésopors.

L'étude cinétique a montré que l'adsorption est rapide au début de processus d'adsorption qui est 62.35% ;60.85% ;81.1% et 94.35% pour NP500, NP650, NP800, N900 respectivement a une demi-heure après 1heure devient plus lent à cause de la saturation de la surface de l'adsorbant qui est 76.15 % ; 75.45 % ; 95.2 % et 98.2 % pour NP500, NP650, NP800, NP900 respectivement ; on à conclut que NP500 ; NP650 ; NP800 préfère le modèle pseudo second ordre par rapport NP900 qui préfère le modèle pseudo premier ordre ; pour le modèle de la diffusion intraparticulaire qui montre pour les 4 différent adsorbant que le facteur de corrélation est toujours proche de 1, le constant de la diffusion intra particulaire en remarque qu'aux début de phénomène  $K_{int}$  donne des valeurs remarquables due a la présence des sites libre à la surface d'adsorbant, la diminution de  $K_{int}$  due à l'obtention d'un état d'équilibre.

L'isotherme de l'adsorption est de type L pour NP500, de type L/H pour NP800, type H pour NP900 et de type S pour NP650 ; aussi y a une formation de multicouche dans NP500 et NP650 et monocouche dans NP800 et NP900 cela dit qu'il y a une physisorption.

## Conclusion Générale

---

Selon l'effet de la force ionique, la force électrostatique n'influe pas sur le phénomène d'adsorption pour 4NP sur les 2 Biochar (NP800 et NP900).

A partir des résultats de ce travail on a conclu que le biochar NP900 est un adsorbant qui peut être utilisé dans le domaine de traitement des eaux suite à son très bon rendement d'élimination de polluant 4NP, et que ce travail ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux en les exploitants dans le domaine d'épuration et de traitement des eaux.

Références



Bibliographiques

## Reference

---

- [1] **Hammami S.** Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, 12 Décembre (2008).
- [2] **Didier Gaujous, 1999.** La pollution des milieux aquatiques : aide-mémoire (2ème éd.) revue et augmentée Relié. Paris.
- [3] **Khalfaoui. A,** Etude Expérimentale de L'«élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de doctorat, Université Mentouri De Constantine Faculte Des Sciences De L'ingénieur Département De Chimie Industrielle, (2012).
- [4] **Bechki, M Kh.** Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix. Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah- Ouargla, (2018).
- [5] **N'guessan, J K.** Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2010).
- [6] **Dae Jung, K. Namgoo, K. Wang, G. Seung, K.** Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituent on honeycomb monoliths. Chemical Eng. Journal 137, (2008), 244-250p.
- [7] **Chitour C.** Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013
- [8] **Johannes Lehmann, Stephen Joseph.** Biochar for environmental management: Science, London: 2009, 415 p, ISBN: 978-1-84407-658-1.
- [9] **Schmitzberger K.,(2008).**La prévention des pollution ,la pollution de l'eau ,édition agence de l'eau, rhin-Meuse,p127-130.
- [10] **Ben Mehraz Ahcene, Louelh Djamel.** ' Contribution à l'évaluation de la qualité des effluents industriels au niveau de l'Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager « ENIEM »' , , Promotrice : Mme LARDJANE N d' université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou Faculté des sciences biologiques et des sciences agronomiques, Département de biologie animal et végétal Promotion 2015-2016 ; p 3.
- [11] **Gaujous D.,(1995).**la pollution des milieux aquatiques, aide-mémoire.2e édition.11, rue Lavoisier. 200p
- [12] **Pesson p .,(1976).**pollution des eaux continentales, Édition bordas,paris.p 285Pesson p .,(1976). pollution des eaux continentales, Édition bordas,paris.p 285

## Reference

---

- [13] **R Ramade f,(2008)**.dictionnaire encyclopédique de l'eau. Édition Dunod, Paris.p 76
- [14] **Pesson p .,(1976)**.pollution des eaux continentales, Édition bordas,paris.p 28
- [15] **OudizB,Cessac, J. BrenotJ.P.MaignéP.,Santucci, M.C. Robé P. Charbonneau.,(2000)**.Gestion des sites industriels potentiellement contaminés par des substances radioactives. Réalisé par l'IPSN pour le compte des ministères de l'Environnement et de la Santé.
- [16] **Kebaili Z, khelfane C., (2013)**. 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. UMMTO.56 p
- [17] **Gaujous D.,(1995)**.la pollution des milieux aquatiques, aide-mémoire.2e édition.11, rue Lavoisier.200 p
- [18] **Ramade F.,(1998)**.Dictionnaire encyclopédique de l'eau. Édition Edi scienceinternational, Paris.487 p
- [19] **Vincent MAZIN, Benjamin CUNIASSE, Gwenaëlle LE BORGNE ;**Polluants organiques persistants Citepa. Rapport Secten édition 2020; Émissions de gaz à effet de serre et c lluants atmosphériques en France;210p.
- [20] **K Khaoula Sehailia & Fatma Talbi**, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse Sur les feuilles de palmier, Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2019, page 4,6,16,17,19.
- [21] [file:///C:/Users/LENOVO/Downloads/Garance\\_Chap2.pdf](file:///C:/Users/LENOVO/Downloads/Garance_Chap2.pdf)
- [22] **Nour BOUANIMBA**, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>, Thèse de doctorat, Université - Constantine 1, 2014, page 7, 9 ,12,13,17
- [23] <file:///C:/Users/LENOVO/Downloads/Colorants%20végétaux%20et%20naturels%20dans%20les%20tapis%20%20Tout%20Sur%20Les%20Tapis%20%20%20Tout%20sur%20les%20tapis.htm>
- [24] **Mr Lamri NAIDJA**, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voiephotochimique et par adsorption, Magister en chimie, Université Mentouri de Constantine, 2010,page 9,10,11,26,27,29,31,32.
- [25] **HALIMACHENINI**, Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « ORANGE G »en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, page 5,8.
- [26] **Samira Guendouz**, Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et

## Reference

---

- Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau, thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba, 2014, page 18.
- [27] **ARAR SOUMIA**, adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum el bouaghi, 2015/2016, page 9,24,25,27
- [28] **GHEDABNA DJIHED**, Elimination des colorants bleu de méthylène et jaune d'alizarine des eaux par adsorption sur un biomatériau, mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum el bouaghi),2016, page 8,18,19
- [29] **Ramade F (2000)**. Dictionnaire encyclopédique des pollutions", Editions Ediscience International, Paris,pp110
- [30] **Colombani-Bosinco S (1997)**.Elimination du chrome hexa valent par adsorption et réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux, Thèse de Doctorat en chimie microbiol. Eau, Université de Pau et des pays de l'Adour.
- [31] **Benaissa E (2012)**): Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master en Chimie, Option Sciences Séparatives et Environnement, Université de Tlemcen
- [32] **Cardot C** : Les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris, (2010).
- [33] **Debbaz A., Raache M N. (2017)** : Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir d'un déchet agricole "Les tiges de palmiers dattier", Mémoire de master académique en Génie chimique, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie
- [34] **Serraye L, Souigat M A. (2017)** : étude comparative de la capacité adsorbant de deux types de Charbon Actif à partir des fibres de palmier dattier, Mémoire de master académique en en Génie chimique, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie
- [35] **Degremont E.G. (1996)** : Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physico-chimique : Application Au traitement des eaux : Etude Préliminaire, Thèse de Doctorat en chimie organique et macromoléculaire, Université des sciences et technologies de Lille, France.
- [36] **Crini G., Badot P. M., Crini N. M., Torri G. (2007)** : Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, coordonné par Crini G. et Badot P., chapitre 1, pp50-56.
- [37] **fick,weber et Morris(1963)** ; Université d'El-Oued, Département d'Hydraulique et de Génie Civil ; MEMOIRE Présenté en vue de l'obtention du diplôme du Master

## Reference

---

en Hydraulique ; Thème : Etude des propriétés du biochar Application dans le traitement des eaux p15.

- [38] F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach, T. A. Centeno; J. Chem. Soc. Faraday Trans ; 90 , 3689, (1994).
- [39] Carrasco-Marin, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. J. Moreno- Castilla J. Chem. Soc. Faraday Trans; 93, 2211, (1997).
- [40] **Giles C .H, Smith D., A. Huitson A. (1974)** : A general treatment and classification of the solute adsorption isotherms. I. Theoretical" Journal of Colloid and Interface Science, vol47(3), pp 755-765
- [41] **C.H.Giles,D Smith, j.Colloid Interf. Sci. 47(1974)** ,755-765
- [42] **I. Langmuir**, modelisation of adsorption, Phys. Rev., 6,1361-1403,1915. LANGMUIR., (1916). Modelisation of Adsorption, Phy Rev, Vol 6, p.79-80
- [43] **Haneche Ammar**, Évaluation et optimisation des paramètres affectant l'adsorption d'un colorant sur une argile locale, thèse de master en chimie, université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, 2017.
- [44] **Weber W J., Mc Ginley R. M., Katz L.E. (1991)**. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. J. Water. Research., Vol 25, 499-528
- [45] **Ghosh D., Bhattacharyya K.G (2002)**. Adsorption of methylene blue on kaolinite, Applied Clay Science, Vol. 20, pp. 295–300.
- [46] **Al Mardi F.(2008)**. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Mémoire de doctorat, Université de Poitiers, pp34
- [47] **Ines BOUAZIZ KARIME. )2014**( « Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique». Thèse de doctorat. p 35-38
- [48] **Ahmad, M., Lee, S.S, Dou, X et al.** Effects of pyrolysis temperature on soybean stover and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. Bioresource Technology, 2012, 118, 536- 544.
- [49] **Ahmad, M., Lee, S.S., Rajapaksha, A.U et al.** Trichloroethylene adsorption by pine needle biochars produced at various pyrolysis temperatures. Bioresource Technology, 2013, 143, 615- 622

## Reference

---

- [50] **Anthony V Bridgewater.** Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, 2003, 91, 87-102.
- [51] **Ben Hassen-Trabelsi, A., Kraiem, T., Naoui, S., Belayouni, H.** Pyrolysis of animal fats in a fixed bed-reactor: production and characterization of bio-oil and bio-char, 2013.
- [52] **Bruno, G., Ludwig, H., Wolfgang, Z.** The “Terra Preta” phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics, 2001, 88, 37- 41.
- [53] **Chan, K. Y., Xu. Z.** Biochar: Nutrient properties and their enhancement. In *Biochar for Environmental Management*, ed, Lehmann, J., and Joseph, S., London: Earthscan Publications Ltd, 2009, 67-84.
- [54] **Dai, Z., Meng, J., Liu, X et al.** The potential feasibility for soil improvement, based on The properties of biochar’s pyrolyzed from different feedstocks. *Journal of Soil S* liment, 2013, 13, 989-1000.
- [55] **Dehkhoda, A.M., West, A.H., Ellis, N.** Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis*, 2010, 382, 197-204.
- [56] **ownie, A., Crosky, A., Munroe, P.** physical properties of biochar. in *biochar for environmental anagement*, ed, Lehmann, J., and Joseph, S., London: Earthscan publications, 2009, 12-32.
- [57] **Gundale, M., Deluca, T. H.** Temperature and source material influence ecological attributes of Ponderosa Pine and Douglas-fir charcoal. *For Ecol Manag*, 2006, 231, 86-93.
- [58] **Jindo, K., Mizumoto, H., Sawada, Y; Sanchez-Mondoro. M.A; and Sonoki, T.** Physical and chemical characterization of biochars derived from different agriculture residues, 2014, 11, 6613-6621.
- [59] **Jindo, K., Sanchez-Monedero, M.A, Hernandez, T et al.** Biochar influences the microbial community structure during manure composting with agricultural wastes. *Science of the Total Environment*, 2012, 416, 476-481.
- [60] **Kastner, J., Miller, J., Geller, D.P et al.** Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon. *Catalysis Today*, 2012, 190, 122-132.
- [61] **Keech,O., Carcaillet, C., Nilson, M. C.** Adsorption of Allelopathic compounds by woodderived charcoal: The role of wood porosity, *Pant soil*, 2005, 272, 291-300
- [62] **Khoo, H.H., Koh, C.Y., Shaik, M.S., Sharratt. P.N.** Bioenergy co-products derived from microalgae biomass via thermochemical conversion- Life cycle energy balances and CO<sub>2</sub> emissions. *Bioresource Technology*, 2013, 143, 298-307.

## Reference

---

- [63] **Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R., Karlen, D.** Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 2010, 158, 436-442.
- [64] **Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Grossman, J., O'Neill, B., Skyemstad, J. O., Theis, J., Luizao, F. J., Peterson, J., and Neves, E. G.** Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils, *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70, 1719-1730.
- [65] **Lima, H.N., Schaefer, C.E.R., Mello, J.W., Gilkes, R.J., Ker, J.C.** Pedogenesis and pre-Columbian land use of « Terra Preta Anthrosols» (Indian black earth) of Western Amazonia. *Geoderma*, 2002, 110, 1-17.
- [66] **Lu, H., Zhang, W., Huang, X., Wang, S., Qui, R.** Relative distribution of Pb<sup>2+</sup> sorption mechanisms by Sludge-derived biochar. *Water Res*, 2012, 46,854-862
- [67] **Michel Mustin.** Le biochar : rôle agronomique et environnementale, XXIème rencontres Professionnelles RITTMO biomasse énergie : Biochar, 2013.
- [68] **Morrin, S., Lettieri, P., Chapman, C., Mazzei, L.** Two stage fluid bed-plasma gasification process for solid waste valorization: Technical review and preliminary thermodynamic modelling of sulphur emissions. *Waste Management*, 2012, 32, 676-684.
- [69] **Neves, D., Thunman, H., Matos, A et al.** Characterization and prediction of biomass pyrolysis products, 2011, 37, 611-630.
- [70] **Oisik Das., Ajit K, Sarmah, Debes Bhattacharyya.** A novel approche inorganic waste utilization through biochar addition in wood/polypropylene composites, 2015.
- [71] **Oleszczuk, P., Sarah, E.H., Lehmann, J, Cornelissen, G.** Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. *Bioresource Technology*, 2012, 111, 84-91.
- [72] **Peter Mckendry.** Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, 2002, 83, 47-54.
- [73] **Pituello, C., Francioso, O., Simonetti, G et al.** Characterization of chemical-physical, structural and morphological properties of biochar's from biowastes produced at different temperatures. *J Soil Sediment*, 2015, 15, 792-804.
- [74] **Prins, R., Wayne, T., Marier, J., Geoff, A., Tim, C., Brandon, D.** Design, Construction, and Analysis of a Farm-Scale Biochar Production System, *Catalyzing Innovation*, 2011, 24-26

## Reference

---

- [75] **Qian, K., Kumar, A, Zhang, H et al.** Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 42, 1055-1064.
- [76] **Robert P. Anex, Andy Aden, Feroz Kabir Kazi et al.** Techno-economic comparison of biomass-to-transportation fuels via pyrolysis, gasification, and biochemical pathways. *Fuel*, 2010, 89, 29-35.
- [77] **Saxena, RC., Diptendu, S., Kumar, S., Goyal, HB.** Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: a review, 2008, 12, 1909-1927.
- [78] **Shang, G., Shen, G., Wang, T., Chen, Q.** Effectiveness and mechanisms of hydrogen sulfide adsorption by camphor-derived biochar. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2012, 62, 873-879.
- [79] **Shisuo Fan., Jie Tang., Yi Wang., Hui Li., Hao Zhang., Jun Tang., Zhen Wang., Xuede Li.** Biochar prepared from co-pyrolysis of municipal sewage sludge and tea waste for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions: Kinetics, isotherm, thermodynamic and mechanism. *Journal of molecular liquids*, 2016, 220, 432- 441.
- [80] **Sohi, S.P.** Carbon storage with benefits. *Science*.2012, 338, 1034-1035.
- [81] **Sohi, S.P., Krull, E., Lopez-Capel, E., Bol, R.** A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in agronomy*, 2010, 105, 47-82.
- [82] **Steiner, C., Teixeira, W.G., Lehmann, J., Nehls, T et al.** Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. *Plant and soil*, 2008, 291, 275-290.
- [83] **Sun, L., Wan, S., Luo, W.** Biochar's prepared from anaerobic digestion residue, palm bark and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology*, 2013, 140, 406-413.
- [84] **Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan, P.** Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review, 2016, 55, 467- 481.
- [85] **Xu, Y., Chen, B.** Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 2013, 2013, 146, 485-493.
- [86] **Zhan, A., Bian, R., Pan, G et al.** Effects of biochar amendment on soil quality, crop yield and greenhouses gas emission in Chinese rice paddy: A field study of 2 consecutive rice growing cycles. *Fields Crops Research*, 2012, 127, 153-160.

## Reference

---

- [87] **Zhang, S., Mohammad, A., Dong, L et al.** An advanced biomass gasification technology with integrated catalytic hot gas cleaning. Part II: Tar reforming using char as a catalyst or as a catalyst support. *Fuel*, 2013, 112, 646-653.
- [88] **Zhang, Z., Zhu, Z., Chen, B., Liu, L.** Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. *Energy*, 2019, 171, 581-598.
- [89] **Mulleen, A. C., Boateng, A., Goldberg, N. M., Lima, M., Laird, D. A., Hicks, K.B.** Bio-oil and Bio-char Production from Corn Cobs and Stover by fast Pyrolysis, Elsevier, 2009, 34, 67- 74.
- [90] **Mohammad Asadullah.** Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review, 2014, 29, 210-215.
- [91] **Dembiras Ayhan.** Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and environmental issues, 2005, 31, 171-192.
- [92] **Dembiras Ayhan, Gönenç Arin.** An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, 2002, 24, 471- 482
- [93] **Li Li., Rowbotham, J. S., Greenwell, H. C et al.** An introduction to pyrolysis and catalytic pyrolysis: versatile techniques for biomass conversion, 2013, 173-208
- [94] **Benarima A., Kouadri M R. (2017),** Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs , Mémoire de master académique en en Génie chimique, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie
- [95] **Ouakouak A. (2017),** Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphate des eaux par adsorption sur différents matériaux, Thèse de doctorat en hydraulique urbaine et aménagement, Université Mohamed Khaider Biskra, Algérie.
- [96] **S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller,** *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938)
- [97] **Mlle : BENDOUM SAMIRA,** Mémoire de Magister, Génie industriel (chimie Tannerie), utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture ; université M'HAMED Bougara Boumerdes, 12/2000, P33.
- [98] **OUIKENE Samir CHEMEUR Nawel,** étude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de taksebt et des adsorbants préparés à la base de grignon d'olive, université mouloud mammeri tizi ouzou, 2017. 54
- [99] **Young R.A. Coll. Int. CNRS,** Paris 230, 21, 1973.

## Reference

---

- [100] **Durán-Valle C J, Gómez-Corzo M, Pastor-Villegas J, Gómez –Serrano V**, Study of Cherry Stones As raw material in preparation of carbonaceous adsorbents, *J, Anal, Appl, Pyrolysis*, Vol.73, (2005), 59-67p
- [101] **J. Monika, V. Garg, k. Kadirvelu**, Chromium (VI) removal from aqueous solution, using sun flower stem waste. *J. Hazardous materials*, 162 (2009) 365 – 372.
- [102] **V.J.Inglezakis**, “Solubility-normalized Dubinin–Astakhov adsorption isotherm for ionexchangesystems”, *Microporous and Mesoporous Materials* 103 (2007) 72–81.
- [103] **S. Vasiliu, I. Bunia, S. Racovita, V. Neagu**, “Adsorption of cefotaxime sodium salt on polymer coated ion exchange resin microparticles: Kinetics, equilibrium andThermodynamicstudies”, *Carbohydrate Polymers* 85 (2011) 376–387.
- [104] **E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat**, “The removal of heavy metal cations by naturalZeolites”, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309–314
- [105] **R. C. Bansal and M. Goyal**, “Activated Carbon Adsorption”, Taylor & Francis Group, 2005.