



**UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA**



**Faculté des Sciences Appliquée**

**Département de Génie des Procédés**

**MÉMOIRE**

**MASTER ACADEMIQUE**

**Domaine : Sciences et Technologies**

**Filière : Génie des Procédés**

**Spécialité : Génie Chimique**

Présenté par :

**BENARIMA Abd El Hakim et KOUADRI Moulay Rachid**

**Thème :**

**Préparation et caractérisation d'un  
charbon actif à partir de coquilles d'œufs**

Soutenu publiquement le : **07/06/2017**

**Devant le jury composé de :**

CHAOUKI Mourad	MC (A) UKM-Ouargla	Président	UKM-Ouargla
BAAMEUR Lotfi	MC (B) UKM-Ouargla	Examineur	UKM-Ouargla
SEKIRIFA Mohamed Lamine	MC (A) UKM-Ouargla	Encadreur	UKM-Ouargla

**Année Universitaire : 2016 / 2017**

## **Remerciements**

*Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire Biogéochimie des milieux désertiques à l'Université Kasdi Merbah Ouargla, dirigé par le Monsieur **SEKIRIFA Mohamed Lamine** Maître de conférences (A) au département de génie des procédés. Nous exprimons toutes nos reconnaissances pour avoir assuré la direction de ce travail.*

*Tout d'abord, mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail.*

*Nos remerciements s'adressent également à Monsieur*

***HADJ-MAHAMMED Mahfoud**, Directeur de laboratoire Biogéochimie des milieux désertiques à l'Université Kasdi Merbah Ouargla. Nous remercions également l'ensemble du personnel du laboratoire Biogéochimie des milieux désertiques (Mr **Touil, Houria, Fatiha**, ...), pour leurs accueils chaleureux, pour leurs aides et leurs conseils.*

*Nous remercierons également l'ensemble du personnel du laboratoire génie des procédés et laboratoire génie civil et particulièrement Messieurs : **Djamel Ghilani** et **Ali Kchired**, pour leurs accueils chaleureux, pour leurs aides et leurs conseils.*

*Nous remercierons également à Monsieur **Elaiche Beggari** responsable de laboratoire de la faculté des sciences de la nature et de la vie pour leur aide.*

*Un grand merci à mes amis qui ont eu confiance en moi et qui, par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficiles et m'ont permis de relativiser les obstacles de la vie et m'ont encouragée à toujours aller de l'avant.*

*Une attention toute particulière va aux membres du Département de Génie des procédés pour l'aide technique, le travail administratif et le soutien moral qu'ils m'ont apporté.*

**Merci à tous.**

## *Dédicace*

*Nous exprimons notre gratitude et nos remerciements les plus sincères et les plus Profonds à Dieu tout puissant qui nous a donné la force et la patience pour pouvoir accomplir ce travail à terme.*

*Nous dédions ce travail à :*

*Nos chers parents.*

*Nos frères et sœurs.*

*Nos oncles et tantes.*

*Nos cousins et cousines.*

*Nos ami(e)s.*

*Nos enseignant(e)s.*

*A tous ceux qui nous a aidés de près ou de loin dans notre parcours d'étude*

*Abdelhakim Et Moulay Rachid*

## *Liste des abréviations*

$A_m$	Aire moléculaire	$\text{Å}^2, \text{m}^2$
$B_1$	La constante de Temkin relative à la chaleur de sorption	J/mol
$C_0$	Concentration initiale en soluté	$\text{mg.l}^{-1}(\text{ppm})$
CA	Charbon actif	
CACM	Charbon actif coquille marron	
CACB	Charbon actif coquille blanc	
CAG	Charbon actif en grain	
CAP	Charbon actif en poudre	
CAE	Charbon actif extrude	
$C_e$	Concentration de soluté à l'équilibre dans la phase aqueuse	$\text{mg.l}^{-1}(\text{ppm})$
DO	Densité optique	
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations	
FTIR	La spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier	
IUPAC	Union international de chimie pure et applique	
$k_1$	Constante de vitesse d'adsorption	$\text{mn}^{-1}$
$K_2$	Constante de vitesse d'adsorption	$\text{g/mg.mn}$
$K_d$	Constante de vitesse de la diffusion	$\text{mg/g min}^{1/2}$
$K_F$	Constante de Freundlich qui est relative à la capacité d'adsorption	$\text{mg}^{(1-n)}.l^n.\text{g}^{-1}$
$K_L$	Constante d'équilibre de Langmuir	$\text{l.mg}^{-1}$
$K_t$	La constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale	$\text{L.g}^{-1}$
$m$	Masse de charbon actif	g
$m_0$	Masse de coquille sec	g
$m_1$	Masse de coquille après l'imprégné	g
$m_2$	Masse du charbon actif finale	g
$n$	Constante de Freundlich, relative à l'intensité de l'adsorption	Sans unité
$N_A$	Nombre d'Avogadro $6.023 \times 10^{23}$	$\text{mol}^{-1}$
OMS	Organisme mondiale de la santé	
$\varnothing_p$	Diamètre des pores	nm
P	Pression	atm
$q_e$	Quantité de soluté retenue à l'équilibre par le solide	$\text{mg.g}^{-1}$
$q_m$	Quantité maximum de soluté retenue à l'équilibre par le solide	$\text{mg.g}^{-1}$
$R^2$	Coefficients de corrélation des régressions linéaires	
$R_L$	Facteur de séparation	Sans unité
SSA	Surface spécifique apparente	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
V	Volume	ml
Xp	Taux d'imprégnation	$\text{mmol/g}$

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Classification de porosité	16
<b>Tableau III.1</b>	Propriété de L'acide nitrique	21
<b>Tableau III.2</b>	Les étapes de l'imprégnation	22
<b>Tableau III.3</b>	Perte de masse « Burn-off » de CACM	22
<b>Tableau III.4</b>	Perte de masse « Burn-off » de CACB	23
<b>Tableau III.5</b>	Propriétés de Phénol	24
<b>Tableau III.6</b>	Les airs couvrent par le phénol	29
<b>Tableau III.7</b>	Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich, d'Elovich et Temkin	32
<b>Tableau III.8</b>	Paramètres des modèles cinétiques et quantités d'adsorption maximales de CACM-4.5 et CACB-4.5	37

## *Liste des figures*

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I .1</b>	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain	06
<b>Figure I .2</b>	Classes des isothermes d'après Gilles et al	09
<b>Figure II. 1</b>	Charbon actif en extrude	15
<b>Figure II.2</b>	Charbon actif en poudre	15
<b>Figure II.3</b>	Charbon actif en grain	15
<b>Figure II.4</b>	La Structure d'un charbon actif.	16
<b>Figure II.5</b>	Structure poreuse de charbon actif	17
<b>Figure II.6</b>	Les Groupements de surface du CA	17
<b>Figure III.1</b>	Composition de coquille d'œuf	19
<b>Figure III.2</b>	Les fractions de Tamisage	20
<b>Figure III.3</b>	Courbe d'étalonnage du phénol en solution aqueuse à 270 nm	25
<b>Figure III.4</b>	Isothermes expérimentales d'adsorption à pH=7 ±0.5 et à 27°C ±2 du phénol Sur CACM	26
<b>Figure III.5</b>	Isothermes expérimentales d'adsorption à pH=7 ±0.5 et à 27°C ±2 du phénol Sur CACB.	26
<b>Figure III.6</b>	L'effet de la carbonisation	27
<b>Figure III.7</b>	L'effet de taux d'imprégnation	28
<b>Figure III.8</b>	L'effet de taux d'imprégnation sur la surface spécifique	30
<b>Figure III.9</b>	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir 1	31
<b>Figure III.10</b>	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.	31
<b>Figure III.11</b>	Isothermes d'adsorption selon le modèle d'Elovich	31
<b>Figure III.12</b>	Isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin	31
<b>Figure III.13</b>	L'effet de la concentration initial de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption	33
<b>Figure III.14</b>	L'effet du pH de la solution sur l'adsorption de phénol	33
<b>Figure III.15</b>	L'effet de la masse de CA sur l'adsorption du phénol	34
<b>Figure III.16</b>	L'effet de l'agitation de CA sur l'adsorption du phénol	34
<b>Figure III.17</b>	L'effet de temps de contact de CA sur l'adsorption du phénol	35
<b>Figure III.18</b>	La représentation de modèle cinétique du pseudo premier ordre	36
<b>Figure III.19</b>	La représentation de modèle cinétique du pseudo second ordre	36
<b>Figure III.20</b>	La représentation de modèle cinétique de diffusion intra-particulaire	36

<b>Figure III.21</b>	Spectre FTIR du charbon actif CM-4.5	38
<b>Figure III.22</b>	Spectre FTIR du charbon actif CB-4.5	38

## *Sommaire*

Remerciements	
Dédicace	
Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
<b>Introduction générale</b>	<b>01</b>

### *Partie I : Synthèse bibliographique*

<b>I- Généralités sur l'adsorption</b>	<b>03</b>
<b>I-1- Introduction</b>	<b>03</b>
<b>I-2- Définition d'adsorption</b>	<b>03</b>
<b>I-3- Types d'adsorption</b>	03
I-3- 1- Adsorption physique	03
I-3- 2- Adsorption chimique	04
<b>I-4- Cinétique d'adsorption</b>	<b>04</b>
I-4-1- Modèle du pseudo-premier ordre	04
I-4-2- Modèle du pseudo-second ordre	05
I-4-3- Modèle de diffusion intra-particulaire	05
<b>I-5- Mécanisme d'adsorption</b>	<b>05</b>
<b>I-6- Principaux facteurs influençant sur l'adsorption</b>	<b>06</b>
I-6-1- Facteurs caractérisant l'adsorbant	06
I-6-2- Facteurs caractérisant l'adsorbat	07
I-6-3- Facteurs liés à la physico-chimie de la solution	07
I-6-4- Autres facteurs	07
<b>I-7- Isothermes d'adsorption</b>	<b>08</b>
I-7-1- Classification des isothermes d'adsorption	08
I-7-2- Modèles des isothermes	09
I-7-2-1- Modèle de Langmuir	09
I-7-2-2- Modèle de Freundlich	10
I-7-2-3- Isotherme d'Elovich	10
I-7-2-4- Isotherme de Temkin	11
<b>II - Généralités sur les adsorbants</b>	<b>11</b>



<b>II -1- Les adsorbants</b>	<b>11</b>
<b>II -2- Critères de choix d'adsorbant</b>	<b>11</b>
<b>II -3- Principaux adsorbants</b>	<b>12</b>
II -3-1- Tamis moléculaires	12
II -3-2- Gel de silice	12
II -3-3- Alumine activée	12
II -3-4- Argiles activées (ou terres décolorantes)	12
II -3-5- Charbon actif	12
<b>II -4- Procède de fabrication du charbon actif</b>	<b>13</b>
II -4-1- Carbonisation	13
II -4-2- Activation	13
II -4-2-1- transformations chimiques et physico-chimiques intervenant dans l'activation	14
II -4-3- Les différentes formes du charbon actif	14
<b>II-5- Propriétés de charbon actif</b>	<b>16</b>
II -5- 1- Propriétés physiques	16
II -5- 2- Propriétés chimiques	17
<b>II -6- Régénération du charbon actif</b>	<b>18</b>
<b>II -7- Les applications de l'adsorption</b>	<b>18</b>

---

*Partie II : Etude expérimentale*

---

<b>III - Préparation et caractérisation des adsorbants</b>	<b>19</b>
<b>III-1- Introduction</b>	<b>19</b>
<b>III-2- Préparations de charbon actif</b>	<b>19</b>
III -2-1- La matière première (la coquille d'œuf)	19
III -2-2- Préparation de matière première	19
III -2-3- Agent activant	21
III -2-4- Mode de préparation	21
<b>III -3- Caractérisation par adsorption du phénol</b>	<b>23</b>
III -3-1- Préparation des solutions du phénol	24
III -3-2- La courbe d'étalonnage	24
III -3-3- Protocole expérimental d'adsorption	25
III -3-4- Isotherme d'adsorption	26
III -3-5- Effet de carbonisation et le taux d'imprégnation sur le rendement d'adsorption	27
III -3-5-1- Effet de carbonisation	27
III -3-5-2- Effet de taux d'imprégnation	28

III -3-5-3- La surface spécifique	29
III -3-5-4- L'effet de taux d'imprégnation sur la surface spécifique	30
<b>III -4- Modélisation d'adsorption par les modèles de Langmuir, Freundlich, d'Elovich et Temkin</b>	<b>30</b>
<b>III -5- Les paramètres influençant sur l'adsorption de phénol par charbon actif</b>	<b>33</b>
III -5-1- Effet de concentration initial de l'adsorbat	33
III -5-2- Effet de pH	33
III -5-3- L'effet de la masse d'adsorbant	34
III -5-4- Effet d'agitation	34
III -5-5- Effet de temps de contact	35
<b>III -6- Cinétique d'adsorption</b>	<b>36</b>
<b>III -7- Études par spectroscopie infrarouge (FTIR)</b>	<b>37</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>39</b>
Références bibliographiques	

---

# *Introduction générale*

---

## ***INTRODUCTION GÉNÉRALE***

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides Induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des Industriels à trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets. Pour le cas Des résidus ligno-cellulosiques 'noyaux d'olive, de pêche, les coques d'amandes, etc..', les Fabricants ont trouvé des applications dans la production de charbons actifs [1].

Le charbon activé est peut-être l'un des adsorbants les plus utilisés, Les systèmes d'adsorption impliquant charbon actif ont gagné en importance Au cours des dernières décennies [2], est un matériau carboné poreux qui possède une capacité d'adsorption élevée, et qui est largement utilisé comme adsorbant dans la purification des liquides et des gaz et également comme catalyseur et support du catalyseur. Les capacités d'adsorption des carbones activés dépendent fortement de leur porosité et de leur surface [3] 300 à 2500 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> [4].

Les propriétés texturales des charbons activés dépendent du matériau de départ, et de la méthode de préparation. La production de charbon actif peut être par activation physique ou chimique, Dans l'activation physique le matériau est carbonisé sous atmosphère inerte puis à haute température en utilisant de la vapeur ou du dioxyde de carbone. L'activation chimique peut être réalisée en une seule étape en effectuant la décomposition thermique de la matière première avec des tels agents activant comme ZnCl<sub>2</sub> [5], KOH [6], H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [7] et NHO<sub>3</sub> [8]..., L'activation chimique est préférée par rapport à l'activation physique en raison du rendement, de la simplicité, de la température et du temps d'activation plus courts, et du bon développement de la structure poreuse, Les carbones activés peuvent être produits à partir de différentes ressources [3] , tels que déchets aux thé [9] , Coquille de gland [10] ...,

En 2012, la production d'œufs au niveau mondial a été estimée par la FAO à plus de 66,4 millions de tonnes soit environ 1000 milliards d'œufs. Les principaux producteurs sont la Chine (24,5 millions de tonnes, soit près de 37% de la production mondiale), l'Union Européenne (6,7 millions), les Etats-Unis (5,4 millions), l'Inde (3,6 millions), le Japon (2,5 millions). Au vu de cette production importante, donc produire des quantités très élevés des déchets nocifs pour l'environnement [11].

L'objet de ce travail est la préparation et la caractérisation d'un charbon actif à partir de ces déchets **la coquille d'œufs**. Ces derniers ont été activés chimiquement en présence de l'acide nitrique comme agent activant. L'influence de la concentration de l'agent d'activation et la température de carbonisation sur les caractéristiques de l'adsorbant ont étudiée.

Le travail présenté dans ce mémoire est reparti en deux parties :

La première partie sera consacré une étude bibliographique sur les phénomènes d'adsorption et sur les adsorbants.

La deuxième partie nous exposons la procédure expérimentale qui constituée à la préparation et la caractérisation de nos charbons, ainsi qu'une étude complémentaire sur la cinétique d'adsorption et l'effet de pH... sur la capacité d'adsorption.

On terminera par une conclusion générale.

# *Partie I*

---

## *Synthèse bibliographique*

---

## **I- Généralités sur l'adsorption**

### **I-1- Introduction**

Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir, alors tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène constitue « l'adsorption » [12], [13].

### **I-2- Définition d'adsorption**

L'adsorption peut être définie comme une opération fondamentale de Génie Chimique, est un phénomène de surface, de nature physique ou chimique se déroule à l'interface adsorbat/adsorbant, les molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et on aboutit à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant. Ce phénomène s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à la surface d'adsorbant se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores [14].

L'interprétation de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption,
- Les vitesses d'adsorption obtenues par l'étude cinétique,
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution [15].

### **I-3- Types d'adsorption**

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [16], [15].

#### **I-3- 1-Adsorption physique**

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et peut se faire en monocouche ou multicouches. Cette physisorption est le résultat d'interactions physiques non-spécifiques (forces de Van der Waals : forces de dispersion de London, forces de polarisation de Debye et force d'orientation de Keesom) et d'interactions spécifiques comme les forces électrostatiques pour les adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou présentant des groupements

de surface (charbons). Résultant donc de forces intermoléculaires de faible énergie (inférieure à 40 kJ.mol<sup>-1</sup>), elle est réversible et généralement peu spécifique, les molécules adsorbées pouvant recouvrir la totalité de la surface de l'adsorbant [18].

### I-3- 2-Adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une réaction entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant, qui se traduit par le transfert ou la mise en commun d'électrons. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison qui est plus forte que celle de la physisorption : comprise entre 100 et 400 kJ.mol<sup>-1</sup>. Le processus est peu réversible, voire le plus souvent irréversible, et très sélectif. Lors de la chimisorption, la présence de liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [18].

### I-4-Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides

#### I-4-1-Modèle du pseudo-premier ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Où :

$q_e$  et  $q_t$  représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$ .

$K_1$  est la constante de vitesse d'adsorption (mn<sup>-1</sup>) ;

Après intégration de l'équation.1et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales [15], [19].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 \cdot t \quad (2)$$



### I-4-2-Modèle du pseudo-second

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Où :

$q_e$  et  $q_t$  représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  respectivement.

$K_2$  est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.mn)

Après intégration de l'équation.3 et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante : [15], [19].

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

### I-4-3-Modèle de diffusion intra-particulaire

La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intra- particulaire

$$q = K_p \cdot t^{1/2} + C \quad (5)$$

Où :

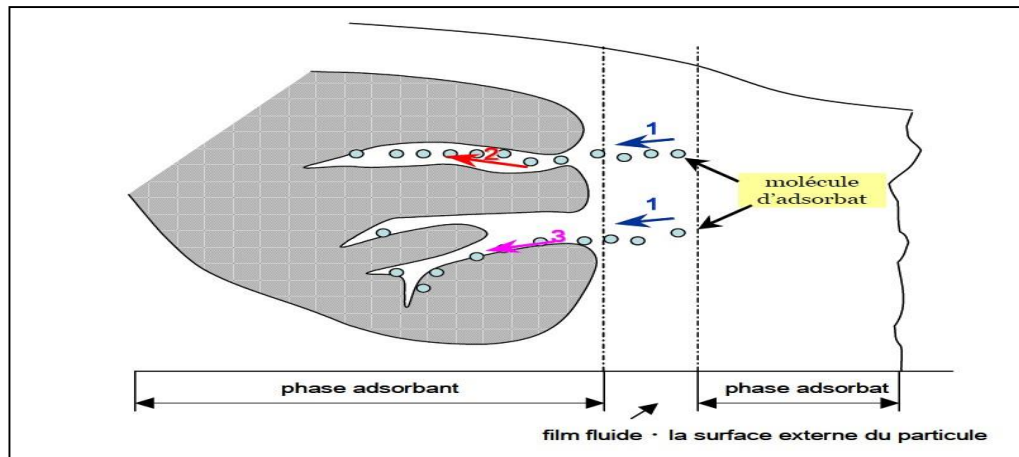
$K_d$  : constante de vitesse de la diffusion intra-granulaire (mg/g min<sup>1/2</sup>)

$C$  : constante [23], [19].

### I-5-Mécanisme d'adsorption

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

- 1/- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- 2/- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe) ;
- 3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;
- 4/- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [16].



**Figure I.1** : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain.

1- mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide ;2-diffusion externe diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface [16].

## I-6-Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [20].

### I-6-1-Facteurs caractérisant l'adsorbant

- **La surface spécifique**

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

Elle est exprimée en ( $m^2/g$ ) En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [12].

- **La structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [21].

- **Porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [22].

- **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [16].

### **I-6-2-Facteurs caractérisant l'adsorbat**

L'effet de la nature de l'adsorbat sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes :

- Règle de *Lune Delius* : « moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée »
- Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant selon lequel es plus polaire
- De façon générale, un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé [13].

### **I-6-3-Facteurs liés à la physico-chimie de la solution**

- **pH** : Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption [15], [17].
- **La température** : L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [14].

### **I-6-4-Autres facteurs**

- **La durée du contact**

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les

rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court [15].

- **Concentration des substances à adsorber**

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [25].

### I-7-Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de Produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant ( $q$ ) à la concentration restant en phase fluide après obtention de l'équilibre d'adsorption ( $C_e$ ). Chaque point d'une isotherme est obtenu expérimentalement avec la formule suivante :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m_{CA}} \quad (6)$$

Où

- $q_e$  est la quantité d'espèce adsorbée par masse de charbon actif ((mg).  $g^{-1}_{CA}$ ).
- $C_e$  est la concentration résiduelle de l'espèce en solution à l'équilibre ((mg).  $L^{-1}$ ).
- $C_0$  est la concentration initiale de l'espèce en solution ((mg).  $L^{-1}$ ).
- $V$  est le volume de solution introduit au départ (L).
- $m_{CA}$  est la masse initiale de charbon actif (g).

L'intérêt de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat est multiple.

Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement du lit fixe d'adsorbant, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, Interactions latérales entre molécules ou non [18].

#### I-7-1-Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al

Les courbes de Types **S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement

Les isothermes de type **L** : (dites de Langmuir), sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat

Les courbes de type **H** : (haute affinité) s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant

Les isothermes de type **C** : sont sous forme de ligne droite, Ce type de courbes est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [25].

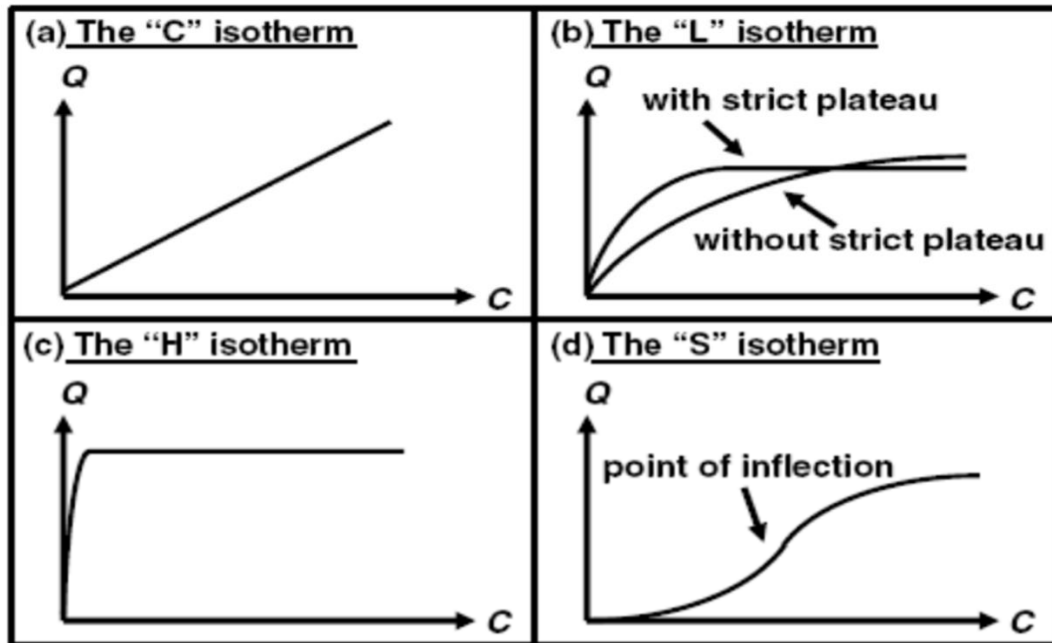


Figure I.2 : Classes des isothermes d'après Gilles et al [18].

## I-7-2-Modèles des isothermes

### I-7-2-1-Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes ;

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, de l'adsorbant (adsorption localisée)
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée,
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. (Pas d'interaction entre les molécules) [18], [25], [26], [27].

L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = \frac{q_{max}k_1c_e}{1 + k_1c_e} \quad (7)$$

- $C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg/l),
- $q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g),
- $K_L$  est une constante 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.
- $q_{max}$  est la quantité maximale pouvant être adsorbée en monocouche par unité de masse de solide (mg/g), et correspond donc à une occupation totale des sites d'adsorption.

La linéarisation de l'équation.7 donne :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} c_e + \frac{1}{q_{max} K_L} \quad (8)$$

### I-7-2-2-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

$$q_e = K_f \cdot c_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (9)$$

- $K_F$  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).

La linéarisation de l'équation.9 donne :

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \cdot \ln c_e \quad (10)$$

### I-7-2-3-Isotherme d'Elovich

La relation d'Elovich (1962) diffère de celle de Langmuir au sujet de l'évolution des sites d'adsorption. Le nombre de site disponible varie dans ce modèle de manière exponentielle au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption en plusieurs couches. L'isotherme d'Elovich s'exprime par :

$$\frac{q_e}{q_m} = k \cdot c_e \cdot e^{\left(\frac{q_e}{q_m}\right)} \quad (11)$$

La linéarisation de l'équation 11 donne :

$$\ln(q_e / q_c e) = \ln(k/q_m) + q_e/q_m \quad (12)$$

Où ;

- $q_m$  (mg / g<sup>-1</sup>) est la quantité maximale adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.
- $K$  (L.mg<sup>-1</sup>) est La constante d'adsorption d'Elovich liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat [27].

#### I-7-2-4-Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme :

$$q_e = (RT / b_t) \cdot \ln(k_t \cdot c_e) \quad (13)$$

Ou sous la forme :

$$q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln c_e \quad (14)$$

Avec  $B_1 = RT / b_t$  (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et  $K_t$  (L.g<sup>-1</sup>), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale [27].

## II Généralités sur les adsorbants

### II -1-Les adsorbants

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [32].

### II -2-Critères de choix d'adsorbant

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

- 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 [17].

## II -3-Principaux adsorbants

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants ;

### II -3-1-Tamis moléculaires

Du groupe des aluminosilicates cristallins, les tamis moléculaires appartiennent à la famille de minéraux connue sous le nom de zéolithes. Leur structure cristalline consiste essentiellement en un squelette tridimensionnel de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et de  $\text{AlO}_4$ , reliés entre eux par la mise en commun d'atomes d'oxygène. Le diamètre effectif des pores est de 3 à 5 Å pour les filtres moléculaires commercialement appelés « type A » et de 8 à 11 Å pour ceux de type X. Les tamis moléculaires permettent la séparation des molécules d'un mélange d'après leur taille et leur forme, par exemple la séparation des hydrocarbures à chaîne linéaire et des hydrocarbures à chaînes ramifiés ou des hydrocarbures cycliques [32].

### II -3-2-Gel de silice

Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800  $\text{m}^2$ , dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å. Il s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement à la déshydratation des gaz et liquides et également au fractionnement des hydrocarbures [32].

### II -3-3-Alumine activée

L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500  $\text{m}^2$  avec des pores de 20 à 140 Å. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides [32].

### II -3-4-Argiles activées (ou terres décolorantes)

On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argile (bentonite, kaolinite, terre de Fuller), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage à des conditions déterminées. Il apparaît qu'une valeur du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus important. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant [32].

### II -3-5-Charbon actif

Les charbons actifs sont des produits carbonés poreux, constitués principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de petites quantités de soufre et d'azote. Ils se présentent sous



forme d'une poudre noire plus ou moins fine et inodore. Le conseil Européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C) les définit comme suit :« *Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux issus des procédés industriels peuvent adsorber une large variété de substances qui se fixent sur leurs surfaces internes, ils sont par conséquent appelés adsorbants* » [13].

Le charbon actif est utilisé pour :

- La décoloration des jus sucrés et des graisses végétales,
- La production d'eau potable, pour ses propriétés de catalyseur dans le traitement de l'eau (désodorisation par décoloration et détoxication de l'eau ozonée),
- La récupération des solvants,
- Le conditionnement de l'air [32].

## II -4-Procède de fabrication du charbon actif

### II -4-1-Carbonisation

La pyrolyse ou carbonisation est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte (on utilise l'azote généralement) à des températures allant de 400 à 1000°C ; les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone se retrouvent dans les feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite de manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Les différents paramètres déterminants la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont :

- La vitesse du chauffage du four ;
- La température finale de pyrolyse ;
- Le temps de résidence dans le four ;
- La nature du matériau de départ.

Le produit de la carbonisation ne possède en général qu'une porosité peu développée et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement supplémentaire d'activation entraînant une augmentation sensible de sa surface spécifique [28].

## II -4-2-Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

**L'activation physique** permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO<sub>2</sub>, ou encore d'un mélange de ces gaz.

**L'activation chimique** est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly disperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur [29].

### II -4-2-1-transformations chimiques et physico-chimiques intervenant dans l'activation

Par charbons activés on entend les matériaux carbonés possédant une porosité bien développée et une accessibilité à la structure interne du pore. En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « burn-off »

$$\text{Burn - off \%} = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (15)$$

Le taux de « burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation [30].

### II -4-3-Les différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

- **Le charbon actif extrudé**

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [17].



**Figure II.1** : charbon actif en extrude [17].

- **Le charbon actif en poudre**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [17].



**Figure II.2** : charbon actif en poudre [17].

- **Le charbon actif engrain**

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [17].



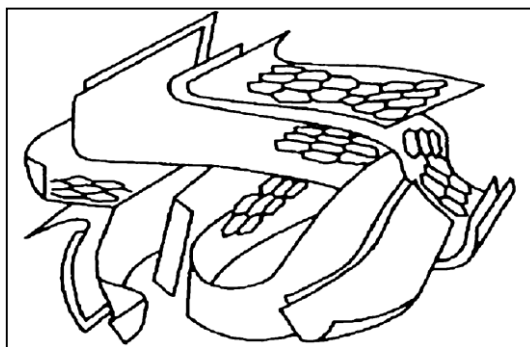
**Figure II.3** : charbon actif en grain [17].

## II-5-Propriétés de charbon actif

### II -5- 1- Propriétés physiques

#### Structure du charbon actif

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å (Figure 06). La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [13].



**Figure II.4 :** la Structure d'un charbon actif [13].

#### La surface spécifique (aire massique)

La surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre 2700 m<sup>2</sup>/g [13].

#### La porosité

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique le tableau II.1 et la figure II.5 ci-dessous [13].

**Tableau II.1 :** Classification de porosité [13].

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume massique (ml/g)
Micropores	< 2	600 – 1500	0.2 – 0.6
Mésopores	2 – 50	20 – 70	0.02 – 0.1
Macropores	> 50	0.5 – 2	0.2 – 0.8

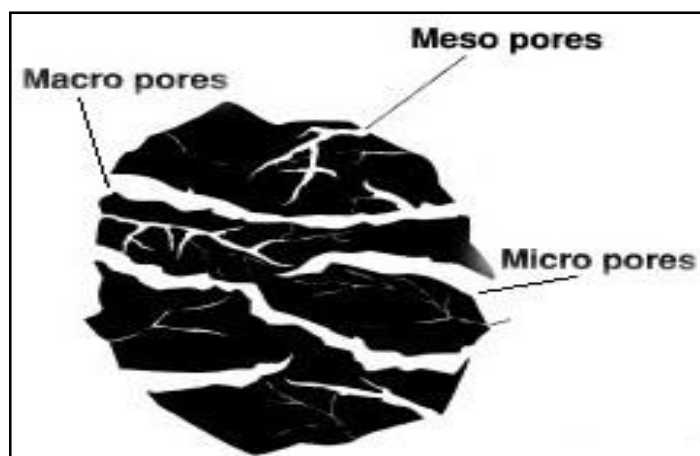


Figure II.5 : Structure poreuse de charbon actif [13].

### II -5- 2- Propriétés chimiques

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques.

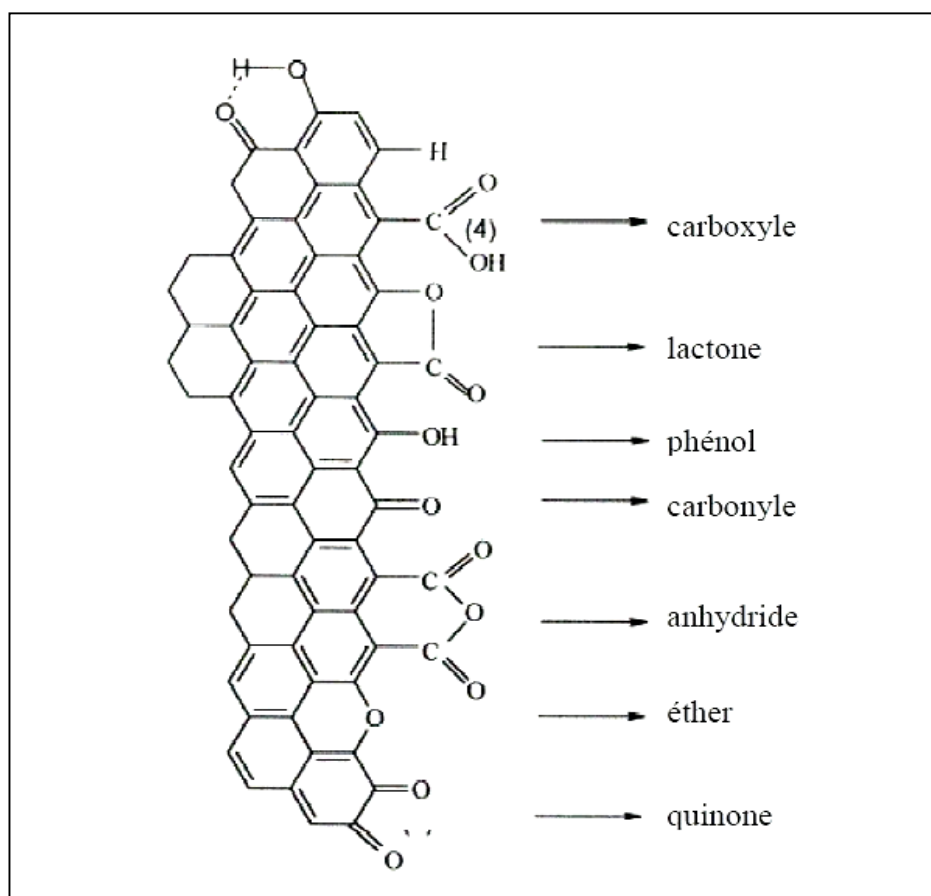


Figure II.6 : les Groupements de surface du CA [31].

## II -6-Régénération du charbon actif

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le CA se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant. Il existe un certain nombre de techniques de régénération du CA : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique [29].

## II -7-Les applications de l'adsorption

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

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

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- A récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [32].

## *Partie II*

---

### *Etude expérimentale*

---

### III Préparation et caractérisation des adsorbants

#### III-1-Introduction

Cette partie de notre étude comprend deux étapes :

La première étape est la préparation deux adsorbants (**charbons actifs**) par voie chimique, à partir des matières premières **la coquille d'œufs marron et blanc**, on utilise l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  comme agent activant.

La deuxième étape est la caractérisation de ces adsorbants (**charbons actifs**) préparées, par l'adsorption de phénol.

#### III-2-Préparations de charbon actif

##### III -2-1-La matière première (la coquille d'œuf)

La coquille, compartiment le plus externe de l'œuf, assure la protection de l'embryon contre les agressions extérieures, pèse environ 6g et elle est constituée essentiellement de cristaux de carbonates de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) recouverts d'une cuticule organique, Cette coquille renferme 1,6% d'eau et 3,3% de protéines qui constituent sa trame ,La partie minérale (95,1%) est essentiellement composée de carbonates de calcium (93,6% de l'ensemble) sous forme de calcite, les autres sels présents sont du carbonate de magnésium et du phosphate tricalcique [24], [11].

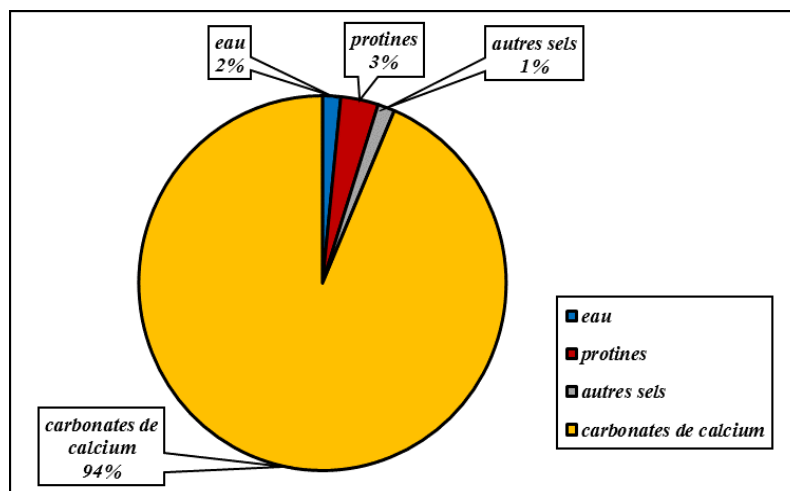


Figure III.1 : composition de coquille d'œuf.

##### III -2-2-Préparation de matière première

Les coquilles d'œuf marron et blanc, sont les deux matières premières utilisées dans cette étude, La préparation de ces matières premières comprend les étapes suivantes : lavage, séchage, broyage et tamisage.



- **Lavage**

Cette opération consiste à débarrasser les deux échantillons de toutes les impuretés, Le lavage est réalisé d'abord avec de l'eau bouillante, environ de 75°C jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore, Les échantillons sont ensuite rincés avec l'eau froide (3 à 4 fois), Pour assurer totalement le nettoyage de coquille d'œuf.

- **Séchage**

A la fin du lavage, les échantillons sont égouttés puis séchés dans une étuve à une température de 90 °C pendant 24 heures.

- **Broyage**

Le broyage a été réalisé au moyen d'un Broyeur à couteaux, [RETSCH, modèle SM 100] Pour fragmenter la coquille d'œuf à des petites particules, on utilise un tamis à maille 0.75 mm.

- **Tamissage**

Dans cette étape, on doit tamiser les échantillons obtenus après le broyage à un tamiseur, pour obtenir des fractions des particules, avec différents diamètres, La séparation est ensuite effectuée à l'aide de tamis de différentes mailles la Figure III.2 ci-dessous représente les différentes fractions obtenues.

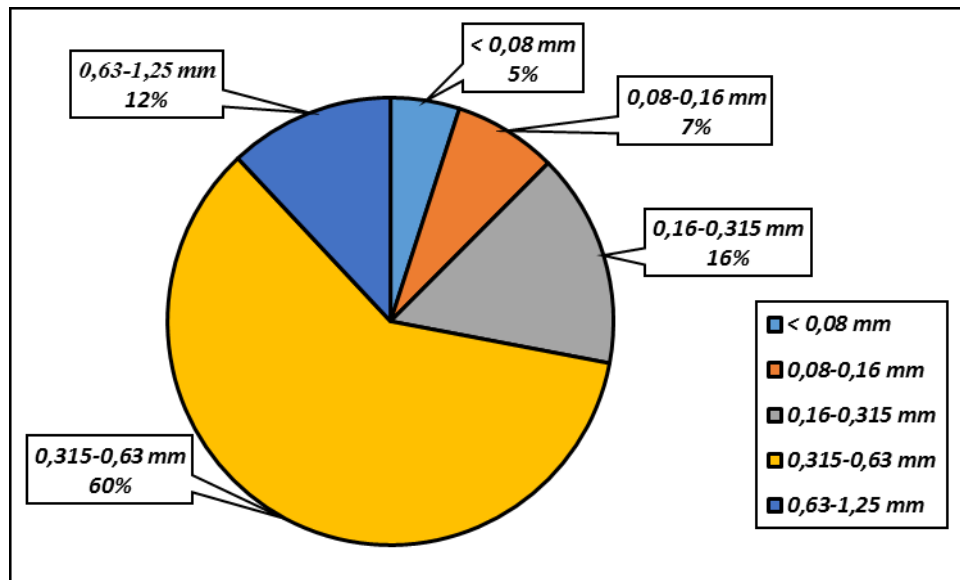


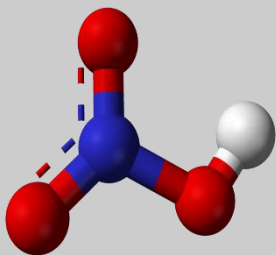
Figure III.2 : les fractions de Tamisage.

### III -2-3-Agent activant

Dans cette étude on a utilisé L'acide nitrique comme Agent active, appelé parfois acide azotique, est un composé chimique de formule brute  $\text{HNO}_3$  et de masse molaire égale à  $63,02 \text{ g.mol}^{-1}$ . En solution aqueuse, il possède un fort pouvoir oxydant et peut donc réagir avec des réducteurs, comme les métaux, pour conduire à la formation d'espèces de degrés d'oxydation inférieurs, rassemble les principales espèces azotées a priori présentes dans l'acide nitrique concentré ou susceptibles d'apparaître lors de sa réduction, en phases liquide [33].

Ses propriétés sont regroupées dans le tableau III.1 ci-dessous.

**Tableau III.1:** propriété de L'acide nitrique [33].

Nom	Acide nitrique
<b>Masse molaire (<math>\text{g.mol}^{-1}</math>)</b>	<b>63,02</b>
Formule chimique	$\text{HNO}_3$
<b>Structure</b>	
Masse volumique	$1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ (70 %)
<b>Pka</b>	<b>-1,37</b>

### III -2-4-Mode de préparation

Après le tamisage, la fraction des particules comprise entre 0.315 et 0.63 mm, représentant 60 % de l'échantillon, a été utilisée comme matière première, cette dernière sécher à  $90^\circ\text{C}$  pendant 2 h avant de subir une activation.

L'échantillon séché (200 g) a été imprégné pendant 24 h avec des solutions de l'acide nitrique en différentes concentrations.

Le taux d'imprégnation ( $X_p$ ,  $\text{mmol.g}^{-1}$ ) est défini comme étant le rapport de la masse de  $\text{HNO}_3$  (mmol) sur la masse de coquille d'œuf sec ayant servi comme précurseur (g). Les propriétés physico-chimiques des charbons actifs préparés avec  $X_p = 0 ; 1,5 ; 3 ; 4,5$  ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ), ont été étudiées.

Les échantillons imprégnés ont été lavés avec l'eau distillée chauffée à 80°C, jusqu'à l'obtention de  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = 7 \pm 0,5$ . Ils sont séchés dans une étuve à 90 °C pendant 24 h. Les matériaux sont préparés dans les creusets en porcelaine et fermer par leur couvercle.

Tous les échantillons sont ensuite carbonisation pendant 1 h à 600 °C avec une vitesse d'augmentation de température 10 °C.min<sup>-1</sup>. Les étapes d'imprégnation et de carbonisation se fait selon le protocole suivant :

**Tableau III.2 :** Les étapes de l'imprégnation

Échantillons	Séchage	Imprégnation Xp mmol. g <sup>-1</sup>	Durée d'imprégnation	Lavage	Séchage
CAC-B	Séchage Pendant 24h à 90 °C	0	/	/	/
CAC-0		0	/	/	/
CAC-1.5		1.5	24 heures	Laver jusqu'à pH neutre	Séchage pendant 24h à 90 °C
CAC-3		3			
CAC-4.5		4.5			

Calcination ou pyrolyse a été réalisé dans le four à PROTHERM FURNACES, Le «Burn-off» représente la perte de masse du la coquille d'œuf imprégné par L'acide nitrique due au traitement thermique à l'étape d'activation :

$$\text{Burn - off \%} = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (16)$$

**Tableau III.3 :** Perte de masse « Burn-off » de CACM

Échantillon	m <sub>0</sub> du CM sec (g)	m <sub>1</sub> du CM après l'imprégné (g)	m <sub>2</sub> du CACM finale (g)	Burn-off (%)
CACM-B	200	200	200	0
CACM-0	200	200	190.42	4.79
CACM-1.5	200	193.75	183.28	5.4
CACM-3	200	166.95	157.17	5.85
CACM-4.5	200	157.76	147.87	6.26

**Tableau III.4 :** Perte de masse « Burn-off » de CACB

Échantillon	m <sub>0</sub> du CB sec (g)	m <sub>1</sub> du CB après l'imprégné (g)	m <sub>2</sub> du CACB finale (g)	Burn-off (%)
CACB-B	200	200	200	0
CACB-0	200	200	190.4	4.8
CACB-1.5	200	190.06	180.71	4.92
CACB-3	200	165.34	156.12	5.57
CACB-4.5	200	159.11	149.06	6.32

### III -3- Caractérisation par adsorption du phénol

Nous utilisons le phénol comme adsorbat pour déterminer la surface spécifique apparente de nos échantillons

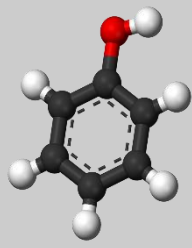
Parmi l'ensemble des polluants organiques de l'eau, le choix du phénol nous a semblé judicieux. Sa structure est simple, mais il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool - OH, tous deux souvent présents dans les polluants aquatiques. Le phénol sera donc un bon moyen d'appréhender les mécanismes et cinétiques d'adsorption des polluants organiques, et de quantifier leur efficacité.

De plus le phénol est un composé très utilisé dans l'industrie chimique. Sa production annuelle s'élève à 3,5 millions de tonnes par an. Les applications sont principalement les résines phénoliques (panneaux isolants de fibres de verre ou de particules de bois), la production de bisphénol pour la synthèse de polycarbonates, de résines époxydes ou de polymères et la fabrication de nylon. Le phénol est très irritant pour les yeux, la peau ou les voies respiratoires. S'il se répand dans les eaux, une dose de 1 mg/L suffit à tuer la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potables doit être inférieure à 0,1 µg/L. Le phénol est toxique par contact avec la peau et par ingestion, il provoque des brûlures

La présence de phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation et de l'utilisation du phénol. La directive des communautés européennes indique une teneur en phénol dans l'eau maximale admissible de 0,5mg/l, alors que Les normes américaines admettent une concentration limite des composés phénoliques dans l'eau de 1mg/l [14] [35].

Ses propriétés sont regroupées dans le tableau III.5 [36].

Tableau III.5 : Propriétés de Phénol

Nom	Phénol
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	94.11
Formule chimique	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
Structure	
pka	9,9
Solubilité (g.l <sup>-1</sup> )	87
Longueur d'onde (nm)	270

### III -3-1-Préparation des solutions du phénol

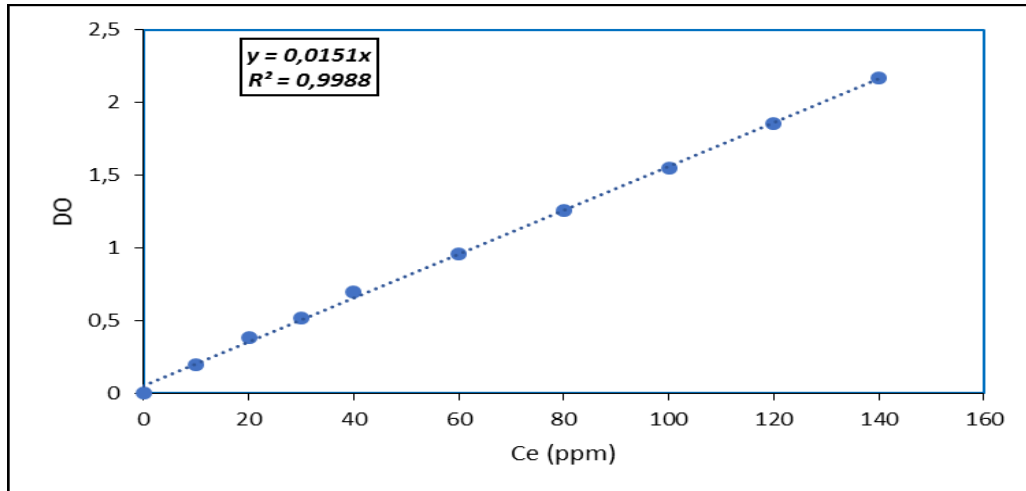
Les solutions du phénol (teneur en phénol  $\geq 99.5\%$ ) ont été préparées en utilisant de l'eau fraîchement distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé des volumes importants (1 litre) de solution mère à une concentration de 1000 (ppm). Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution diluée jusqu'à 100 (ppm).

### III -3-2-La courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage de densité optique (DO) en fonction de concentration de phénol a été obtenue en employant les solutions de phénol de concentrations comprises entre 0 et 140 ppm, les densités optiques ont été mesurées par le spectrophotomètre UV-visible à 270 nm, ((UV-120-02), UNICAM. HeλISO (γ), Type : Helios Gamma).

Les données expérimentales rapportées dans la Figure III.3 Indiquent la relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de régression élevé ( $R^2 = 0,9988$ ).

La concentration en phénol inconnue déterminée à partir de l'équation de la droite de régression linéaire suivante :  $C \text{ (mg. L}^{-1}\text{)} = [(DO/0,0151]$



**Figure III.3 :** Courbe d'étalonnage du phénol en solution aqueuse à 270 nm.

### III -3-3-Protocole expérimental d'adsorption

L'adsorption du phénol sur les différents charbons actifs (CA) a été étudiée sur tous nos échantillons. Ces études d'adsorption ont été réalisées dans des tubes à essais par l'utilisation de 0.5 mg de charbon actif introduit dans 10 ml de solution de phénol avec différentes concentrations initiales dans la gamme 100 – 800 ppm.

Le pH des suspensions est  $\text{pH} = 7$ , le temps de contact entre le phénol et le charbon active gardé dans tous les expériences par 2 h, la température d'adsorption est  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 350 tour/min permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution.

La filtration a été réalisée par l'utilisation d'un entonnoir rempli par le papier filtre, les suspensions ont été conservées dans des tubes spéciaux. Après la filtration on a vérifié que le filtrat est clair et n'est pas colorée.

Les concentrations à l'équilibre (résiduel) de phénol ont été déterminées par spectrophotométrie à 270 nm.

La quantité adsorbée en phénol par un gramme de charbon actif ( $q_e$ ) a été calculés par l'utilisation de l'équation :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)V}{m_{CA}} \quad (17)$$

Où :

$q_e$  : La quantité de soluté adsorbée ( $\text{mg. g}^{-1}$ ) ;

$q_m$  : La quantité maximale de soluté adsorbée ( $\text{mg. g}^{-1}$ ) ;

V : Volume de solution (L) ;

$C_e$  : Concentration massique de soluté ( $\text{mg. L}^{-1}$ ) ;

$C_0$  : Concentration massique initiale de soluté ( $\text{mg. L}^{-1}$ ) ;

$m$  : Masse d'adsorbant utilisé (g).

### III -3-4-Isotherme d'adsorption

Les Figures III.4 et III.5 représentés respectivement les isothermes d'adsorption sur les charbons actifs (CACM et CACB) du phénol en solution aqueuse obtenue expérimentalement. Ces isothermes sont de type **S**, s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement [25].

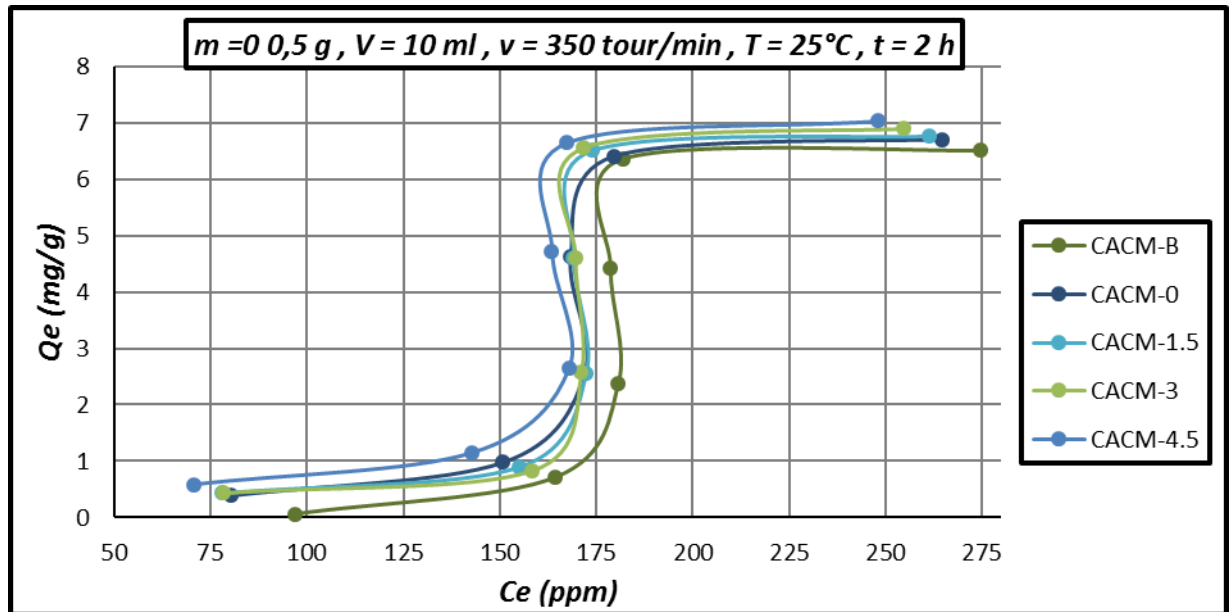


Figure III.4 : Isothermes expérimentales d'adsorption à  $\text{pH}=7 \pm 0.5$  et à  $27^\circ\text{C} \pm 2$  du phénol Sur CACM.

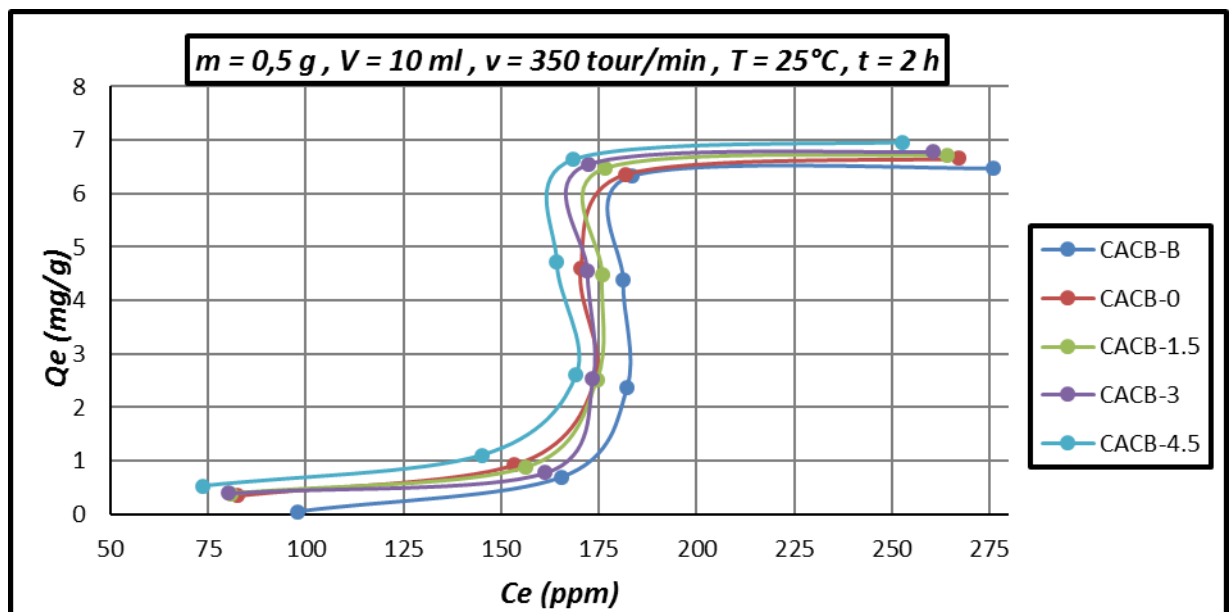


Figure III.5 : Isothermes expérimentales d'adsorption à  $\text{pH}=7 \pm 0.5$  et à  $27^\circ\text{C} \pm 2$  du phénol Sur CACB.

### III -3-5-Effet de carbonisation et le taux d'imprégnation sur le rendement d'adsorption

Le charbon actif préparé dans notre cas a été par voie chimique cet activation comprends deux étapes la première étape est l'imprégnation et la deuxième carbonisation

Dans cette étude ont réalisé des expériences pour tous les échantillons pour vérifier l'effet de carbonisation et l'effet de taux d'imprégnation.

#### III -3-5-1-Effet de carbonisation

On réalise des essais sur la capacité d'adsorption à partir des différentes concentrations initiales de phénol (adsorbat), après l'équilibre d'absorption on peut déterminés la d'adsorption entre les matières bruts et l'autres carbonisés, (tous l'échantillons ne sont pas imprégnés) ; la figure III.6 ci-dessous représenté l'effet de carbonisation.

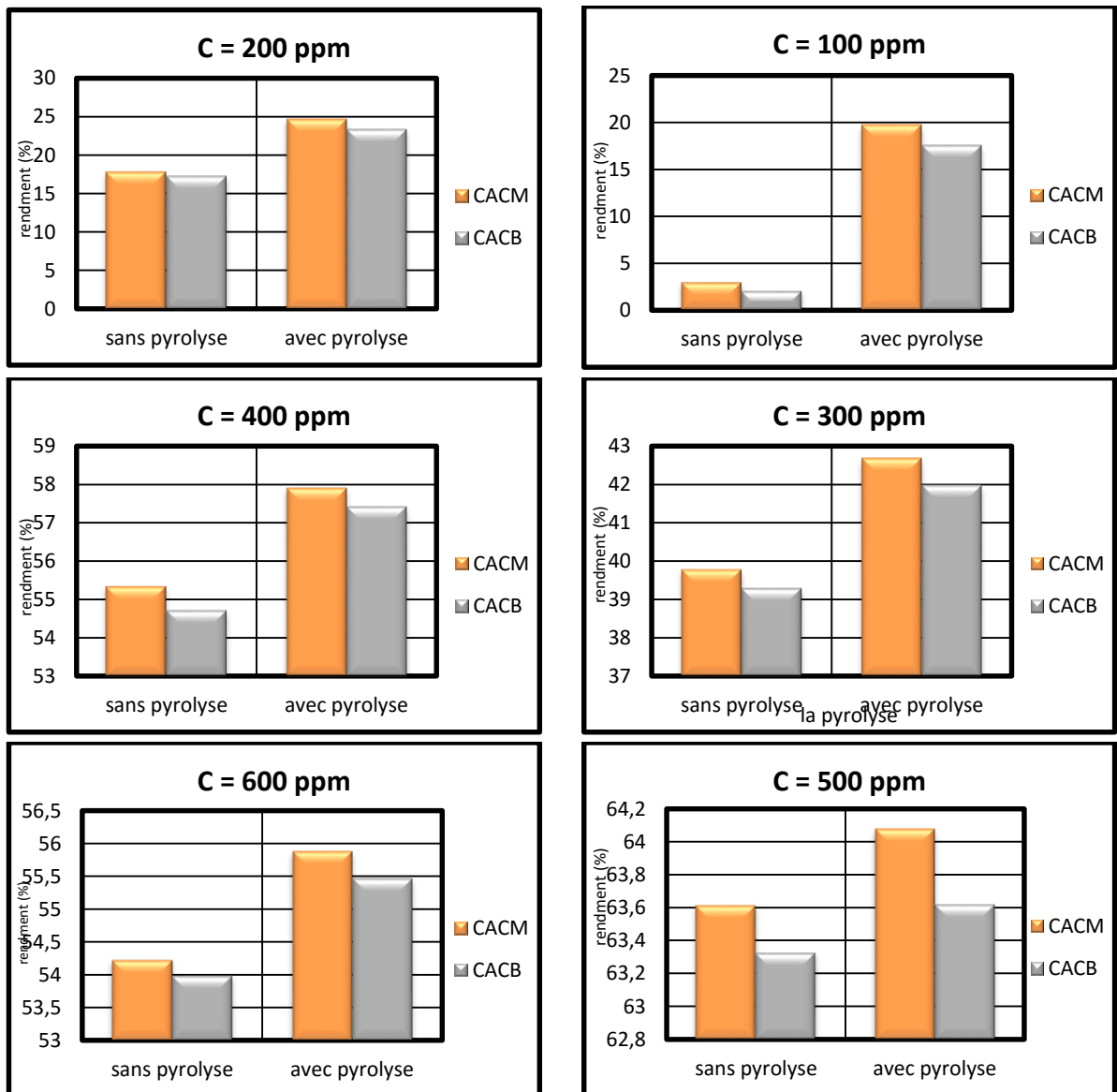
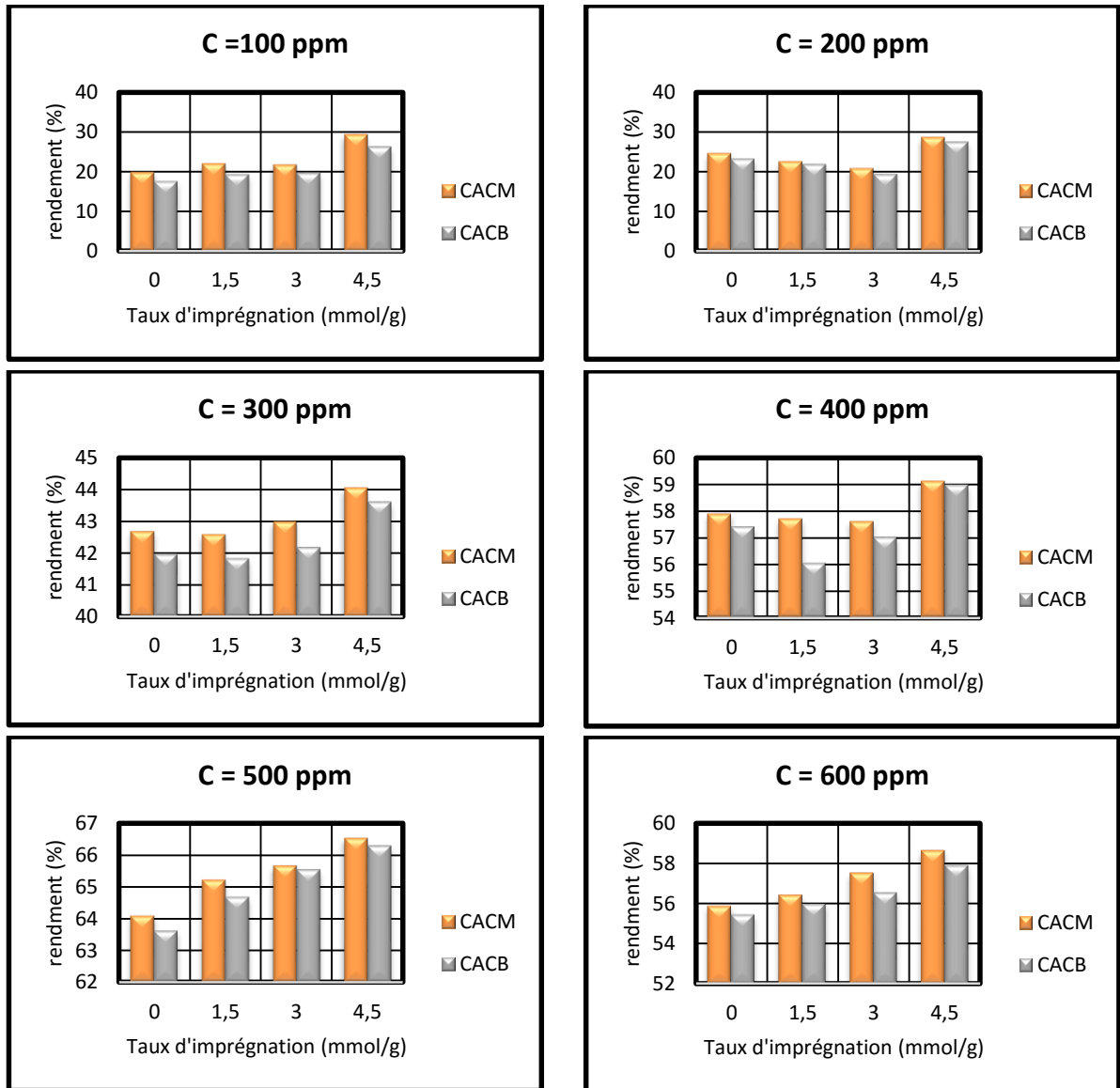


Figure III.6 : l'effet de la carbonisation.



### III -3-5-2-Effet de taux d'imprégnation

On réalise des essais à partir des différentes concentrations et différents taux d'inspiration (tous les échantillons sont carbonisés)



**Figure III.7:** l'effet De Taux d'imprégnation.

D'après les résultats obtenus dans la figure III.7 ci-dessus, le rendement de capacité d'adsorption des échantillons carbonisés élevés par rapport à les échantillons bruts, et lorsque on augmente le taux d'imprégnation la capacité d'adsorption augmente quel que soit la concentration initiale.

### II -3-5-3-La surface spécifique

#### Calcul de la surface spécifique

Après le traçage des courbes des isothermes figure II 4, II5, on a conclu la valeur de capacité maximale  $q_m$  (mg. g<sup>-1</sup>) qui adsorbé par les charbons actifs. Cette dernière ( $q_m$ ) permet de l'estimation de l'aire de la surface spécifique de l'échantillon couverte par la molécule de phénol (SSA) à partir de l'équation :

$$SSA = q_m \times A_m \times N_A \quad (18)$$

Où :  $A_m$  est la surface occupée par un atome de phénol est égale  $52.2 \times 10^{-20}$  m<sup>2</sup> [35].

Le Tableau III.6 représenté les valeurs des surfaces spécifiques obtenus par l'application de l'équation ci-dessus.

**Tableau III.6** : Les airs couvre par le phénol.

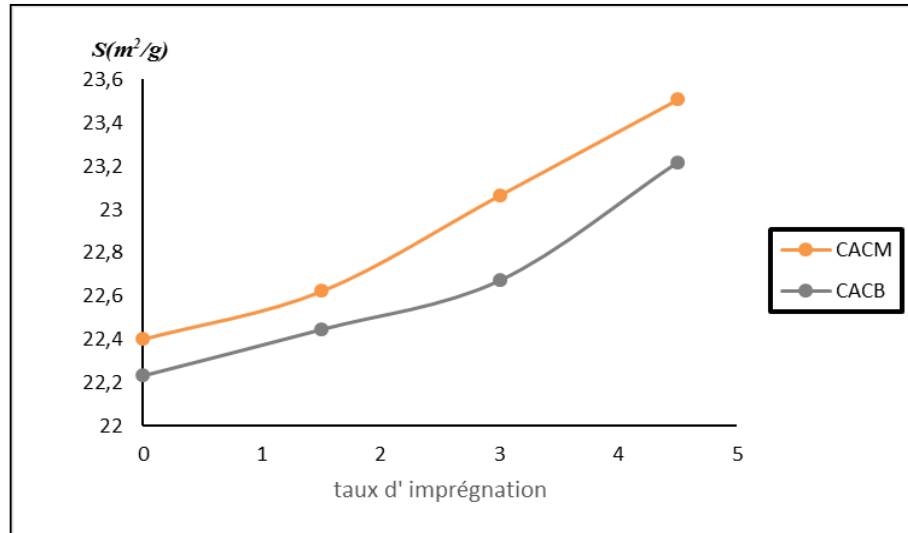
Echantillon	SSA(m <sup>2</sup> /g)	Echantillon	SSA (m <sup>2</sup> /g)
CACM-B	21,73	CACB-B	21,15
CACM-0	22,40	CACB-0	22,23
CACM-1,5	22,62	CACB-1,5	22,44
CACM-3	23,06	CACB-3	22,67
CACM-4,5	23,50	CACB-4,5	23,21

Les surfaces spécifiques sont nettement plus importantes présentant des maximums de 23.5 m<sup>2</sup>/g et minimum de 21.15 m<sup>2</sup>/g respectivement pour les échantillons : CACM-4.5 et CACM-B.

On remarque que la différence entre les deux valeurs concernant la surface spécifique de (CACM-4.5 et CACM-B) ce n'est pas substantielle et significatif.

### III -3-5-4-L'effet de taux d'imprégnation sur la surface spécifique

Figure III.8 : représenté l'effet de taux d'imprégnation sur la surface spécifique ce dernier L'un des facteurs influant sur la capacité d'adsorption



**Figure III.8 :** l'effet de taux d'imprégnation sur la surface spécifique.

La surface spécifique est directement proportionnelle avec l'augmentation de taux d'imprégnation pour les deux charbons CACM, CACB, d'après les résultats obtenus on remarque que les grandes surface spécifique correspondants aux taux d'imprégnation le plus élevés  $X_p = 4.5$ . Toutes les études seront faire à ces deux variétés CACM-4.5 et CACB-4.5.

### III -4-Modélisation d'adsorption par les modèles de Langmuir, Freundlich, d'Elovich et Temkin

Afin de déterminer le type d'isotherme d'adsorption du phénol sur les charbons actifs, nous avons tenté de reproduire les données expérimentales en utilisant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich, d'Elovich et Temkin Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations des isothermes, les figures III. 9 III.10 III.11 III.12 représentés les courbes linières de ces modèles d'isothermes.

Et le tableau III.7: représente les Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich, d'Elovich et Temkin, pour les deux variétés CACM-4.5 ET CACB-4.5

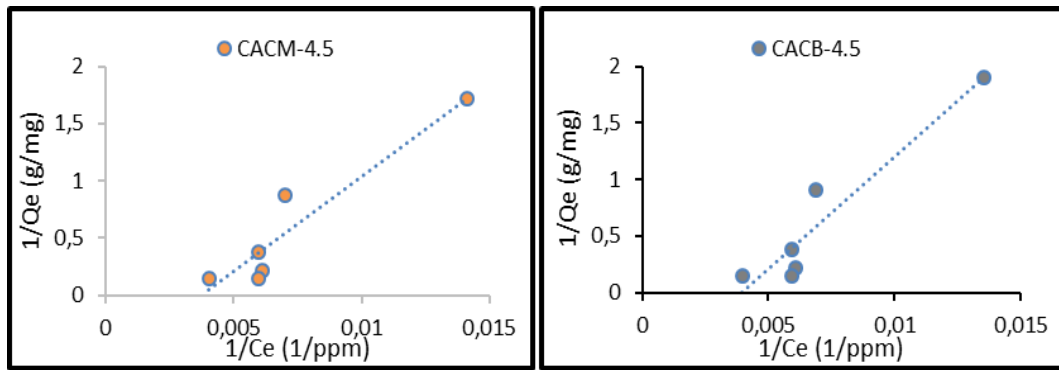


Figure III.9 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir 1.

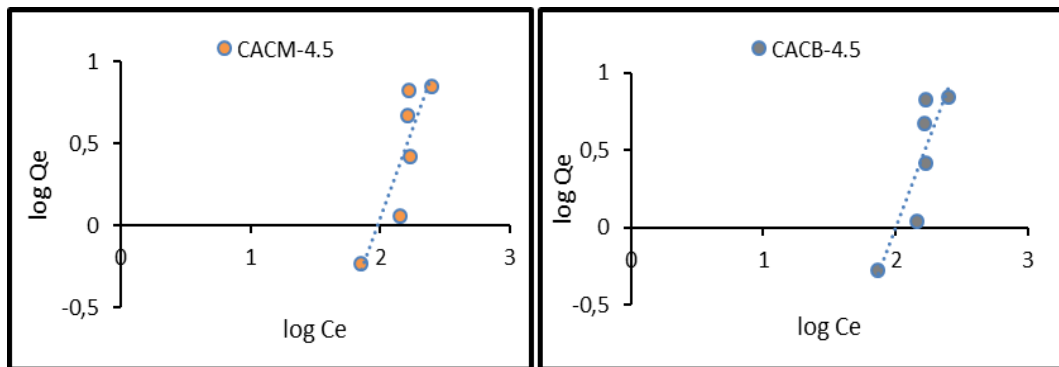


Figure III.10 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

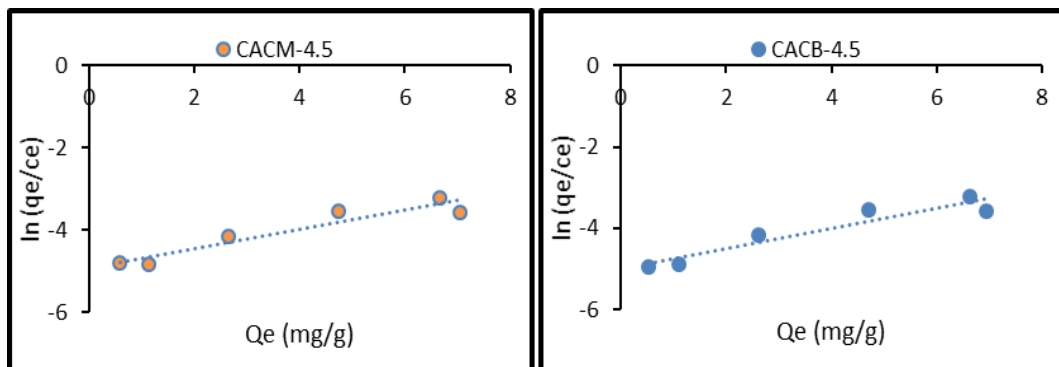


Figure III.11 : Isothermes d'adsorption selon le modèle d'Elovich.

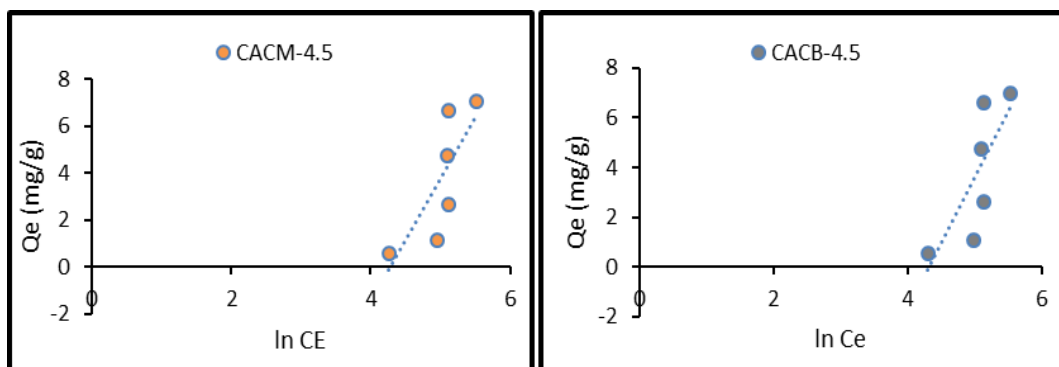


Figure III.12 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin.

**Tableau III.7:** Paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich, d'Elovich et Temkin

Isothermes	Paramètres	CACM-4.5	CACB-4.5
Langmuir	$R^2$	0.7323	0.7094
	$K_L$	222.715	22.46
	$Q_m$ (mg/g)	0.4828	0.4407
	$R_L$	$8.98 \cdot 10^{-6}$	$8.99 \cdot 10^{-6}$
Freundlich	$R^2$	0.7584	0.7593
	$K_f$	$6.062 \cdot 10^{-5}$	$2.96 \cdot 10^{-5}$
	$n_f$	0.4682	0.4413
Temkin	$R^2$	0.6056	0.6062
	KT	0.0138	0.0132
	B	5.212	5.338
Elovich	$R^2$	0.9027	0.9028
	K	$1.7325 \cdot 10^{-3}$	$1.682 \cdot 10^{-3}$
	$Q_m$	4.255	4.016

Les résultats obtenus d'après la modélisation de ces modèles sur les deux variétés CACM-4.5 et CACB-4.5, Montrent que Les paramètres et les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) les formes linéaires de ces modèles ne sont pas adaptées comparables à celles trouvés dans la littérature, Donc la modélisation de Langmuir, Freundlich, d'Elovich et Temkin, dans le cas de notre étude ne sont pas vérifiés.

### III-5-Les paramètres influençant sur l'adsorption de phénol par charbon actif

#### III -5-1-Effet de concentration initial de l'adsorbat

La capacité d'adsorption est directement proportionnelle avec l'augmentation de la concentration initiale pour les deux charbons CACM -4.5, CACB-4.5 dans l'intervalle 100-600 ppm.

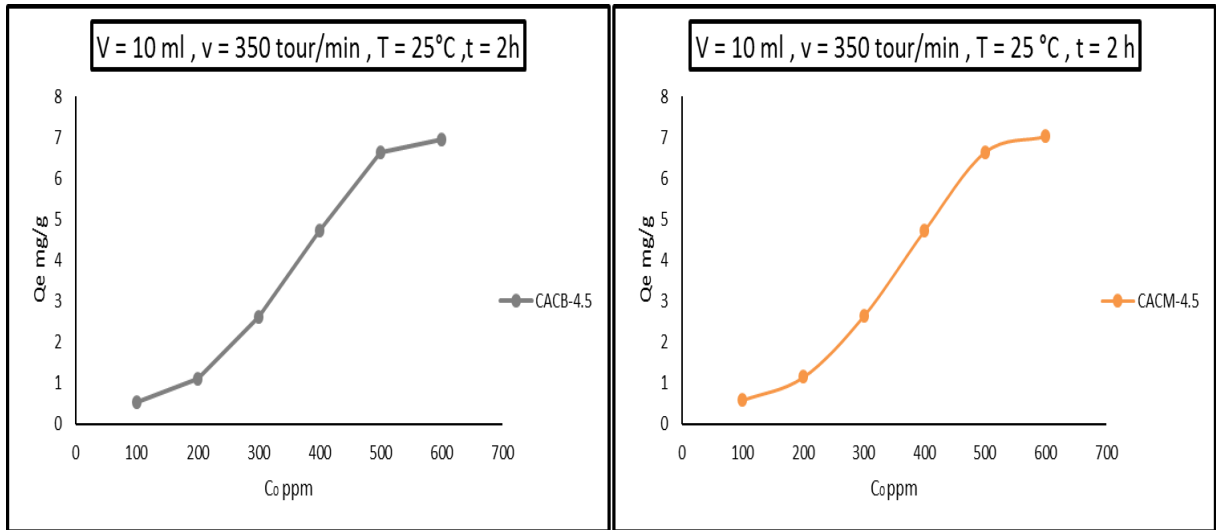


Figure III.13 : l'effet de la concentration initiale de l'adsorbat sur la capacité d'adsorption.

#### III -5-2-Effet de pH

L'effet du pH de la solution sur la capacité d'adsorption du phénol a été étudié sur les charbons actifs suivants (CACM-4.5 - CACB-4.5). La capacité d'adsorption dans l'intervalle acide- neutre presque constante, et dans l'intervalle neutre-base la capacité diminue légèrement.

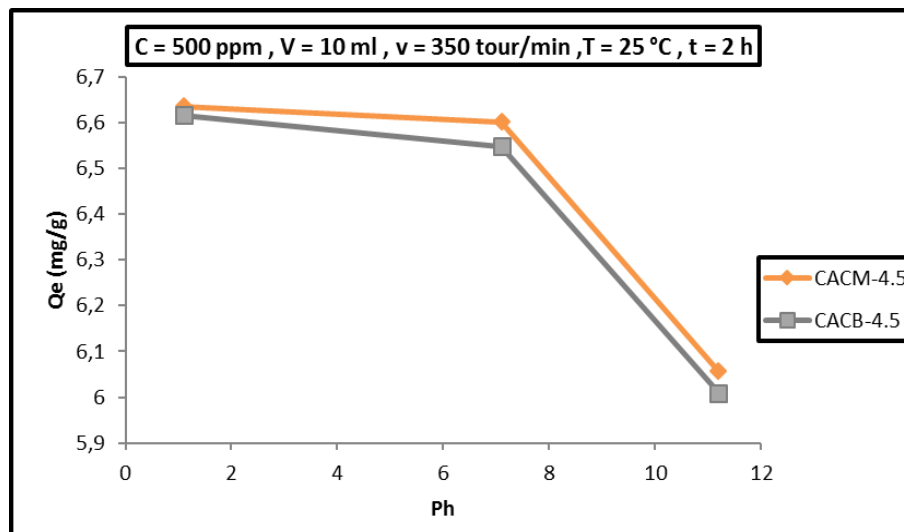


Figure III.14 : l'effet du pH de la solution sur l'adsorption de phénol.

### III -5-3-L'effet de la masse d'adsorbant

La capacité d'adsorption sur les charbons (CACM-4.5 - CACB-4.5) diminue respectivement avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, tel que la capacité d'adsorption très élevée à 0.5 g d'adsorbant par contre très faible à 2.5 g d'adsorbant.

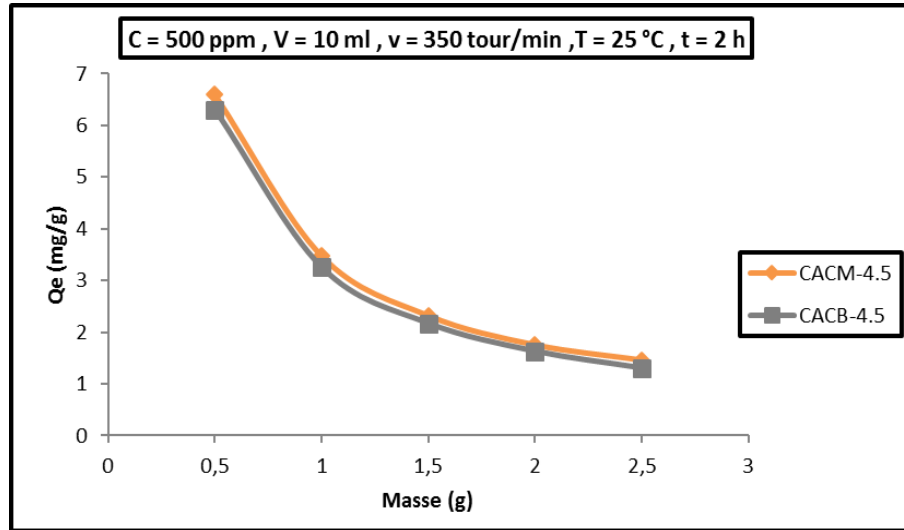


Figure III.15 : L'effet de la masse de CA sur l'adsorption du phénol.

### III -5-4-Effet d'agitation

L'un des facteurs influant sur le mécanisme l'adsorption est la vitesse d'agitation, cette dernière influence sur la résistance créée entre le liquide (l'adsorbat) et le solide (l'adsorbant).

La Figure III.16 : représente L'effet de l'agitation de CA sur l'adsorption du phénol.

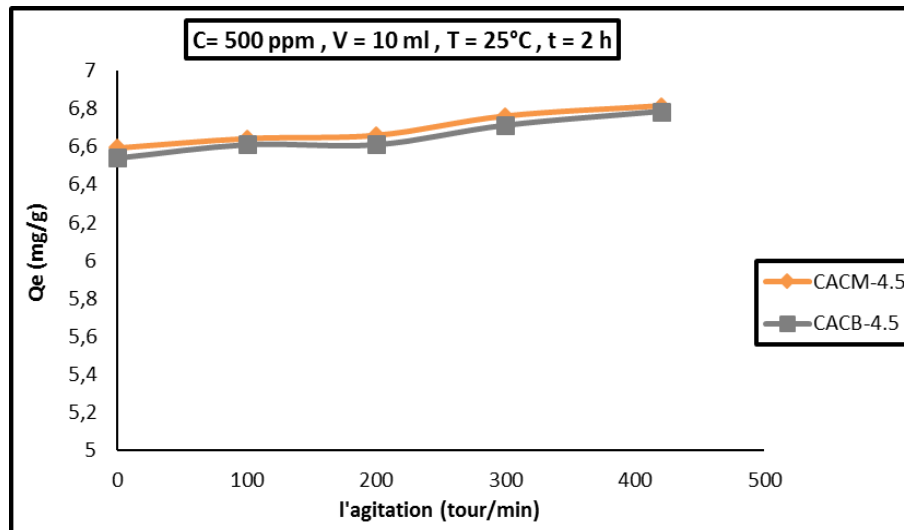


Figure III.16 : L'effet de l'agitation de CA sur l'adsorption du phénol.

Dans l'intervalle d'agitation (0-420) tour/min, la capacité d'adsorption augmente légèrement avec la vitesse d'agitation.

### III -5-5-Effet de temps de contact

L'un des facteurs influant sur l'adsorption est le temps de contact entre temps de l'adsorbant et l'adsorbat, et pour assurer l'équilibre il faut déterminer la cinétique d'adsorption d'adsorbat, ce qui conduit à la valeur du temps d'équilibre nécessaire pour mesurer l'isotherme d'après la figure III.17 ci-dessous, on remarque que l'équilibre est atteint à 10 ~ 20 min.

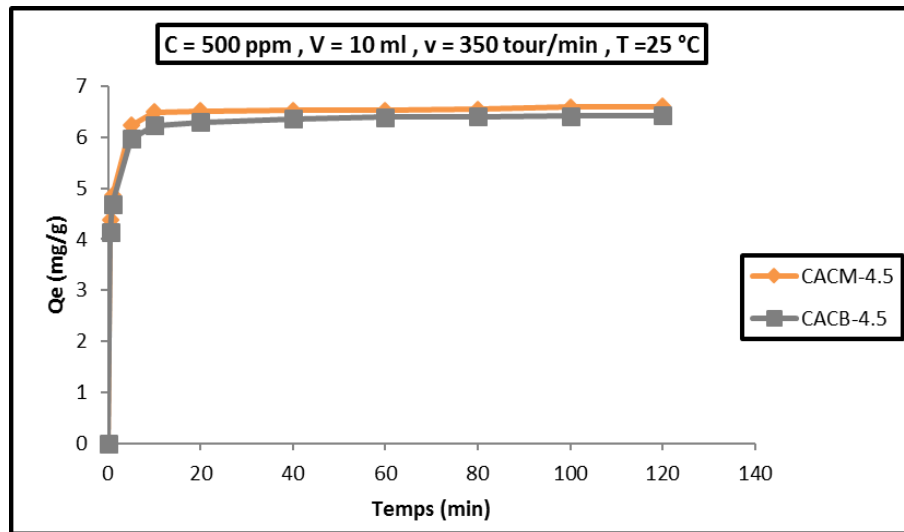


Figure III.17: l'effet de temps de contact de CA sur l'adsorption du phénol.



### III -6-Cinétique d'adsorption

Les tests d'adsorption de phénol sont réalisés en fonction de temps de contact dans une gamme de 0 à 120 min. Un mélange de 0.5 g de masse d'adsorbants (CACM-4.5 CACB4.5) et de concentration initiale 500 ppm a un volume de 10 ml, ce mélange est ensuite laissé sous agitation magnétique à température ambiante et à pH = 7.

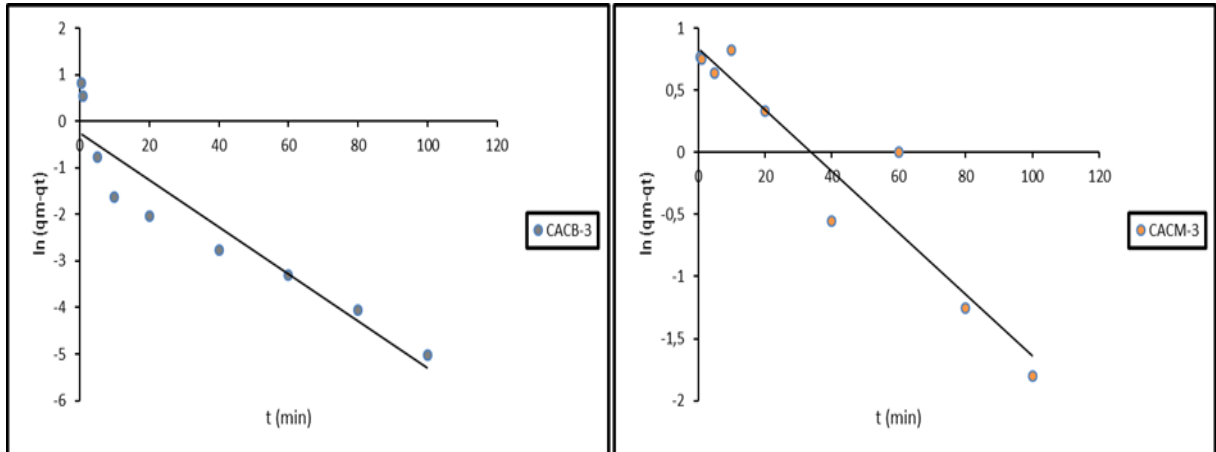


Figure III.18: la représentation de modèle cinétique du pseudo premier ordre.

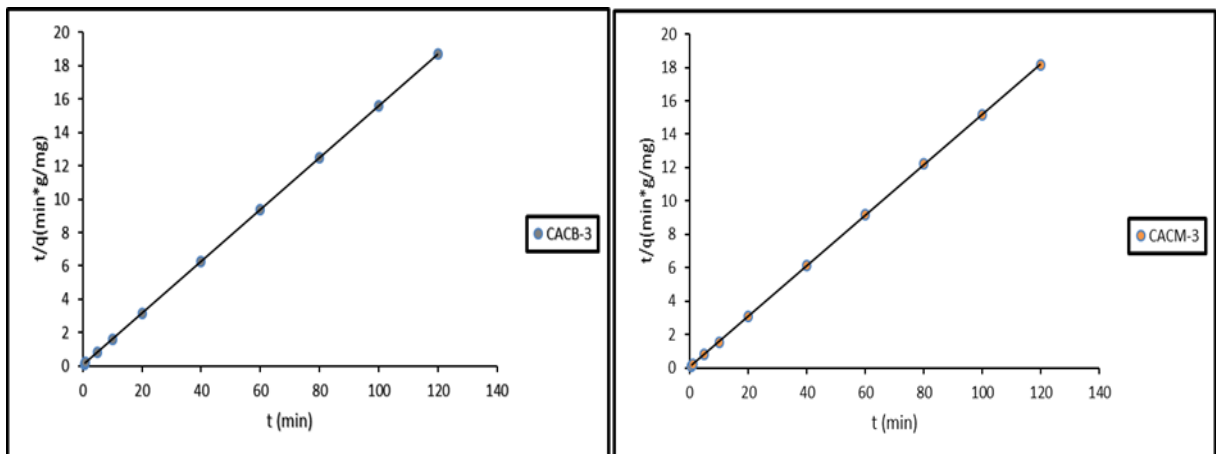


Figure III.19 : la représentation de modèle cinétique du pseudo second ordre.

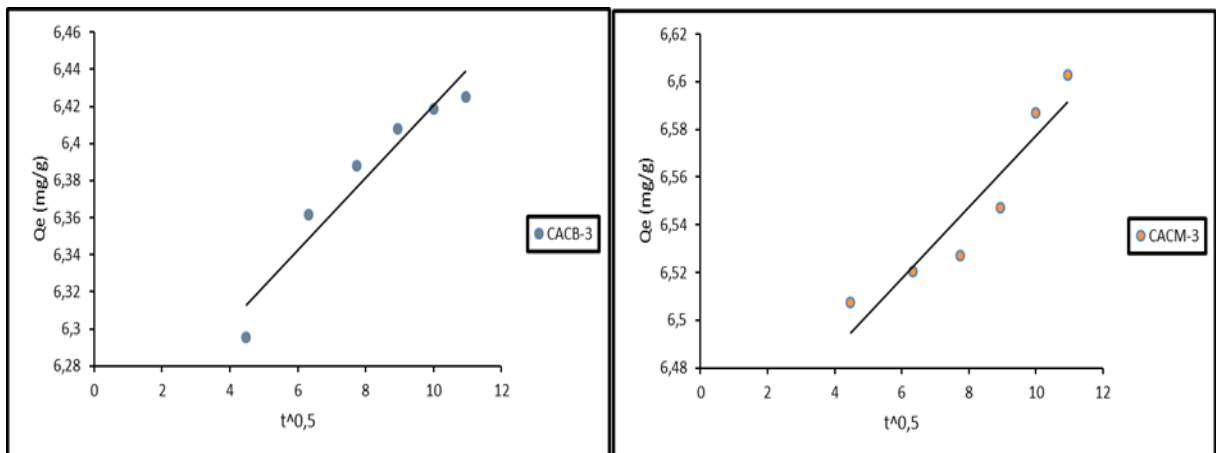


Figure III.20 : la représentation de modèle cinétique de diffusion intra-particulaire.

**Tableau III.8 :** Paramètres des modèles cinétiques et quantités d'adsorption maximales de CACM-4.5 et CACB-4.5

Modèles	Paramètres	CACM-4.5	CACB-4.5
Pseudo 1 <sup>ère</sup> ordre	$R^2$	0.7245	0.7433
	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.0248	0.0504
	$Q_{e.\text{cal}}$ (mg/g)	2.314	0.7792
	$Q_{e.\text{exp}}$ (mg/g)	6.602	6.43
Pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre	$R^2$	1	1
	$K_2$ (g/mg.min)	0.4253	0.3923
	$Q_{e.\text{cal}}$ (mg/g)	6.605	6.443
	$Q_{e.\text{exp}}$ (mg/g)	6.602	6.25
Diffusion intra-particulaire	$R^2$	0.6782	0.6687
	$k_p$ (mg/g $\text{min}^{1/2}$ )	0.015	0.0195
	C	6.4277	6.2255

D'après les résultats du tableau III.8 et les figures III : 18, 19 et 20 ci-dessous, les valeurs des coefficients de corrélations du modèle cinétique de pseudo deuxième ordre  $R^2 = 1$  par rapport aux autres modèles. Ceci montre que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre pour les deux adsorbants étudiés

### III -7-Études par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Des études par spectroscopie-infrarouge (en transmission) des charbons actifs ont été effectuées sur un spectromètre FT-IR (cary 600) à la température ambiante (nombre d'onde compris entre 450 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

L'examen de ce spectre (Figure III.21 et III.22) fait apparaître des bandes d'absorption qui se présentent comme suit :

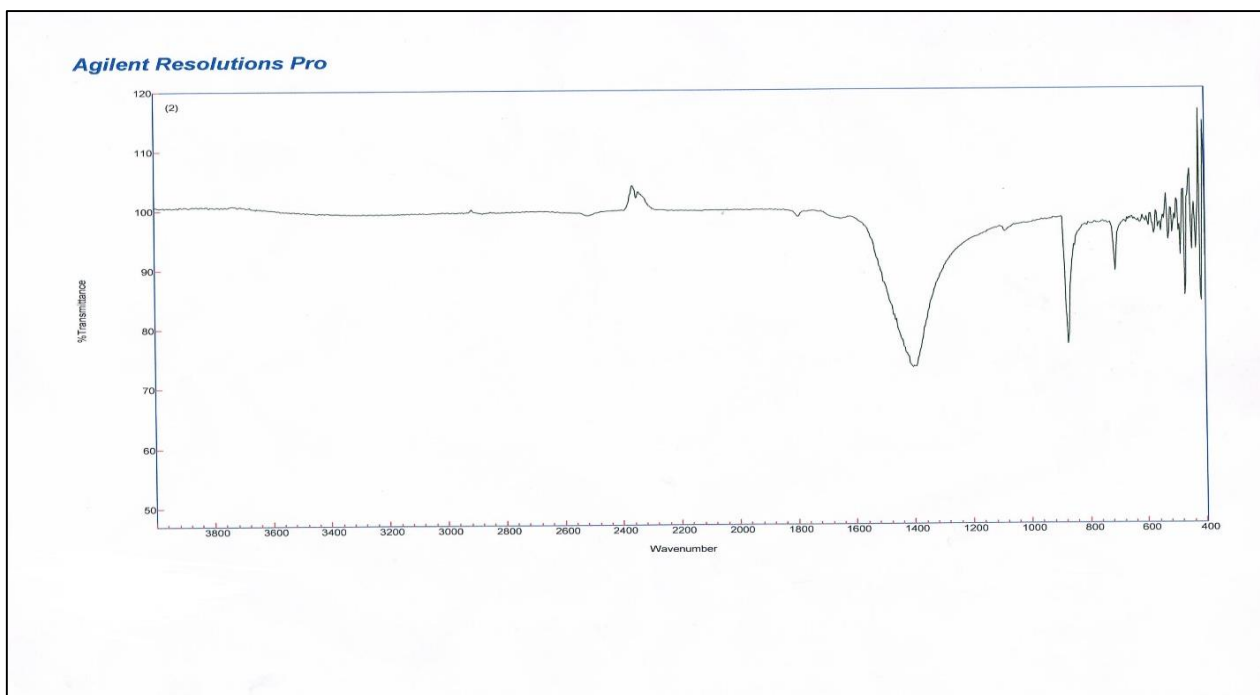


Figure III.21 : spectre FTIR du charbon actif CM-4.5.

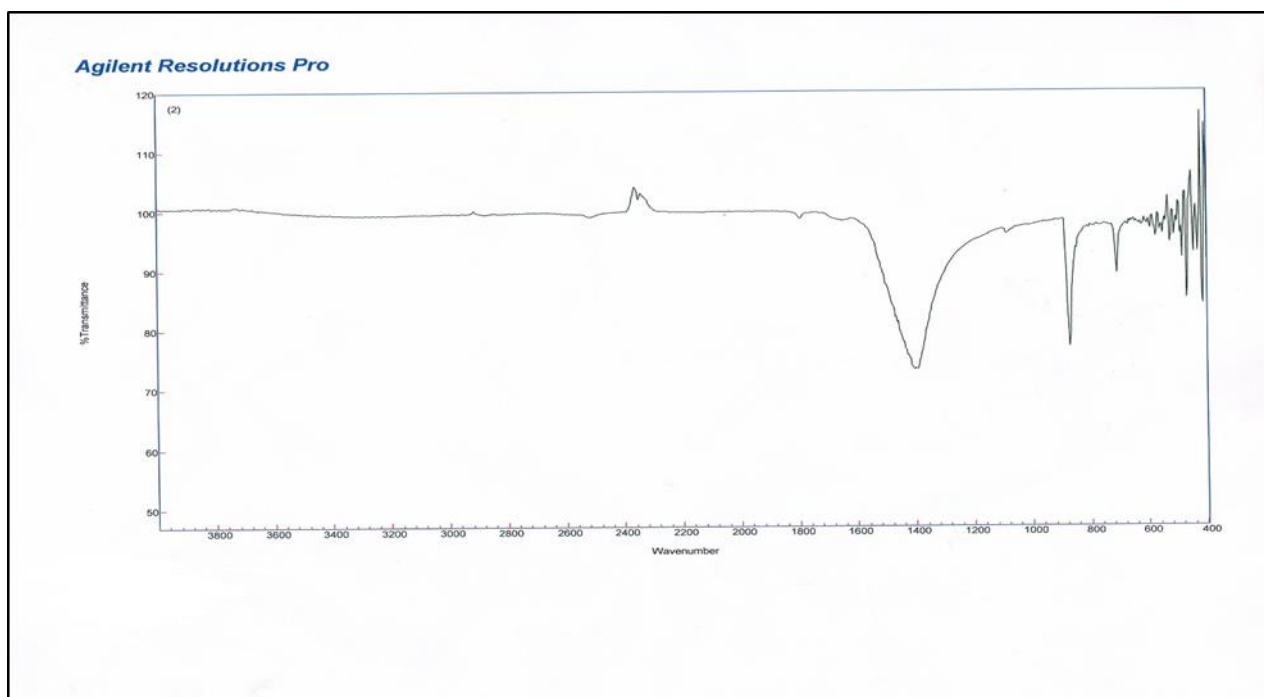


Figure III.22 : spectre FTIR du charbon actif CB-4.5.

L'interprétation de bande d'absorption dans intervalle [1490-1370  $\text{cm}^{-1}$ ] indique une apparition  $\text{CO}_3^{-2}$  [34].

L'interprétation de bande d'absorption dans intervalle [910- 850  $\text{cm}^{-1}$ ] indique une apparition C-O-C [34]. Pour les deux variétés CACM-4.5 et CACB-4.5.

---

## *Conclusion générale*

---

## ***C ONCLUSION GÉNÉRALE***

Cette étude a été réalisée en deux étapes, la première est la préparation des charbons actifs à partir des déchets de coquille d'œufs de deux variétés marronnes et blanc.

La deuxième partie consiste à une étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption.

Les résultats obtenus sont montrés que :

- ✓ L'étude de l'effet de pH montre que la capacité d'adsorption est mieux dans les deux milieux acide / neutre, qu'en milieu basique.
- ✓ L'effet de la masse d'adsorbant sur La capacité d'adsorption diminue respectivement avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.
- ✓ La capacité d'adsorption reste presque constante quel que soit la vitesse d'agitation.
- ✓ Nos charbons actifs sont mieux adsorbés pour les fortes concentrations que pour les faibles concentrations.
- ✓ Le temps de contact est très rapide et presque instantané ou l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 20 min.
- ✓ Le modèle de pseudo de second ordre est le modèle établi dans cette étude pour simuler les cinétiques d'adsorption de phénol sur les charbons activés avec un facteur de corrélation  $R^2 = 1$  pour toutes les concentrations.
- ✓ La caractérisation par la spectroscopie infrarouge indique une apparition des groupements fonctionnels  $\text{CO}_3^{-2}$  et O-C-O correspondant à  $1400 \text{ cm}^{-1}$  et  $880 \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

L'étude des effets de ces paramètres sur les deux variétés permette de déterminer les surfaces spécifiques de  $\text{CACM-4.5} = 23.5 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $\text{CACB-4.5} = 23.21 \text{ m}^2/\text{g}$ , par la comparaison on remarque que les deux valeurs sont presque identiques dans les mêmes conditions opératoires.

En conséquence on peut considérer que notre étude a atteint son but et ouvre la voie à d'autres recherches pour une application plus large de ce type de supports à l'élimination d'autres polluants et plus particulièrement la pollution minérale.

---

---

# *Références bibliographiques*

---

---

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] HAZOURLI, S. et al. " Valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif-exemple des noyaux de dattes." *Rev. Ener. Renouv., ICRES* 7 (2007): p. 187-192.
- [2] GIRGIS, B. et al. " Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid." *Microporeuse and mesoporous materials* 52.2 (2002): p. 105-117.
- [3] ANGIN, D. et al. " Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff." *Applied Surface Science* 280 (2013): p. 705-710.
- [4] OTHMAN, A, M. et al. " Preparation of sulfurized granular activated carbon from Beji Asphalt using concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>." *Tikrit J Pure Sci* 13.3 (2008): p. 1-7.
- [5] ALHAMED, y. et al. " Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates stones activated by ZnCl<sub>2</sub>." *Fuel* 88.1 (2009): p. 87-94.
- [6] VARGAS, Alexandro MM, et al. "Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods." *Journal of environmental management* 92.1 (2011) : p. 178-184.
- [7] BOUCHENAFSA-Saib, N., et al. " Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene." *Applied Catalysis A : General* 286.2 (2005) : p. 167-174.
- [8] NAIT-Merzoug, et al. " Préparation Et Caractérisation D'un Charbon Actif A Base D'un Déchet Agricole." *Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution*, (2016): p. 36-41.
- [9] Gokce, y.et al. " Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol." *Applied Surface Science* 313 (2014): p 352-359.
- [10] ŞAHİN, Ömer, and Cafer Saka. " Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> in two-step pretreatment." *Bioresource technology* 136 (2013) : p. 163-168.

- [11] MARIE Pauline. " Biominéralisation de la coquille d'œuf de poule : caractérisation des protéines de la matrice organique impliquées dans l'initiation de la minéralisation." Thèse de doctorat Université François – Rabelais De Tours, (2015), p. 3, 11.
- [12] TAZEROUTI, Nassima. " Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée. " thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, (2012), p. 15.
- [13] CHAOUCH Noura. " Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées." thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar–Batna, (2014) p. 23, 31, 40, 41, 41.
- [14] HILLEL, Maiza, " Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain." Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, (2009), p. 4, 6, 17, 18.
- [15] AZIRI, Sabrina. " étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants." thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou, (2012), p. 12, 16, 17, 18, 20.
- [16] SEDIRA, Nora. " Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013), p. 32, 36, 45.
- [17] YAHIAOUI, Nouara. " étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2012), p. 35, 37, 38, 45.
- [18] BENHAMED, Imane. "Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique." École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés. Toulouse, (2015), p. 12, 22, 23, 24.
- [19] L, Mohamed. Et al. " Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline (Title)." J. Mater. Environ. Sci, 6, (2015), P. 1049-1059.
- [20] BOUGDAH, Nabil. " Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite." Thèse de Magister en Pollution chimique et environnement. Université 20 Août 1955, Skikda (2007), p. 21.



- [21] BOULKRAH, Hafida. "Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. " Thèse De Magister en Pollution chimique et environnement. Université Du 20 Août 1955 Skikda, (2008), p. 60.
- [22] ERRAIS, Emna." Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques." thèse de doctorat université Strasbourg, (2011), p. 60.
- [23] GERÇEL, Özgül, et al. " Preparation of activated Carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia rigida by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions." Applied surface science 253.11 (2007) : p. 4843-4852.
- [24] BONHOMME, B. R. " Étude De La Contamination Des Milieux Internes De L'œuf Par Salmonella Sérotype Enteritidis." Thèse de Doctorat vétérinaire. Ecole Nationale Vétérinaire d'Alfort, France, (2003), p. 65, 68.
- [25] BOUCIF Assia Epouse Allam. " Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur un charbon actif en poudre." thèse de Magister en Génie de l'Environnement Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, (2008 /2009), p. 11, 12, 14.
- [26] BENAMROUI, Faouzia. " Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture." thèse de magister en Génie Chimique Université Ferhat Abbas Setif-1Ufas (Algérie), (2015), p. 76.
- [27] SALAH, Nadjat Hadj. " Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe." thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes Français, (2012), p. 29, 31, 32.
- [28] ATHEBA, Grah Patrick. " Traitement Des Eaux Par Action Combinée De La Photocatalyse Solaire Et De L'adsorption Sur Charbon Actif : Conception Et Réalisation Du Procédé." Thèse De Doctorat Université Paul Verlaine, Metz, (2009), p. 106.
- [29] AYRAL, Catherine." Elimination De Polluants Aromatiques Par Oxydation Catalytique Sur Charbon Actif." Thèse De Doctorat. Institut National Polytechnique De Toulouse, (2009), p. 9, 18.
- [30] FERNANDEZ Ibanez, Elena. " Etude De La Carbonisation Et De L'activation De Précurseurs Végétaux Durs Et Mous." Thèse de doctorat. Université De Neuchâtel, (2003), p. 16.

- [31] LE PAPE, Hélène. " Etude Des Propriétés Germicides De Fibres De Carbone Activé : Application A La Décontamination De L'air En Cabine D'avion." Thèse de doctorat. L'université De Limoges, (2003), p 200.
- [32] KOLLER, Emilian. Génie chimique. Dunod, (2010), p. 399, 400, 408, 409.
- [33] SICSIC, David. " Modélisation Thermodynamique Et Cinétique De La Réduction De L'acide Nitrique Concentré. " Thèse De Doctorat De L'université Pierre Et Marie Curie (Paris 6), (2011), p. 7.
- [34] DERRICK, Michele R., Dusan Stulik, and James M. Landry. Infrared spectroscopy in conservation science. Getty Publications, (2000), p 194.
- [35] NAMANE, A., et Al. " Determination of The Adsorption Capacity of Activated Carbon Made from Coffee Grounds by Chemical Activation with  $ZnCl_2$  and  $H_3PO_4$ ." Journal of Hazardous Materials 119.1 (2005): p. 189-194.
- [36] PHAN, Ngoc Hoa, et Al. " Production of Fibrous Activated Carbons from Natural Cellulose (Jute, Coconut) Fibers for Water Treatment Applications." Carbon 44.12 (2006) : p. 2569-2577.

## RESUME :

Cette étude s'inscrit dans le cadre de valorisation des sous-produits naturels. Nous nous sommes intéressés à la préparation et la caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs par voie chimique. On utilise l'acide nitrique comme agent activant. Nous avons étudié l'influence des quelques paramètres sur la capacité d'adsorption, à savoir, la concentration initiale, la masse d'adsorbant, le temps de contact, le pH, et la vitesse d'agitation.

L'étude des effets de ces paramètres sur les résultats obtenus concernant la surface spécifique de charbon actif préparée à partir de coquilles d'œufs sont respectivement :

- Charbon actif préparée à partir de coquilles d'œuf blanc avec taux 4.5 mmole/g d'agent activant est : **23.21 m<sup>2</sup>/g**.
- Charbon actif préparée à partir de coquilles d'œuf marron avec taux 4.5 mmole/g d'agent activant est : **23.50 m<sup>2</sup>/g**.

**Mots-clés :** Charbon actif, coquille d'œufs, voie chimique, acide nitrique, adsorption.

## ملخص:

تدخل هذه الدراسة في إطار ترمين النفايات الطبيعية. نهتم بتحضير وتحديد خصائص الفحم المنشط من خلال قشور البيض بالمعالجة الكيميائية باستعمال حمض النيتريك كعامل محفز. تمت دراسة تأثير بعض العوامل على سعة الامتزاز. بمعرفة التركيز الاولي. كتلة الجسم الماز. زمن التلامس. الحموضة وسرعة الرج.

بينت نتائج دراسة هذه العوامل بتحديد السطح النوعي للفحم المنشط المحضر من قشور البيض على التوالي:

- الفحم المنشط المحضر من قشور البيض ببيضاء اللون بمعدل 4.5 mmol/g من العامل المحفز هي: **23.21 m<sup>2</sup>/g**.
  - الفحم المنشط المحضر من قشور البيض بنية اللون بمعدل 4.5 mmol/g من العامل المحفز هي: **23.50 m<sup>2</sup>/g**.
- الكلمات المفتاحية:** الفحم المنشط. قشور البيض. المعالجة الكيميائية. حمض النيتريك. الامتزاز.

## ABSTRACT:

this study drifts under the framework of evaluating the natural waste. It is concerned with preparing and determining the characteristics of the activated carbon emanating from the eggshells via the chemical treatment using nitric acid as a stimulating factor. The study of the effect of some factors on adsorption capacity through knowing the initial concentration, the adsorbent mass, the time of contact, acidity degree and the rapidity of shaking.

The results gained from the study of those factors came to demonstrate the specific surface of the activated carbon derived from the eggshells as follows:

- The activated carbon prepared from the white eggshells average 4.5 mmol/g, from the stimulating factor is **23.21m<sup>2</sup>/g**.
- The activated carbon prepared from the brown eggshells average 4.5 mmol/g from the stimulating factor is **23.50 m<sup>2</sup>/g**.

**Keywords:** activated carbon, eggshells, chemical treatment, nitric acid, Adsorption.