



UNIVERSITE  
JEAN LOROUGNON GUEDE  
**UFR ENVIRONNEMENT**

REPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE

Union-Discipline-Travail

Ministère de l'Enseignement Supérieur et  
de la Recherche Scientifique

ANNEE ACADEMIQUE :  
2020-2021

N° D'ORDRE : 0458 / 2021

N° CARTE D'ETUDIANT :

CI 0416008397

LABORATOIRE :

Sciences et Technologies  
et l'Environnement

## MASTER

### Physique-chimie

Option : Physique-Chimie appliquée à l'environnement

#### THEME :

**ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE  
L'ADSORPTION DE  $\text{Cu}^{2+}$  EN MILIEU AQUEUX PAR  
DES CHARBONS ACTIFS ISSUS DES BIOMASSES  
VEGETALES : ETUDE COMPARATIVE**

Présenté par :

**DOUMBIA Lassiné**

#### JURY

**Président : M. DONGUI Bini Kouamé, Professeur Titulaire,**  
Université Jean Lorougnon Guédé

**Directeur : M. MAMADOU Koné, Professeur Titulaire,**  
Université Nangui Abrogoua

**Encadreur : M. AKESSE Djamatchè Paul Valéry, Maître-Assistant,**  
Université Jean Lorougnon Guédé

**Examineur : M. KOFFI Akissi Lydie Chantal, Maître-Assistant,**  
Université Jean Lorougnon Guédé

Soutenu publiquement  
le : 13/10/2021



UNIVERSITE  
JEAN LOROUGNON GUEDE

**UFR ENVIRONNEMENT**

REPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE

Union-Discipline-Travail

Ministère de l'Enseignement Supérieur et  
de la Recherche Scientifique

**ANNEE ACADEMIQUE**

2020-2021

**N° D'ORDRE :**

0458/2021

**N° CARTE D'ETUDIANT :**

CI0416008397

**LABORATOIRE :**

Sciences et Technologies  
de l'Environnement

**MASTER**

**Physique-chimie**

**Option : Physique-Chimie appliquée à l'environnement**

**THEME :**

**ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE  
L'ADSORPTION DE  $\text{Cu}^{2+}$  EN MILIEU AQUEUX PAR  
DES CHARBONS ACTIFS ISSUS DES BIOMASSES  
VEGETALES : ETUDE COMPARATIVE**

**Présenté par :**

**DOUMBIA Lassiné**

**JURY**

**Président : M. DONGUI Bini Kouamé, Professeur Titulaire,  
Université Jean Lorougnon Guédé**

**Directeur : M. MAMADOU Koné, Professeur Titulaire,  
Université Nangui Abrogoua**

**Encadreur : M. AKESSE Djamatchè Paul Valéry, Maître-Assistant,  
Université Jean Lorougnon Guédé**

**Examineur : M. KOFFI Akissi Lydie Chantal, Maître-Assistant,  
Université Jean Lorougnon Guédé**

**Soutenu publiquement  
le : 13 /10/ 2021**

## **REMERCIEMENTS**

J'exprime mes remerciements à Mme TIDOU Abiba Sanogo Epouse KONE, Professeur Titulaire et Présidente de l'Université Jean Lorougnon Guédé (UJLoG) Daloa pour tous les efforts consentis dans le but d'améliorer les conditions de vie et d'étude des étudiants de ladite Université.

J'exprime ma vive gratitude à M KOUASSI Kouakou Lazare, Professeur Titulaire et Directeur de l'UFR Environnement à l'Université Jean Lorougnon Guédé (UJLoG) Daloa pour la bonne gestion de l'UFR Environnement.

Je voudrais remercier M DIBI Brou le directeur du Laboratoire LSTE (Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement) de l'Université Jean Lorougnon Guédé (UJLoG) Daloa pour avoir accepté de nous accueillir dans son laboratoire.

Je tiens à remercier chaleureusement mon encadreur M AKESSE Djamatchè Paul Valéry, Maitre-Assistant à l'Université Jean Lorougnon Guédé (UJLoG) Daloa pour son encadrement de haute qualité et de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de sa compétence à travers ses nombreux conseils.

Je remercie M DONGUI Bini Kouamé, Professeur Titulaire à l'Université Jean Lorougnon Guédé (UJLoG) Daloa de m'avoir fait honneur de présider mon jury de mémoire de master.

Je remercie également Mme KOFFI Akissi Lydie Chantal, Maitre-Assistant à l'Université Jean Lorougnon Guédé (UJLoG) Daloa d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Que Mesdames et Messieurs les enseignants à l'Université Jean Lorougnon Guédé (UJLoG) Daloa du Département Physique-Chimie-Mathématique-Informatique, trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour leur formation de qualité.

Mes remerciements vont l'endroit de mes amis : Doumbia Aboudramane, Boua Trazié Bi Tra Olivier, Camara Clotentchin, Kanté Fanta Adama, ainsi que toute la promotion pour leur confiance, leur soutien et leur encouragement.

Mes vifs remerciements sont également adressés à toute la famille Doumbia qui a été capitale durant mon cursus universitaire.

## TABLE DES MATIERES

|  | page |
|--|------|
| LISTE DES SIGLES ET ABREVIATION .....                    | vi   |
| LISTE DES TABLEAUX.....                                  | vii  |
| LISTE DES FIGURES .....                                  | viii |
| INTRODUCTION .....                                       | 1    |
| PARTIE I : GENERALITES .....                             | 3    |
| I.1) METAUX LOURDS .....                                 | 3    |
| I.1.1) Définition des métaux lourds .....                | 3    |
| I.1.2) Source des métaux lourds .....                    | 4    |
| I.1.2.1) Source naturelle.....                           | 4    |
| I.1.2.2) Source anthropique.....                         | 4    |
| I.1.3) Toxicité et pollution par les métaux lourds.....  | 5    |
| I.1.4) Le cuivre .....                                   | 6    |
| I.1.5) Effet sur l'environnement .....                   | 6    |
| I.1.6) Les procédés d'élimination des métaux lourds..... | 7    |
| I.2) CHARBON ACTIF .....                                 | 7    |
| I.2.1) Définition du charbon actif .....                 | 7    |
| I.2.2) Elaboration du charbon actif.....                 | 7    |
| I.2.2.1) Matériaux constitutifs.....                     | 7    |
| I.2.3) Les propriétés du charbon actif.....              | 8    |

|  |    |
|--|----|
| I.2.4) Formes de charbon actif.....  | 9  |
| I.2.4.1) Charbon actif en poudre .....                                       | 9  |
| I.2.4.2) Charbon actif en grain .....  | 10 |
| I.3) ADSORPTION.....   | 10 |
| I.3.1) Définition de l'adsorption .....                                      | 10 |
| I.3.2) Types d'adsorption.....   | 11 |
| I.3.2.1) L'adsorption physique ou physisorption .....                        | 11 |
| I.3.2.2) L'adsorption chimique ou chimisorption .....                        | 11 |
| I.3.3) Description du mécanisme d'adsorption.....                            | 12 |
| I.3.4) Facteur influençant le phénomène .....                                | 12 |
| I.3.4.1) Structure de l'adsorbant .....                                      | 12 |
| I.3.4.2) Influence de l'adsorbat .....                                       | 12 |
| I.3.4.3) Influence de la température .....                                   | 13 |
| I.3.5) Cinétique d'adsorption.....   | 13 |
| I.3.5.1) Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)..... | 13 |
| I.3.5.2) Modèle cinétique du pseudo-second ordre.....                        | 13 |
| I.3.5.3) Modèle intra-particulaire.....                                      | 14 |
| I.3.6) Isotherme d'adsorption .....  | 14 |
| I.3.6.1) Modèle de Langmuir .....  | 15 |
| I.3.6.2) Modèle de Freundlich.....   | 16 |

|   |    |
|---|----|
| I.3.7) Thermodynamique de l'adsorption .....  | 16 |
| PARTIE II : MATERIEL ET METHODES .....  | 17 |
| II.1) MATERIEL.....   | 17 |
| II.1.1) Le matériel biologique.....   | 17 |
| II.1.2) La verrerie.....  | 17 |
| II.1.3) Les produits chimiques utilisés.....  | 18 |
| II.1.4) Appareillage.....   | 18 |
| II.2) METHODES .....  | 19 |
| II.2.1) Protocole de préparation du CA .....  | 19 |
| II.2.1.1) Purification.....   | 19 |
| II.2.1.2) Activation.....   | 19 |
| II.2.1.3) Carbonisation .....   | 19 |
| II.2.2) Caractérisation .....   | 20 |
| II.2.2.1) Taux d'humidité.....  | 20 |
| II.2.2.2) Taux de cendre .....  | 20 |
| II.2.2.3) L'indice d'iode.....  | 21 |
| II.2.2.4) Indice de bleu de méthylène .....   | 21 |
| II.2.2.5) Surface spécifique.....   | 21 |
| II.2.3) Réaction de complexation de l'EDTA avec les ions cuivre .....                             | 22 |
| II.2.4) Préparation d'EDTA de concentration $1,80 \cdot 10^{-3}$ M et de la solution tampon ..... | 22 |

|  |           |
|--|-----------|
| II.2.5) Méthode expérimentale .....  | 23        |
| II.2.5.1) Dosage des métaux lourds par spectrophotométrie UV-visible.....                                      | 23        |
| II.2.5.2) Détermination de la courbe d'étalonnage .....  | 23        |
| II.2.5.3) Détermination de la quantité adsorbée et taux d'élimination .....                                    | 23        |
| II.2.5.4) Paramètres influençant la capacité d'adsorption de Cu <sup>2+</sup> sur les charbons actifs<br>..... | 23        |
| II.2.5.4.1) Détermination de l'influence du temps de contact.....  | 23        |
| II.2.5.4.2) Détermination de l'influence de la masse de l'adsorbant .....                                      | 23        |
| II.2.5.4.3) Détermination de l'influence de la concentration initiale de la solution<br>métallique.....        | 24        |
| II.2.5.4.4) Détermination de l'influence de la température sur l'adsorption.....                               | 24        |
| II.2.6) Détermination de la cinétique d'adsorption.....  | 24        |
| II.2.7) Détermination de l'isotherme d'adsorption de Langmuir .....  | 24        |
| II.2.8) Détermination des paramètres thermodynamique d'adsorption .....  | 24        |
| <b>PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>  | <b>25</b> |
| <b>III.1) RESULTATS .....</b>  | <b>25</b> |
| III.1.1) Caractérisation des adsorbants .....  | 25        |
| III.1.2) Spectrophotométrie UV-visible.....  | 25        |
| III.1.3) Courbe d'étalonnage .....   | 26        |
| III.1.4) Paramètres de l'adsorption du Cu <sup>2+</sup> sur les charbons actifs .....                          | 27        |
| III.1.4.1) Influence du temps de contact .....   | 27        |

|   |    |
|---|----|
| III.1.4.2) Influence de la masse de l'adsorbant .....   | 27 |
| III.1.4.3) Influence de la concentration initiale.....  | 28 |
| III.1.4.4) Influence de la température .....  | 28 |
| III.1.5) Etude de la cinétique d'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ sur les charbons actifs ..... | 29 |
| III.1.5.1) Cinétique d'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ sur les charbons actifs .....           | 29 |
| III.1.5.2) Modélisation de la cinétique d'adsorption.....   | 29 |
| III.1.5.2.1) Modèle du pseudo-second ordre .....  | 30 |
| III.1.6) Etude d'isotherme d'adsorption .....   | 31 |
| III. 1.6.1) Modèle de Langmuir .....  | 31 |
| III.1.7) Etude thermodynamique .....  | 32 |
| III.2) DISCUSSION .....   | 33 |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....   | 36 |
| REFERENCES .....  | 37 |

## **LISTE DES SIGLES ET ABREVIATION**

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| <b>T :</b>                           | Toxique   |
| <b>E :</b>                           | Essentiel   |
| <b>CA :</b>                          | Charbon actif                                     |
| <b>EDTA :</b>                        | Acide éthylène diamine tétra-acétique             |
| <b>OMS :</b>                         | Organisation Mondiale de la Santé                 |
| <b>IUPAC :</b>                       | Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée  |
| <b>CAG :</b>                         | Charbon actif en grain                            |
| <b>HT :</b>                          | Haute température                                 |
| <b>CC :</b>                          | Charbon actif issu des Coques de Cabosse de cacao |
| <b>EM :</b>                          | Charbon actif issu des Epluchures de manioc       |
| <b>BM :</b>                          | Bleu de Méthylène                                 |
| <b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> :</b> | Acide orthophosphorique                           |

## **LISTE DES TABLEAUX**

|  | page |
|--|------|
| <b>Tableau I:</b> Quelques principales industries de rejets des métaux lourds .....            | 4    |
| <b>Tableau II:</b> Classification de quelques métaux selon leur densité et leur toxicité ..... | 5    |
| <b>Tableau III :</b> Propriétés physico-chimiques du cuivre .....                              | 6    |
| <b>Tableau IV :</b> Volume et taille des pores .....   | 8    |
| <b>Tableau V:</b> Différences entre la physisorption et la chimisorption .....                 | 11   |
| <b>Tableau VI:</b> Qualité d'adsorption selon Langmuir .....                                   | 15   |
| <b>Tableau VII:</b> Caractéristiques physico-chimiques des CA.....                             | 25   |
| <b>Tableau VIII:</b> Paramètres du modèle de cinétique pseudo-second ordre.....                | 30   |
| <b>Tableau IX:</b> Paramètres de Langmuir issus des isothermes d'adsorption.....               | 32   |
| <b>Tableau X :</b> Les paramètres des grandeurs thermodynamiques .....                         | 33   |

## LISTE DES FIGURES

|  | page |
|--|------|
| <b>Figure 1:</b> Classification périodique des éléments .....  | 3    |
| <b>Figure 2:</b> Représentation schématique des catégories des pores.....  | 8    |
| <b>Figure 3 :</b> Charbon actif en poudre .....  | 9    |
| <b>Figure 4 :</b> Charbon actif en grain .....   | 10   |
| <b>Figure 5:</b> Types d'isotherme d'adsorption.....   | 14   |
| <b>Figure 6 :</b> Coques de cabosse de cacao (a : fraîches ; b : séchées et c : broyées).....  | 17   |
| <b>Figure 7 :</b> Epluchures de manioc (d : fraîches ; e : séchées et f : broyées).....  | 17   |
| <b>Figure 8:</b> Verrerie utilisée .....   | 17   |
| <b>Figure 9 :</b> Réactifs utilisés.....   | 18   |
| <b>Figure 10:</b> Ensemble des appareils de mesure .....   | 19   |
| <b>Figure 11:</b> Formule développée de l'EDTA .....   | 22   |
| <b>Figure 12:</b> Spectre d'adsorption du complexe $[\text{Cu}^{2+}\text{-EDTA}]$ .....  | 26   |
| <b>Figure 13:</b> Courbe d'étalonnage du $\text{Cu}^{2+}$ .....  | 26   |
| <b>Figure 14:</b> Cinétique d'adsorption du $\text{Cu}^{2+}$ par les charbons actifs .....   | 27   |
| <b>Figure 15:</b> Influence de la masse des adsorbants .....   | 27   |
| <b>Figure 16:</b> Influence de la concentration du $\text{Cu}^{2+}$ sur la quantité de soluté adsorbé par les charbons actifs .....            | 28   |
| <b>Figure 17:</b> Taux d'élimination d'ion $\text{Cu}^{2+}$ en solution par adsorption sur charbons actifs en fonction de la température ..... | 28   |
| <b>Figure 18:</b> Cinétique d'adsorption de $\text{Cu}^{2+}$ à différentes concentrations initiales.....                                       | 29   |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure 19:</b> Cinétique de pseudo-second ordre des cations $\text{Cu}^{2+}$ à différentes concentrations initiales..... | 30 |
| <b>Figure 20:</b> Isothermes de Langmuir .....  | 31 |
| <b>Figure 21:</b> Variation de $\text{Ln}(k_d) = f(1/T)$ .....  | 32 |

## ***INTRODUCTION***

## INTRODUCTION

Ces derniers temps, les activités industrielles dans les pays développés, sous-développés et en développement sont confrontées à de nombreux problèmes dus à l'élimination inappropriée des déchets. Celles-ci ont entraîné l'apparition de contaminants dans les plans d'eau, entraînant de graves conséquences sur la santé, même à de faibles concentrations. Ces activités industrielles génératrices de pollution couvrent de nombreux domaines tels que : le textile, la tannerie, les produits pharmaceutiques, les engrais, l'exploitation minière et les intrants. D'autres activités anthropiques ont également contribué à l'augmentation des eaux contaminées dans le monde entier.

A cet effet, il est très important de vérifier et équilibrer la qualité de l'eau. Il s'agit, en particulier, de vérifier si leurs concentrations en polluants sont supérieures aux limites admissibles afin de les rendre aptes à la consommation humaines et d'autres fins (Mustapha *et al.*, 2019).

Afin de préserver l'environnement, notamment les ressources en eaux, une prise de conscience écologique portée sur la décontamination des métaux lourds a poussé les chercheurs de différents horizons à développer des techniques et méthodes de dépollution. Parmi celles-ci nous pouvons citer les procédés de la précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption (Sedira, 2013).

Parmi ces méthodes, l'adsorption est une technique très utilisée car c'est un procédé moins onéreux contrairement aux autres (Berbar & Karali, 2018 ; Zerari, 2020). Son principe repose sur la fixation des métaux sur un matériau solide appelé adsorbant. Dans ce procédé différents types d'adsorbants sont employés tels que les résines, les zéolites, le charbon actif...etc. (Terdkiatburana *et al.*, 2008).

L'adsorbant le plus répandu dans les applications est le charbon actif (Berbar & Karali, 2018). Mais le coût élevé de ce dernier sur le marché a motivé les chercheurs à utiliser la biomasse à faible coûts pour l'élimination des métaux lourds. Les charbons actifs issus des résidus agricoles ont été utilisés pour éliminer les métaux en raison de leurs excellentes propriétés d'adsorption (Berbar & Karali, 2018). L'une de ces propriétés est sa capacité à adsorber les métaux lourds ainsi que les substances organiques contenues dans des solutions aqueuses. En outre, ces propriétés seraient dues à leurs surfaces spécifiques élevées, leurs structures poreuses et leurs acidités naturelles. Son importance reste toutefois soumise à

l'influence de plusieurs paramètres : température, pH, nature de l'élément adsorbé. (Zerari, 2020).

C'est dans cette optique que s'inscrit la présente étude élaborée au Laboratoire des Sciences de Environnement de l'Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa (Côte d'Ivoire). Afin de valoriser certains déchets agricoles rejetés dans notre environnement, les déchets sélectionnés sont les épluchures de manioc et les coques de cabosse de cacao pour l'élimination du cuivre en milieu aqueux. C'est dans ce cadre que se situe notre étude dont le thème est intitulé : Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  en milieu aqueux par des charbons actifs issus des biomasses végétales : Etude comparative. L'objectif de cette étude est de déterminer le charbon le plus performant issu des biomasses végétales locales (coques de cabosse de cacao et épluchures de manioc). Les objectifs spécifiques sont les suivants :

- Caractériser les charbons actifs fabriqués à partir des coques de cabosse de cacao et d'épluchures de manioc ;
- Déterminer les paramètres d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par les différents charbons actifs étudiés ;
- Comparer le pouvoir adsorbant des différents charbons actifs.

Le présent mémoire est constitué de trois (3) parties comme suit :

La première partie de ce mémoire, comprend une synthèse bibliographique qui regroupe la généralité sur les métaux lourds, sur les charbons actifs et sur l'adsorption. La deuxième partie est dédiée à la présentation du matériel et des méthodes. Enfin, la dernière partie est consacrée à la présentation des résultats obtenus et leur discussion. Ce mémoire s'achève par une conclusion et des perspectives de recherche.

***PARTIE I : GENERALITES***

## PARTIE I : GENERALITES

### I.1) METAUX LOURDS

#### I.1.1) Définition des métaux lourds

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse  $5 \text{ g/cm}^3$  (Huynh, 2009). Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de trace : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt et manganèse. Les plus toxiques sont le plomb, le cadmium et le mercure (Ababsa, 2013).

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 ;

Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ( $Z=11$ ) (Figure 1)

- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd, tout métal réagissant avec la pyrimidine ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ). Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb, l'étain (Sn) et le zinc (Zn) (Sedira, 2013).

|               |    |                 |               |    |    |    |    |    |    |    |    |               |    |    |    |    |    |  |
|---------------|----|-----------------|---------------|----|----|----|----|----|----|----|----|---------------|----|----|----|----|----|--|
| <b>Bloc s</b> |    |                 |               |    |    |    |    |    |    |    |    | <b>Bloc p</b> |    |    |    |    |    |  |
| H             |    | ■ Métaux lourds |               |    |    |    |    |    |    |    |    |               |    |    |    |    | He |  |
| Li            | Be |                 |               |    |    |    |    |    |    |    |    | B             | C  | N  | O  | F  | Ne |  |
| Na            | Mg | <b>Bloc d</b>   |               |    |    |    |    |    |    |    |    | Al            | Si | P  | S  | Cl | Ar |  |
| K             | Ca | Sc              | Ti            | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga            | Ge | As | Se | Br | Kr |  |
| Rb            | Sr | Y               | Zr            | Nb | Mo | Te | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In            | Sn | Sb | Te | I  | Xe |  |
| Cs            | Ba | La              | Hf            | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl            | Pb | Bi | Po | At | Rn |  |
| Fr            | Ra | Ac              | <b>Bloc f</b> |    |    |    |    |    |    |    |    |               |    |    |    |    |    |  |
| Lanthanides   |    | Ce              | Pr            | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er            | Tm | Yb | Lu |    |    |  |
| Transuraniens |    | Th              | Pa            | U  | Np | Pu | Am | Cm | Cf | Bk | Es | Fm            | Md | No | Lr |    |    |  |

**Figure 1:** Classification périodique des éléments

## I.1.2) Source des métaux lourds

### I.1.2.1) Source naturelle

Parmi les sources naturelles, on cite l'activité volcanique et l'altération des roches. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma (Tizaoui, 2013).

### I.1.2.2) Source anthropique

Les métaux sont énormément utilisés dans l'économie mondiale. Ainsi, l'extraction et l'utilisation de matières premières, comme les combustibles fossiles par exemple sont des sources de contamination communes. De nos jours, plusieurs activités humaines ont conduit à une augmentation de la pollution par les métaux lourds. Ainsi, les domaines les plus polluants sont :

- L'agriculture et l'utilisation massive des engrais (avec leur impuretés), des pesticides, de l'épandage des boues d'épuration, des lisiers, etc ;
- L'industrie et ses rejets de poussières contenues dans les fumées émises, ou ses rejets d'effluents gazeux ou liquides ;
- L'urbanisation et ses décharges de déchets urbains, l'augmentation de la circulation automobile et de la combustion de sources d'énergie fossile, etc. (Didier, 2010).

Les principales industries sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tableau I)

**Tableau I:** Quelques principales industries de rejets des métaux lourds

*Source : Safa, 2015*

| Types d'industries                       | Types de métaux lourds |
|--|------------------------|
| Combustibles minéraux solides            | As, cd, Cu             |
| Combustion du pétrole                    | As, Ni, Cd, Cu, Se, Zn |
| Combustion du charbon                    | Hg, Zn                 |
| Combustion fioul lourd                   | Hg                     |
| Combustion biomasse                      | Cd                     |
| Incinération des déchets                 | Cd, Cu, Hg, Zn         |
| Production de verre                      | As, Cr, Se             |
| Fabrication de certains verres (cristal) | Pb                     |

### I.1.3) Toxicité et pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds sont des micros polluants de nature, et peuvent entraîner des nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles. La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état de traces, certains métaux considérés comme toxiques sont en fait des éléments essentiels pour les processus métaboliques des organismes vivants. Par exemple : Zn, Cu, Mn, Fe et Cr, qui sont indispensables à la croissance et au bien-être des êtres vivants, y compris de l'homme. Mais ils peuvent être toxiques lorsque les organismes acquièrent des concentrations supérieures à la norme. D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques (Chiffolleau *et al.*, 2001 ; Miquel, 2001 ; Amoura, 2011).

**Tableau II:** Classification de quelques métaux selon leur densité et leur toxicité

*Tiré de Miquel (2001).*

| Métal | Plantes | Animaux | Densités (en g/cm <sup>3</sup> ) |
|-------|---------|---------|----------------------------------|
| Pt    | T       |         | 21,4                             |
| Hg    | T       | T       | 13,59                            |
| Pb    | T       | T       | 11,34                            |
| Mo    | E       | E T     | 10,20                            |
| Cu    | E T     | E T     | 8,92                             |
| Ni    | T       | E       | 8,90                             |
| Co    |         | E       | 8,90                             |
| Cd    | T       | T       | 8,65                             |

T : Toxique, E : Essentiel

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer leur émission en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés. On distingue ainsi, les émissions atmosphériques, les rejets dans l'eau, la règle d'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Leur devenir dépend de nombreux facteurs parmi lesquels le sol et son acidité (Si Labri & Djeddi, 2018). La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes (Arris, 2008).

#### I.1.4) Le cuivre

De numéro atomique 29 ( $Z = 29$ ), le cuivre est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivité thermique et électrique élevées (Tableau III). Il résiste à l'air et à l'eau. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. Il entre dans la composition de plusieurs éléments chimiques tels que le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain) etc. Le cuivre est un matériau beaucoup utilisé à cause de ses propriétés de bon conducteur thermique et électrique. Les sels de cuivre (sulfate, acétate et dérivés organiques) sont utilisés dans de nombreux domaines : en agriculture (fongicides ou algicides), pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (Arris, 2008).

**Tableau III** : Propriétés physico-chimiques du cuivre

*Extrait de Sedira (2013).*

|                                     |                              |
|-------------------------------------|------------------------------|
| <b>Numéro atomique</b>              | 29                           |
| <b>Masse atomique</b>               | 63,546 g/mol                 |
| <b>Electronégativité de Pauling</b> | 1,9                          |
| <b>Masse volumique</b>              | 8,9 g/cm <sup>3</sup> à 20°C |
| <b>Température de fusion</b>        | 1085°C                       |
| <b>Température d'ébullition</b>     | 2562°C                       |

#### I.1.5) Effet sur l'environnement

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune par ceux-ci entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson. Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'OMS (Sedira, 2013).

### **I.1.6) Les procédés d'élimination des métaux lourds**

Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination de ces métaux. Les plus utilisées sont : la filtration par membrane, l'échange d'ions, la fixation biologique, la précipitation chimique, l'électrocoagulation-floculation et l'adsorption

## **I.2) CHARBON ACTIF**

Le charbons actif (CA) est connu pour le traitement de l'eau depuis 2000 ans. Il a été commercialisé au début du XX<sup>ème</sup> siècle pour la décoloration du sucre principalement. Dès 1930, il est utilisé dans le traitement de l'eau pour supprimer l'odeur et le goût. A cette époque, il n'était disponible que sous forme de charbon en poudre. Le charbon actif en grain a vu le jour durant la première guerre mondiale : il était dans les masques à gaz (Jinyan, 2005).

### **I.2.1) Définition du charbon actif**

Le CA est un adsorbant connu depuis longtemps se caractérisant par, entre autres, sa grande surface spécifique, sa structure poreuse et sa thermo-stabilité (Chen *et al.*, 2011). Il peut être préparé à partir de toute matière solide contenant une grande proportion de carbone (Ioannidou & Zabaniotou, 2007 ; Soleimani & Kaghazchi, 2008) souvent par carbonisation suivie d'une activation chimique ou physique.

### **I.2.2) Elaboration du charbon actif**

#### **I.2.2.1) Matériaux constitutifs**

L'élaboration du CA est rendue possible à partir des matériaux contenant du carbone. La qualité du CA sera influencée par les constituants utilisés pour sa fabrication (le choix des constituants dépendra de leurs disponibilités). En fonction des origines des matières premières, nous distinguons :

- le charbon actif végétal ;
- le charbon actif animal ;
- le charbon actif minéral.

### ❖ Origine végétale

Quelques produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs : pailles de maïs (Lanzetta & Di Blasi, 1998); noyaux d'olive (Minkova *et al.*, 2001) et coques d'arachides (Girgis *et al.*, 2002).

### ❖ Origine animale

Les CA d'origine animale sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair (Gueye, 2009).

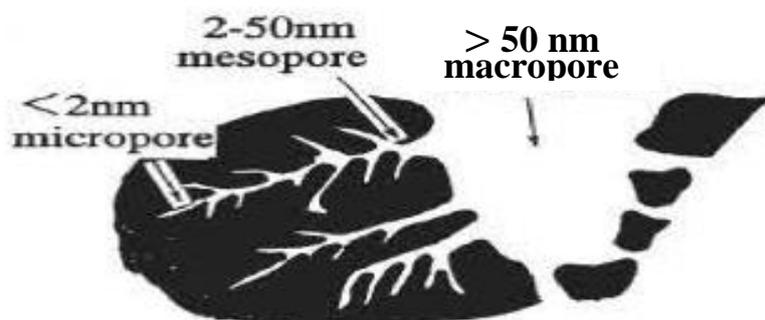
### ❖ Origine minérale

Les CA sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles tels que le charbon minéral houille, la coke ou la tourbe (Gueye, 2009).

## I.2.3) Les propriétés du charbon actif

La caractérisation et la détermination des conditions d'utilisation d'un CA passent par la connaissance d'un certains nombres de paramètres :

- **Le volume et la taille des pores** : Selon la classification IUPAC, le volume et la taille des charbons actifs sont repartis en trois (3) classes (Figure 2).



**Figure 2:** Représentation schématique des catégories des pores

**Tableau IV :** Volume et taille des pores

| Pores      | Diamètre (nm)         | Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g) |
|------------|-----------------------|------------------------------------|
| Macropores | Supérieur à 50        | 0,2 - 0,8                          |
| Mésopores  | Comprise entre 2 - 50 | 0,02 - 0,1                         |
| Micropores | Inférieur à 2         | 0,2 - 0,6                          |

- **La surface spécifique** : Elle correspond à la surface des pores. Plus le volume poreux est important, plus la surface développée est énorme (de 500 à 1500 m<sup>2</sup>/g). Ce sont essentiellement les mésopores et micropores qui créent de la surface. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface (Jinyan, 2005).

- **La taille des grains** : La vitesse d'adsorption est fonction de la taille des grains autrement dit, plus le grain est petit, plus le transfert est rapide.

- **La dureté** : C'est la résistivité de l'adsorbant au tassement et à la vibration pendant le processus de lavage.

- **La densité** : Plus le charbon est activé, plus il est léger. La densité indique le niveau d'activation du CA. La densité conditionne l'efficacité des traitements et c'est également un élément déterminant de son prix. La densité utilisée pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0,20 et 0,55 g/cm<sup>3</sup>. L'expérience montre que quand la densité est supérieure à 0,35 g/cm<sup>3</sup>, le lit du CA fonctionne mieux (Richard & Fiessinger, 1970).

- **L'indice d'iode** : Il permet de tester la capacité d'adsorption du CA sur l'iode prise comme substance de référence. L'indice est fonction du nombre de micropores. Ainsi, plus il est grand, meilleur est le niveau d'activation et donc meilleure sera la capacité d'adsorption.

- **La teneur en cendres** : Elle est importante car elle peut gêner la mise en place du charbon. La teneur en cendres du CA appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas dépasser 10% (Richard & Fiessinger, 1970).

#### **I.2.4) Formes de charbon actif**

Le CA existe sous deux formes : en grain ou en poudre.

##### **I.2.4.1) Charbon actif en poudre**

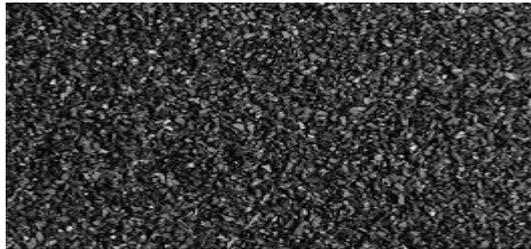
Le CA en poudre prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 µm. Sous cette forme, il s'utilise souvent pour le traitement de l'eau et du gaz. Dans le premier cas, il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau (Jinyan, 2005).



**Figure 3** : Charbon actif en poudre

#### **I.2.4.2) Charbon actif en grain**

La forme du CAG est irrégulière et sa taille est comprise entre 0,2 et 5 mm. Il est principalement utilisé dans la purification des eaux, mais aussi dans le traitement des gaz. Il permet d'en éliminer les matières organiques (les pesticides) et inorganiques (métaux lourds) (Ahmedna *et al.*, 2004). Les caractéristiques physiques du CAG varient considérablement selon les matériaux constitutifs et le mode de fabrication.



**Figure 4** : Charbon actif en grain

### **I.3) ADSORPTION**

Le procédé de séparation par adsorption est l'une des technologies les plus importantes aujourd'hui. Il est largement utilisé dans le contrôle de la dépollution et la purification dans de nombreux domaines, tels que les industries pétrolière, pétrochimique, chimique ainsi que dans les applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans cette partie, nous ferons quelques généralisations de l'adsorption pour mieux définir l'importance du processus et les types d'adsorption. Cela permettra ainsi de connaître le mécanisme d'adsorption et expliquer les facteurs qui affectent l'adsorption.

#### **I.3.1) Définition de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. La substance qui se fixe est appelée adsorbat et le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant (Naidja, 2010). L'adsorption est donc un procédé de traitement bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans l'environnement mais essentiellement pour le traitement de l'eau et l'air. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont : l'argile, le charbon actif, le gel de silice, l'alumine et le tamis moléculaire (Kim *et al.*, 2008).

### I.3.2) Types d'adsorption

Le phénomène d'adsorption peut s'effectuer de deux manières possibles (chimiquement ou physiquement) selon la nature des forces qui retiennent l'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

#### I.3.2.1) L'adsorption physique ou physisorption

La physisorption met en jeu des liaisons de faible énergie telles que les liaisons de type Van der Waals. Elle est non spécifique et conduit en général à un processus réversible qui ne modifie pas la nature chimique de l'adsorbat (Slasli, 2002).

#### I.3.2.2) L'adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption est un processus essentiellement irréversible et s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, conduisant à la rupture des liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat (Slasli, 2002).

Ces liaisons peuvent être covalentes ou ioniques avec des énergies d'adsorption assez élevées, supérieures à 20 kcal/mol. (Bouyarmane, 2014). Le Tableau V met en évidence les différences entre les types d'adsorption.

**Tableau V:** Différences entre la physisorption et la chimisorption

*Source : Bougdah (2007).*

| <b>Propriétés</b>               | <b>Adsorption physique</b>                             | <b>Adsorption chimique</b>            |
|---------------------------------|--|---------------------------------------|
| <b>Energie d'adsorption</b>     | 5 à 20 kcal/mol  | 20 à 100 kcal/mol                     |
| <b>Température de processus</b> | Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat | Elevée                                |
| <b>Nature de liaison</b>        | Physique (Van der Waals)                               | Chimique                              |
| <b>La cinétique</b>             | Très rapide  | Lente                                 |
| <b>Etat de surface</b>          | Formation de multicouches                              | Conduit tout au plus à une monocouche |

### **I.3.3) Description du mécanisme d'adsorption**

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. Avant son adsorption le soluté va passer par plusieurs étapes (Cherraye, 2012) :

- Diffusion extragranulaire de la matière : transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains ;
- Transfert intragranulaire de la matière : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile (Kanouri & Labide, 2013).

### **I.3.4) Facteur influençant le phénomène**

Plusieurs paramètres influents sur l'adsorption tels que la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat et la température.

#### **I.3.4.1) Structure de l'adsorbant**

La quantité adsorbée est inversement proportionnelle à la taille des particules. Autrement dit, l'adsorption d'une substance croit quand la taille des particules diminue et les dimensions des pores de l'adsorbant sont importantes. Cependant, si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, il n'aura pas de possibilité d'adsorption même si la surface de l'absorbant a une grande affinité avec le composé. Par conséquent, la distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption (Errais, 2011).

#### **I.3.4.2) Influence de l'adsorbat**

L'adsorption dépend de l'affinité entre le soluté et le solide. Dans la règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croit avec la masse molaire de l'adsorbat (Errais, 2011).

### I.3.4.3) Influence de la température

Au cours de l'adsorption, il y a libération de chaleur (chaleur d'adsorption) d'où la réaction exothermique. Du fait du caractère exothermique du phénomène d'adsorption, une augmentation de la température va entraîner une diminution de l'adsorption (Weber, 1972).

### I.3.5) Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. Elle est le second paramètre indicateur de la performance d'un adsorbat. La cinétique permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. Elle fournit également des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. L'équilibre d'adsorption pouvant être modélisée alors la littérature rapporte plusieurs modèles à savoir : le modèle pseudo-premier ordre (Li *et al.*, 2007), le modèle pseudo second ordre (Ho & McKay, 1999) et le modèle intra-particulaire de Weber et de Moris (Pavasant *et al.*, 2006) etc.

#### I.3.5.1) Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :  $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$ . On a :  $k_1(\text{min}^{-1})$  : Constante de vitesse ;  $q_t(\text{mg/g})$  :

Capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ;  $q_e(\text{mg/g})$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre

Après intégration, obtient l'équation suivante :  $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$ .

L'examen de la linéarité de la droite obtenue à partir de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  permet de vérifier l'application du modèle. Les constantes  $q_e$  et  $k_1$  sont déterminés respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

#### I.3.5.2) Modèle cinétique du pseudo-second ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, (Ho & McKay, 1999 ; Ho, 2000) ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre deux (2). Le pseudo-second ordre est exprimé par l'équation :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

$$\text{Après intégration, l'équation précédente devient : } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t$$

Avec  $k_2(\text{mg/g.t})$  : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo second ordre ;  $q_t(\text{mg/g})$  : Capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ;  $q_e(\text{mg/g})$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre. Les constantes  $k_2$  et  $q_e$  sont déterminées en traçant la droite.  $\frac{t}{q_t}$  en fonction de  $t$ .

### I.3.5.3) Modèle intra-particulaire

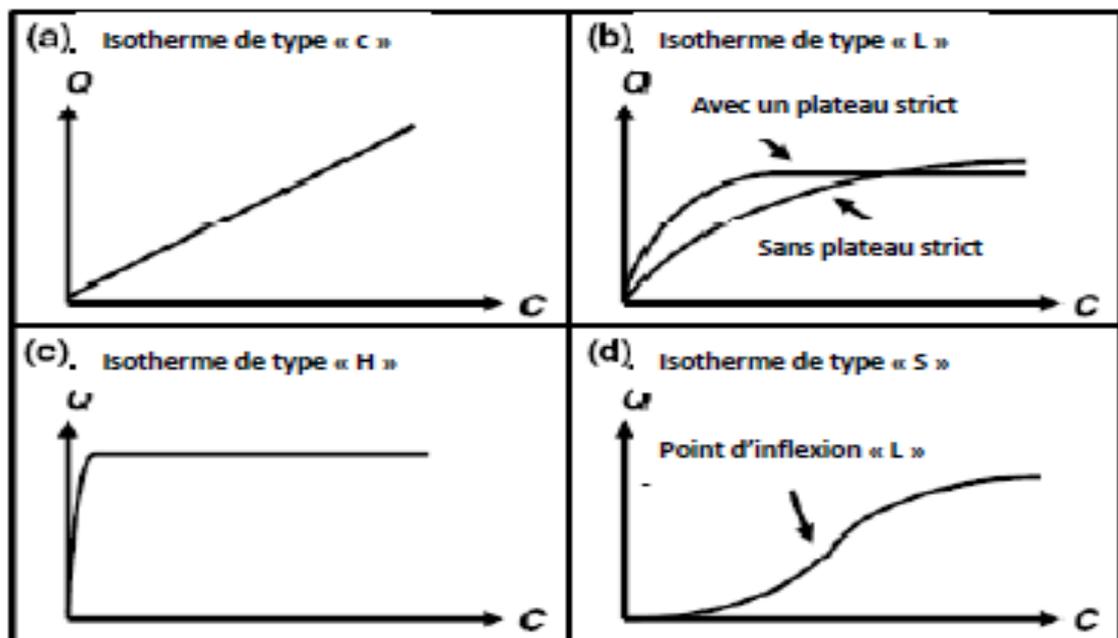
Le modèle de Weber et Morris peut nous renseigner sur la possibilité d'une diffusion intra-particulaire, son expression se présente comme suit :  $q_t = k_{ind} \cdot t^{1/2} + C$

- $q_t$  : Capacité d'adsorption au temps  $t$  ;
- $k_{ind}$  (mg/g.min) : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ;
- $C$  (mg/g) : Représente l'épaisseur de la couche limite (Repo *et al.*, 2010).

### I.3.6) Isotherme d'adsorption

Les capacités des adsorbants à éliminer les polluants contenus dans un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Par conséquent, il est essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbant-adsorbé. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbant-adsorbé sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée (Azouaou, 2012).

Plusieurs auteurs dont Giles *et al.* (1974) ont proposé une classification des isothermes de l'adsorption basée sur forme et sur leur pente initiale. Ces auteurs distinguent quatre (4) classes selon les formes.



**Figure 5:** Types d'isotherme d'adsorption

(D'après Giles *et al.*, 1974 ; extrait de Limousin *et al.*, 2007)

- La forme « C » : est une droite passant par zéro ce que le rapport  $q_e/C_e$  est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

- La forme « L » : correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau.
- La forme « H » : est un cas particulier de la forme « L », ou la pente initiale est élevée.

C'est le cas où le soluté présente une forte affinité pour le solide.

- La forme « S » : présente un point d'inflexion révélateur aux mécanismes d'adsorption.
- C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

### I.3.6.1) Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est un modèle classique d'adsorption, relativement de chimisorption, constitue une mono moléculaire à la surface, basé sur les hypothèses suivantes (Perez-Marin *et al.*, 2007) :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant, les molécules sont adsorbées aux sites définis ;
- Une seule molécule adsorbée par site ;
- Les sites d'adsorption sont caractérisés par des enthalpies d'adsorption identiques et la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption du point d'équilibre ;
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents.

L'équation l'isotherme de Langmuir est :

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \longrightarrow \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \left( \frac{1}{K_L q_{\max}} \right) \frac{1}{C_e}$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de constante adimensionnelle appelée facteur de séparation  $R_L$  défini comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

**Tableau VI:** Qualité d'adsorption selon Langmuir

|            | $R_L > 1$   | $R_L = 0$ | $R_L = 1$    | $0 < R_L < 1$ |
|------------|-------------|-----------|--------------|---------------|
| Adsorption | Défavorable | Linéaire  | Irréversible | Favorable     |

- $q_{\max}$  (mg/g) : Capacité maximale d'adsorption ;
- $q_e$  (mg/g) : Capacité d'adsorption à l'équilibre ;
- $C_e$  (mg/L) : Concentration à l'équilibre ;
- $C_0$  (mg/L) : Concentration initiale ;
- $K_L$  (L/mg) : Constante de Langmuir.

### I.3.6.2) Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'intégralité d'énergie d'adsorption des différents sites.

Elle est basée sur une adsorption sur des surfaces hétérogènes (Prasanna Kumar *et al.*, 2007).

L'isotherme de Freundlich est décrite par l'équation suivante :  $q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$

La linéarité de l'équation précédente donne la forme suivante :  $\ln q_e = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e)$ .

$q_e$  (mg/g) : Capacité d'adsorption à l'équilibre;

$K_F$  (L/g): Constante de Freundlich indiquant la capacité d'adsorption ;

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

- $0,1 < n < 1$  : l'adsorption est favorable ;
- Des valeurs de  $n$  faibles indique une forte interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- $n = 1$  : l'adsorption est linéaire conduisant à des énergies d'adsorption identiques pour tous les sites (Delle Site, 2001).

### I.3.7) Thermodynamique de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un échange thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ( $\Delta H^\circ$ ) est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz (Makhoukhi, 2008).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \text{ or } \Delta G^\circ = \Delta H - T \cdot \Delta S^\circ \text{ d'où } \ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Où  $\Delta H^\circ$  : représente la variation d'enthalpie ;  $\Delta S^\circ$  : variation d'entropie ;  $\Delta G^\circ$  : énergie libre ;  $R$  : constante des gaz parfaits ;  $T$  : température absolue (K)

Les paramètres  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  peuvent être calculés respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine à partir de l'équation suivante.  $\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$  ;  $f\left(\frac{1}{T}\right) = \ln(K_d)$

Selon le signe de  $\Delta H^\circ$  et de  $\Delta G^\circ$  obtenu, le processus d'adsorption est jugé :

- exothermique ;  $\Delta H^\circ < 0$
- endothermique  $\Delta H^\circ > 0$
- spontanée  $\Delta G^\circ < 0$
- non spontanée  $\Delta G^\circ > 0$
- ordonné  $\Delta S^\circ < 0$
- désordonné  $\Delta S^\circ > 0$

## ***PARTIE II : MATERIEL ET METHODES***

## PARTIE II : MATERIEL ET METHODES

### II.1) MATERIEL

#### II.1.1) Le matériel biologique

Les matériaux bruts utilisés ont été récoltés dans la région du Haut-Sassandra situé au centre-Ouest de la Côte d'Ivoire et sont au nombre de deux (2). Il s'agit des épiluchures de manioc et les coques de cabosse de cacao



**Figure 6** : Coques de cabosse de cacao (a : fraîches ; b : séchées et c : broyées)



**Figure 7** : Epiluchures de manioc (d : fraîches ; e : séchées et f : broyées)

#### II.1.2) La verrerie

La verrerie de laboratoire nécessaire au prélèvement des échantillons et aux différents essais est constituée de : fioles jaugées ; béchers ; creusets, erlenmeyer ; pipette ; etc...



**Figure 8**: Verrerie utilisée

### II.1.3) Les produits chimiques utilisés

Les réactifs ou produits utilisés sont (Figure 9) :

- l'acide *orthophosphorique* ( $H_3PO_4$ ) de pureté 100 % ;
- l'acide chlorhydrique de pureté 37 % ;
- la soude de pureté 98 % ;
- l'EDTA de pureté 99 % ;
- ammoniac de pureté 25 % ;
- sulfate de cuivre hydraté de pureté 99 % ;
- thiosulfate de sodium de pureté 99 % ;
- diode de pureté 99,8 % ;
- Bleu de Méthylène de pureté 82 %.



**Figure 9** : Réactifs utilisés

### II.1.4) Appareillage

Pour mener à bien cette étude, différents appareils ont été utilisés dont :

- une étuve de type Memmert qui a servi à sécher nos échantillons de charbon ;
- un four à moufle programmable à Haute Tension (Nabertherm) servant à calciner ;
- un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible de type Hach DR 1900, pour les analyses quantitatives des échantillons (lecture des densités optiques) ;
- des agitateurs magnétiques chauffant 3L modèle MS-H280-PRO pour homogénéiser les mélanges ;
- des pH-mètres de type Hanna pour la détermination du pH des solutions ;
- une balance analytique du type Ohaus/ PA 2102C pour la pesée ;
- une centrifugeuse pour séparer la phase solide à la phase liquide.



**Figure 10:** Ensemble des appareils de mesure

## II.2) METHODES

### II.2.1) Protocole de préparation du CA

Le protocole utilisé pour la préparation des charbons actifs est présenté en trois (3) étapes.

#### II.2.1.1) Purification

Après la collecte des matières premières, elles ont soigneusement été lavées jusqu'à éliminer toutes les impuretés, puis mis à l'étuve à 110°C pendant 24 h. Après le séchage, elles sont ensuite broyées et tamisées pour obtenir des particules de tailles comprises entre 200 et 500  $\mu\text{m}$ . Le broyat est rincé pour éliminer d'éventuelle impureté puis séché à l'étuve pendant 24 h avant toute activation.

#### II.2.1.2) Activation

Pour la phase d'imprégnation, l'acide *orthophosphorique* a été utilisé et est l'un des acides les plus utilisés lors du processus d'activation (Liou, 2010 ; Sun *et al.*, 2012 ; Baccar *et al.*, 2012). Ainsi, une masse de 30 g de broyats séchés sont ajoutés à 300 mL d'acide *orthophosphorique* contenu dans un bécher. Le mélange est mis sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Après imprégnation, le mélange est filtré puis séché à l'étuve à 110°C pendant 24 h. Après séchage, le bécher et son contenu sont laissés à température ambiante pendant au moins trente minutes (30 min).

#### II.2.1.3) Carbonisation

Elle est une étape nécessaire pour la transformation de la matière première en charbon carbonisé et donc permet l'élaboration de nos charbons. Pour la phase de carbonisation, la

biomasse a été placée dans le four à moufle programmable à HT pendant 3 h à 450°C pour sa calcination. Le calcinât est refroidit pendant 30 min dans un dessiccateur puis lavé à plusieurs reprises à l'eau distillée jusqu'à obtenir un pH qui tend vers 7 et séché à l'étuve pendant 24 h.

## II.2.2) Caractérisation

Caractérisé un charbon c'est déterminé un ensemble de paramètres dans l'optique d'apprécier sa capacité d'adsorption des contaminants dans le milieu. En ce qui concerne notre étude, nous allons déterminer le taux d'humidité, le taux de cendre, l'indice d'iode, l'indice de BM et la surface spécifique.

### II.2.2.1) Taux d'humidité

C'est un paramètre très important dans la caractérisation du charbon actif. Il représente la quantité d'eau contenue dans l'échantillon et est déterminé par le séchage de l'absorbant à l'étuve (Ahmed & Dhedan, 2012). On met 0,5 g de CA dans un creuset en porcelaine de masse  $m_0$ . L'ensemble (creuset + échantillon) de masse  $m_1$  est introduit à l'étuve porté à une température de 105°C. Après 24 h, l'ensemble est retiré de l'étuve puis refroidit à température ambiante. Après refroidissement, on repese pour avoir une masse  $m_2$ . Le taux d'humidité est déterminé à partir de l'équation suivante : Soit  $H$  (%) le taux d'humidité :

$$H(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} * 100$$

Où  $H$  le représente taux d'humidité (%);  $m_0$  masse du creuset à vide (g);  $m_1$  masse du creuset contenant l'échantillon (avant séchage) (g);  $m_2$  masse du creuset contenant l'échantillon (après séchage) (g).

### II.2.2.2) Taux de cendre

Le taux de cendres est un critère permettant de déterminer la contamination en produit inorganique dans le matériau initial. Il dépend du traitement subi par la matière (Faouzia, 2014). Pour ce faire, 1g de charbon activé est introduit dans un creuset de masse à sec notée  $m_0'$  puis le creuset contenant le charbon de masse  $m_1'$  est chauffé à l'aide d'un four à moufle pendant 3h à une température de 650°C jusqu'à obtenir de la cendre. Puis il subit un refroidissement hors du four à moufle pendant en période. Après refroidissement on pèse  $m_2'$ .

Le taux de cendres est donné par la relation suivante :  $C(\%) = \frac{m_2' - m_0'}{m_1' - m_0'} * 100$

Où représente  $C$  le taux de cendre (%);  $m_0'$  mase du creuset à sec (g);  $m_1'$  masse du creuset contenant l'échantillon (avant séchage) (g);  $m_2'$  masse du creuset contenant l'échantillon (après séchage) (g).

### II.2.2.3) L'indice d'iode

L'indice d'iode est une des méthodes permettant de mesurer la capacité d'adsorption d'un charbon (Aboua, 2013) et donc d'apprécier sa surface spécifique. Donc permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif grâce à une solution d'iode. Elle traduit l'affinité du matériau pour de petites molécules

Dans l'optique de déterminer l'indice d'iode, nous avons ajouté 20 mL de la solution d'iode de concentration 0,02 N dans un bécher contenant 0,5 g de CA puis agité pendant 5 min. Le mélange obtenu a été filtré sur papier filtre sans cendre. Nous avons prélevé 10 mL du filtrat qui a été introduit dans un erlenmeyer dans lequel nous avons ajouté une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 mol/L à l'aide d'une burette jusqu'à la décoloration totale de la solution. Avec  $V_{thio}$  volume juste nécessaire en mL (Ba, 2008).

Soit  $I$  (mg/g) l'indice d'iode et est donné par la formule suivante :

$$I = 25,4 * \frac{20 - V_{thio}}{m}$$

### II.2.2.4) Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène peut aussi être mesurée pour chiffrer les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules. Dans un erlenmeyer de 250 mL, 0,1 g de charbon actif préalablement séché et 100 mL de solution de bleu de méthylène à  $1,944 \cdot 10^{-5}$  M ont été introduit. Le mélange est agité pendant 20 minutes puis filtré. La concentration résiduelle en bleu de méthylène a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde de 620 nm. Ainsi, l'indice de bleu de méthylène a été donné par la relation suivante :

$$Q_{BM} = \frac{(C_i - C_r) \cdot V}{m} M$$

Où  $Q_{BM}$  représente capacité d'adsorption du CA (mg/g) ;  $C_i$  et  $C_r$  respectivement la concentration initiale et résiduelle (mol/L) ;  $V$  volume de la solution du BM (L) ;  $M$  masse molaire du BM (mg/mol) ;  $m$  masse du CA (g).

### II.2.2.5) Surface spécifique

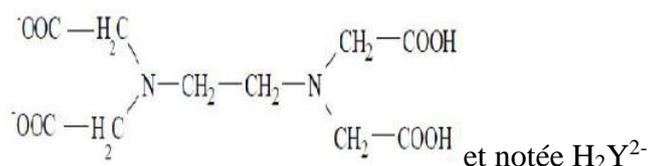
La surface spécifique est donnée par la relation suivante (Kaewprasit *et al.*, 1998).

$$S_{BM} \left( \frac{m^2}{g} \right) = q_{max} \frac{N_A}{M_{BM}} \sigma_{BM}$$

Où  $S_{BM}$  La surface spécifique déterminée par le BM ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $q_{max}$  est la capacité d'adsorption obtenue à partir des courbes des isothermes de Langmuir,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $M_{BM}$  est la masse moléculaire de bleu de méthylène ( $319.852 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et  $\sigma_{BM}$  est l'aire occupé par une molécule de BM ( $\sigma_{BM}=197.2 \text{ \AA}^2$ ). (Langmuir :  $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}}$ )

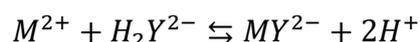
### II.2.3) Réaction de complexation de l'EDTA avec les ions cuivre

La complexation est une méthode largement utilisée dans le dosage des métaux lourds et est basée sur l'utilisation des ligands qui ne cesse de croître. Elle réside dans la formation des complexes facilement détectable dans l'UV-Visible (Bouranene, 2000). C'est dans cette optique que nous avons choisi la spectrophotométrie UV-visible pour doser les cations métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  après leur complexation par l'EDTA. Ce dernier est une poudre blanche très soluble dans l'eau, sa formule développée est représentée par la figure (11) ci-dessous.



**Figure 11:** Formule développée de l'EDTA

Selon Sperling & Welz (1999), l'EDTA forme avec les cations des complexes cycliques très stables. A un pH voisinant 10, ces derniers existent sous la forme suivante  $\text{MY}^{2-}$  et sont analysés par spectrophotométrie UV-visible. La réaction du dosage du cation  $\text{M}^{2+}$  est :



$\text{MY}^{2-}$  : complexe *Cation-EDTA*

### II.2.4) Préparation d'EDTA de concentration $1,80 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ et de la solution tampon

Nous avons préparé la solution d'EDTA dont la masse molaire est  $M_{\text{EDTA}}=372,24 \text{ g/mol}$ . Une quantité 0,33 g est introduite dans une fiole de 1 L. Puis une quantité d'eau distillée est ajoutée pour dissoudre la poudre. Pour terminer, on complète cette dernière avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La concentration d'EDTA a été choisie d'une manière appropriée que la complexation du métal soit suffisante. La solution tampon a été préparée à partir d'une solution ammoniacale et d'acide chlorhydrique de normalité 0,1 N chacune.

## II.2.5) Méthode expérimentale

### II.2.5.1) Dosage des métaux lourds par spectrophotométrie UV-visible

Le dosage des cations métalliques par le complexant (EDTA) permet de déterminer la longueur maximale et l'absorption maximale après un balayage UV-visible des complexes formés (Métal-EDTA). Cette méthode nécessite la présence de deux solutions. Une solution de référence et une autre solution contenant respectivement (eau distillée, solution tampon et solution complexante) et (solution métallique, solution tampon et solution complexante). La longueur d'onde maximale ainsi déterminée a été utilisée pour la mesure des absorbances des différentes solutions étalons.

### II.2.5.2) Détermination de la courbe d'étalonnage

Elle a été obtenue en dosant différentes solutions étalons (qui part de 100 à 500 mg/L en évoluant par pas de 100). Les valeurs des absorbances ont été obtenues à l'aide du spectrophotomètre UV-visible après complexation sur l'EDTA.

### II.2.5.3) Détermination de la quantité adsorbée et taux d'élimination

La quantité adsorbée pendant la durée des expériences et le taux d'élimination ont été déterminés par les relations suivantes :  $q_t = \frac{C_i - C_r}{m} * V$  et  $T(\%) = \frac{C_i - C_r}{C_i} * 100$

## II.2.5.4) Paramètres influençant la capacité d'adsorption de $\text{Cu}^{2+}$ sur les charbons actifs

### II.2.5.4.1) Détermination de l'influence du temps de contact

La détermination du temps a été étudiée en mélangeant 100 mL de la solution métallique de concentration 100 mg/L à 0,1 g et à pH = 4. Chaque mélange est mis sous agitation à l'aide d'agitateur magnétique et des prélèvements ont été effectués respectivement à différents temps : 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 40 ; 60 ; 80, 90 ; 100 ; 120 ; 140 et 160 min.

### II.2.5.4.2) Détermination de l'influence de la masse de l'adsorbant

Dans le but de déterminer la masse à laquelle l'adsorption sera maximale, les essais ont été préalablement réalisés par agitation de 100 mL d'une solution métallique des ions  $\text{Cu}^{2+}$  de concentration 100 mg/L de variation de masse de 0,06 à 0,5 g dans des erlenmeyers de 250 mL, sous agitation constante de 500 trs/min au temps de contact, à température ambiante, à pH = 4. Des quantités de 5 mL de chaque solution ont été prélevées, centrifugées et la concentration résiduelle a été déterminée à l'aide de la spectrophotométrie UV-visible après complexation avec l'EDTA à la longueur d'onde maximale  $\lambda = 660$  nm.

#### **II.2.5.4.3) Détermination de l'influence de la concentration initiale de la solution métallique**

La concentration initiale de la solution métallique a une influence sur la capacité d'adsorption des adsorbants (charbons actifs). Dans l'optique d'étudier son influence, différentes concentrations initiales en ion  $\text{Cu}^{2+}$  (de 50 mg/L à 500 mg/L) ont été considérées.

#### **II.2.5.4.4) Détermination de l'influence de la température sur l'adsorption**

Des tests ont été effectués afin d'évaluer l'effet de la température. A température variable de 30°C à 60°C, à une masse de 0,1 g du chaque charbon a été ajouté un volume de 100 mL de concentration de 100 mg/L de la solution polluante dans des erlenmeyers de 250 mL, agité à 500 trs/min au temps d'équilibre correspondant.

#### **II.2.6) Détermination de la cinétique d'adsorption**

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption, on met en contact 0,2 g de CA à 200 mL de solution polluante à différentes concentrations initiales (100 mg/L ; 200 mg/L ; 300 mg/L ; 400 mg/L), et l'ensemble est agité à 30°C. Ensuite la solution est filtrée par centrifugation à 4000 rp pendant 10 minutes et enfin dosée par spectrophotométrie UV-visible après complexation à l'EDTA.

#### **II.2.7) Détermination de l'isotherme d'adsorption de Langmuir**

L'isotherme d'adsorption a été réalisée à quatre (4) températures différentes ( $T = 30^\circ\text{C}$  ;  $T = 40^\circ\text{C}$  ;  $T = 50^\circ\text{C}$  et  $T = 60^\circ\text{C}$ ). Pour ce faire, à 0,1 g de CA est ajouté 100 mL de la solution métallique à concentrations variables (100 mg/L ; 150 mg/L ; 200 mg/L ; 300 mg/L ; 400 mg/L et 500 mg/L). Le mélange est mis sous agitation de 500 tr/min pendant les temps de contact respectifs à l'aide d'un agitateur magnétique permettant d'ajuster à la température souhaitée. Chaque solution est centrifugée à la fin du processus d'adsorption puis dosée par spectrophotomètre UV-visible après complexation par l'EDTA.

#### **II.2.8) Détermination des paramètres thermodynamique d'adsorption**

Les essais sur la thermodynamique de l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont été effectués. Pour mener cette étude, à 100 mL de la solution polluante de concentration initiale  $C_0 = 400$  mg/L est ajouté 0,1 g de charbon et l'ensemble est agité l'aide d'un agitateur chauffant à différentes températures. La concentration résiduelle et la quantité adsorbée à l'équilibre permettent d'évaluer la spontanéité de la réaction thermodynamiquement.

## ***PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION***

## PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION

### III.1) RESULTATS

#### III.1.1) Caractérisation des adsorbants

Les caractéristiques des adsorbants (charbons actifs) sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau VII) :

**Tableau VII:** Caractéristiques physico-chimiques des CA

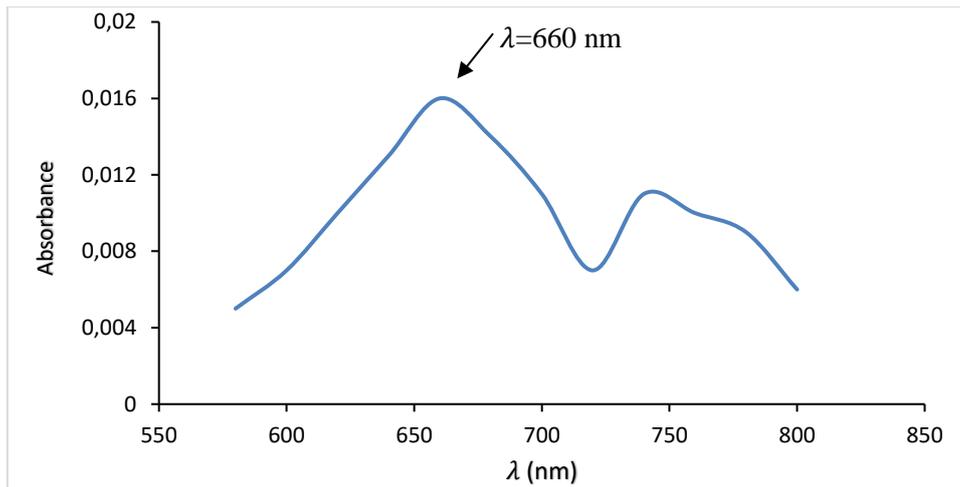
| Taille des charbons actifs (mm) | Taux de cendre (%) | Taux d'humidité (%) | pH   | Indice d'iode (mg/g) | Indice de BM (mg/g) | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) |
|---------------------------------|--------------------|---------------------|------|----------------------|---------------------|--|
| <b>CC</b>                       |                    |                     |      |                      |                     |  |
| 0,2 à 0,5                       | 2                  | 8,5                 | 5,41 | 2570,50              | 406,23              | 753,26                                 |
| <b>EM</b>                       |                    |                     |      |                      |                     |  |
| 0,2 à 0,5                       | 4                  | 12                  | 5,32 | 2514,6               | 331,16              | 621,45                                 |

CC : CA issu Coques de cabosse de cacao, EM : CA issu Epluchures de manioc

L'analyse succincte du tableau montre que les adsorbants issus des biomasses végétales ont des granulométries comprises entre 0,2 et 0,5 mm. Ils présentent aussi des taux d'humidité de 2 % et 4 % respectivement pour CC et EM avec un caractère relativement acide similaire de 5,32 pour EM et de 5,41 pour CC. En plus des paramètres cités précédemment, le CC présente une surface spécifique de l'ordre de 753,26 m<sup>2</sup>/g alors que celle de EM est de 621,45 m<sup>2</sup>/g. Cependant la surface spécifique de CC est supérieure à celle de EM. En ce qui concerne les indices, les charbons révèlent une valeur importante d'indice d'iode d'une valeur de 2570,50 mg/g et de 2514,60 mg/g respectivement CC et EM, et d'indice de bleu de méthylène de 406,23 mg/g pour CC et de 331,16 mg/g pour EM. Par conséquent les charbons peuvent être utilisés pour l'adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> en solution.

#### III.1.2) Spectrophotométrie UV-visible

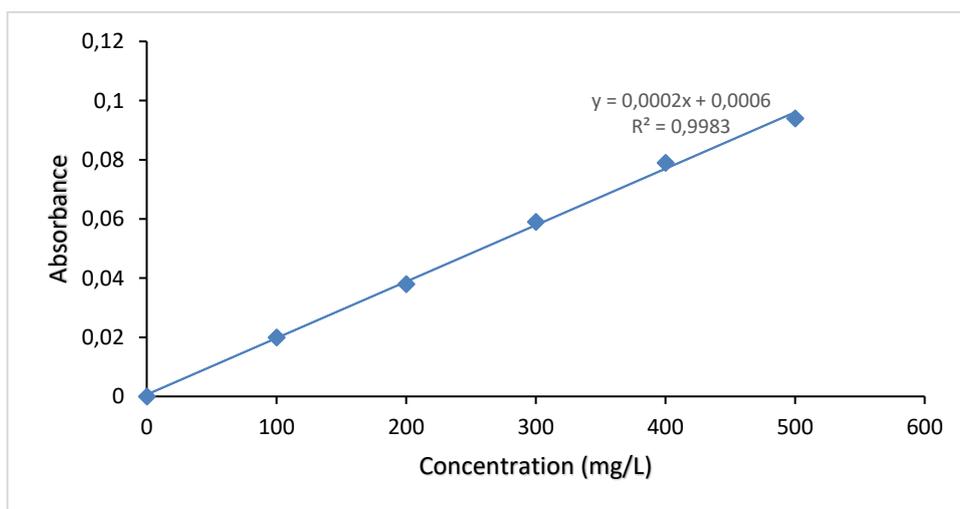
Les analyses sont effectuées sur une spectrophotométrie de types (Hach DR 1900). Le spectre d'adsorption est obtenu suite à l'analyse d'une solution complexée [Cu<sup>2+</sup>-EDTA] de concentration 50 ppm et 670 ppm respectivement l'ion Cu<sup>2+</sup> et l'EDTA à pH = 10. On observe une absorbance maximale de 660 nm (Figure 12).



**Figure 12:** Spectre d'adsorption du complexe  $[Cu^{2+}\text{-EDTA}]$

### III.1.3) Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est obtenue à partir des solutions étalons de  $Cu^{2+}$  allant de 100 mg/L à 500 mg/L par pas de 100. La lecture des absorbances est effectuée à la longueur d'onde maximale de 660 nm. Toutes les mesures sont effectuées à  $pH = 10$  à  $[EDTA] = 670$  mg/L.



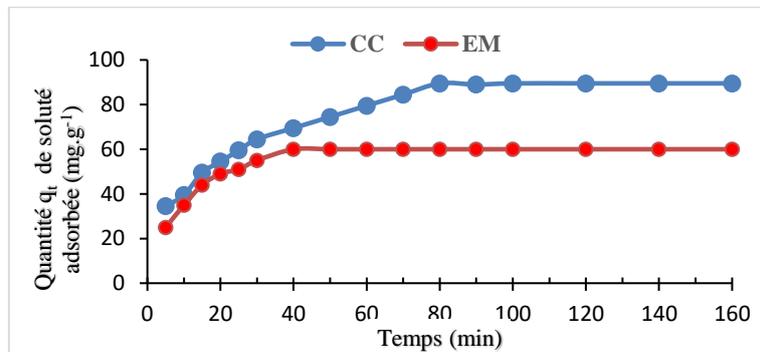
**Figure 13:** Courbe d'étalonnage du  $Cu^{2+}$

La droite d'étalonnage (Figure 13) montre une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation élevé ( $R^2 = 0,998$ ). Pour la suite du travail, cette courbe nous permettra de déterminer les concentrations résiduelles après contact de la solution métallique (solution du cuivre) avec nos différents charbons actifs.

### III.1.4) Paramètres de l'adsorption du $\text{Cu}^{2+}$ sur les charbons actifs

#### III.1.4.1) Influence du temps de contact

La Figure 14 présente les courbes d'adsorption de la quantité  $q_t$  de soluté  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbée en fonction du temps de contact des différents charbons actifs issus de coques de cabosses de cacao (CC) et des épluchures de manioc (EM) avec la solution métallique.

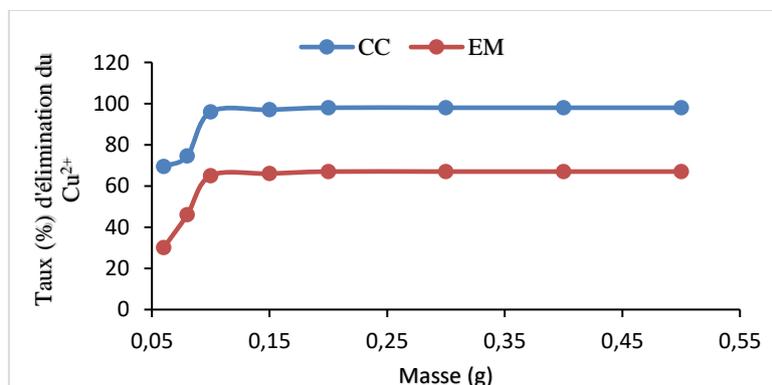


**Figure 14:** Cinétique d'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  par les charbons actifs

La quantité de soluté adsorbée par rapport au temps d'adsorption montre que la quantité  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbée augmente proportionnellement avec le temps de contact jusqu'à atteindre la valeur optimale au bout de 40 et 80 min respectivement pour EM et pour CC. Au-delà de ses valeurs, il y a formation d'un palier d'où la saturation d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . On remarque que la quantité adsorbée par CC est supérieur à celle de EM avec des valeurs respectives de 89,5 mg/g et 60 mg/g.

#### III.1.4.2) Influence de la masse de l'adsorbant

La Figure 15 présente l'évolution du taux d'élimination  $\text{Cu}^{2+}$  en fonction de la masse des adsorbants.

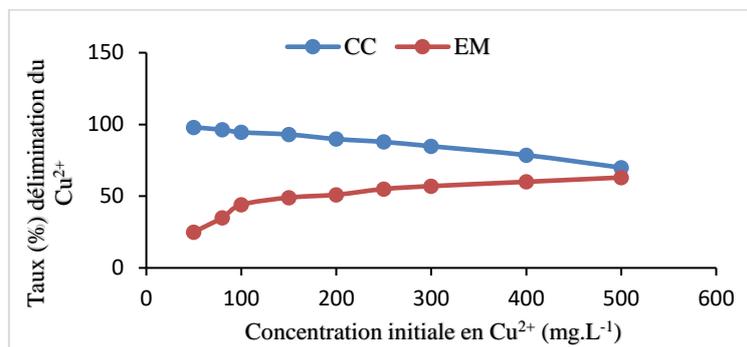


**Figure 15:** Influence de la masse des adsorbants

Les résultats (Figure 15) montrent que le taux du métal cuivre éliminé passe de 30 % à 65 % et de 69,5 % à 96 % respectivement pour EM et CC pour des variations de masse de 0,06 à 0,1 g pour les deux charbons. Pour des masses supérieures à 0,1 g, le taux reste constant à 65 % pour EM et à 96 % pour CC. On remarque également que le taux d'élimination des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est supérieur pour CC que pour EM.

### III.1.4.3) Influence de la concentration initiale

Les résultats de l'influence de la concentration initiale sont représentés sur la figure ci-dessous (Figure 16).

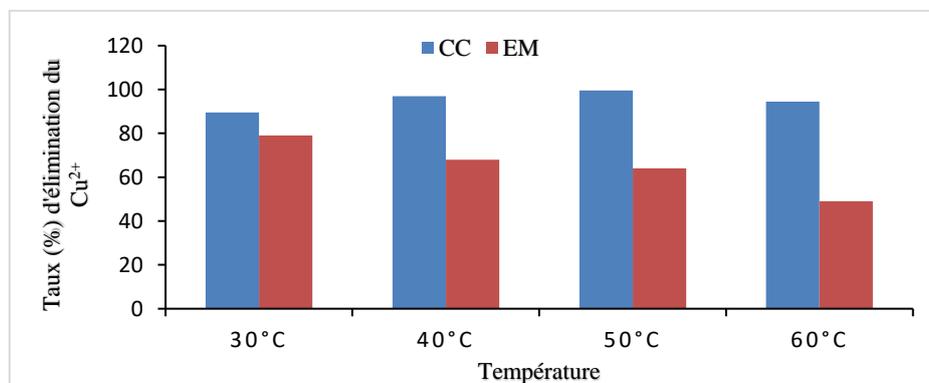


**Figure 16:** Influence de la concentration du  $\text{Cu}^{2+}$  sur la quantité de soluté adsorbé par les charbons actifs

On remarque que le taux d'élimination des ions  $\text{Cu}^{2+}$  diminue lorsque la concentration initiale en  $\text{Cu}^{2+}$  augmente pour CC alors que l'effet inverse est observé dans le cas de EM c'est-à-dire que le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Et note toujours que le fort taux d'élimination du  $\text{Cu}^{2+}$  est produit pour CC.

### III.1.4.4) Influence de la température

Le graphe du taux d'élimination en fonction de la température est représenté par la figure ci-dessous (Figure 17).



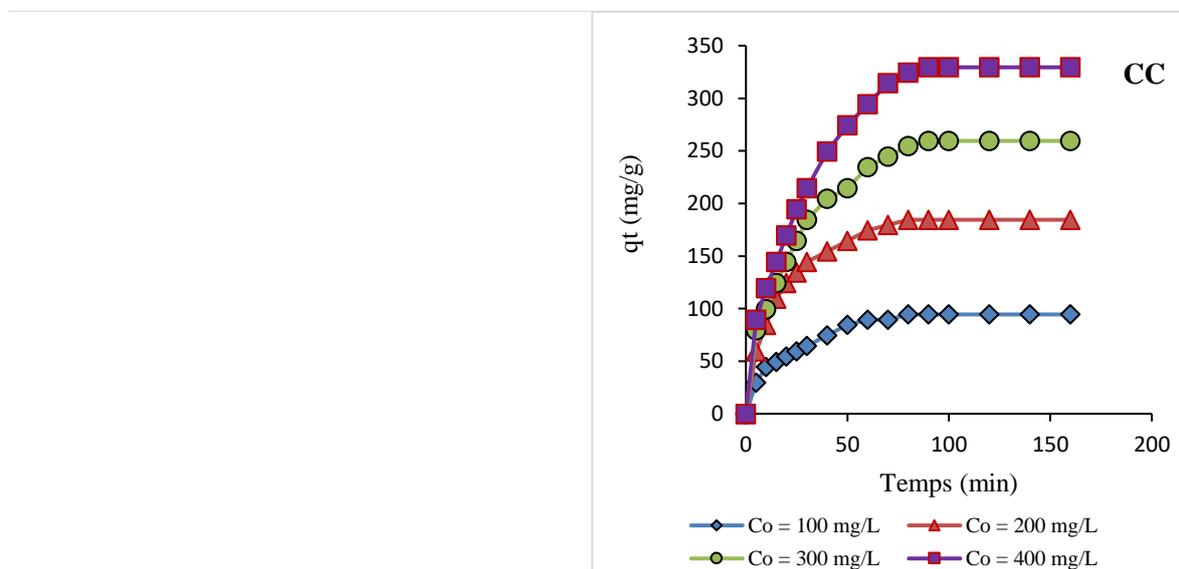
**Figure 17:** Taux d'élimination d'ion  $\text{Cu}^{2+}$  en solution par adsorption sur charbons actifs en fonction de la température

La figure 17 permet de remarquer qu'une augmentation du taux d'élimination du cuivre de 89,5 % à 99,5 % est observée lorsque la température passe de 30°C à 50°C puis diminue à 94,5 % pour une température de 60°C pour CC. Quant à EM, on constate une diminution du taux d'élimination du cuivre de 79 % à 49 % pour les températures comprises entre 30°C et 60°C. La figure (17) montre que CC a un taux d'élimination plus élevé par rapport à celui de EM.

### III.1.5) Etude de la cinétique d'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ sur les charbons actifs

#### III.1.5.1) Cinétique d'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ sur les charbons actifs

L'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par les CA à différentes concentrations initiales de la solution métallique est représentée par la figure suivante (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).



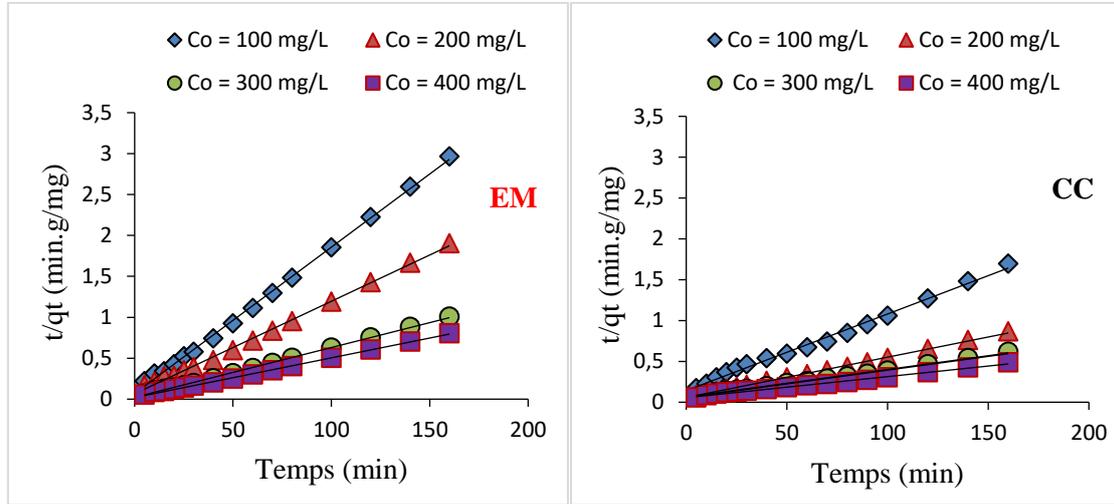
**Figure 18:** Cinétique d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  à différentes concentrations initiales.

#### III.1.5.2) Modélisation de la cinétique d'adsorption

Dans cette étude, le modèle cinétique du pseudo-second est appliqué afin de mieux comprendre le processus d'adsorption des ions cuivre sur nos charbons.

### III.1.5.2.1) Modèle du pseudo-second ordre

Le modèle de la cinétique du pseudo-second ordre est illustré par la (Figure 19). Elle représente les graphes  $\frac{t}{q_t} = f(t)$ . Les valeurs des paramètres sont consignées dans le tableau (Tableau VIII).



**Figure 19:** Cinétique de pseudo-second ordre des cations  $\text{Cu}^{2+}$  à différentes concentrations initiales.

**Tableau VIII:** Paramètres du modèle de cinétique pseudo-second ordre

| Charbons actifs | Concentration (mg/L) | $q_{e,th}$ (mg/g) | $q_{e,exp}$ (mg/g) | $k_2$                | $R^2$ |
|-----------------|----------------------|-------------------|--------------------|----------------------|-------|
| <b>EM</b>       | 100                  | 55,866            | 54                 | $4,51 \cdot 10^{-3}$ | 0,999 |
|                 | 200                  | 88,495            | 84                 | $5,78 \cdot 10^{-3}$ | 0,997 |
|                 | 300                  | 163,934           | 159                | $1,68 \cdot 10^{-3}$ | 0,999 |
|                 | 400                  | 208,333           | 199                | $1,16 \cdot 10^{-3}$ | 0,999 |
| <b>CC</b>       | 100                  | 106,383           | 94,5               | $6,15 \cdot 10^{-4}$ | 0,995 |
|                 | 200                  | 204,082           | 184,5              | $4,20 \cdot 10^{-4}$ | 0,998 |
|                 | 300                  | 294,118           | 254,5              | $1,95 \cdot 10^{-4}$ | 0,996 |
|                 | 400                  | 384,615           | 324,5              | $1,24 \cdot 10^{-4}$ | 0,993 |

On constate de façon générale que la représentation du modèle pseudo-second ordre donne une bonne linéarité des droites de régressions avec de très bon coefficient de corrélation (proche de 1) pour les deux charbons actifs. On remarque également dans l'ensemble que les coefficients de corrélation de EM sont partiellement supérieurs à ceux de CC.

### III.1.6) Etude d'isotherme d'adsorption

#### III. 1.6.1) Modèle de Langmuir

Afin de déterminer les capacités d'adsorption maximales à différentes températures, nous avons appliqué le modèle de Langmuir sous sa forme linéaire. Les courbes de régressions obtenues sont représentées dans les figures suivantes (Figure 20) :

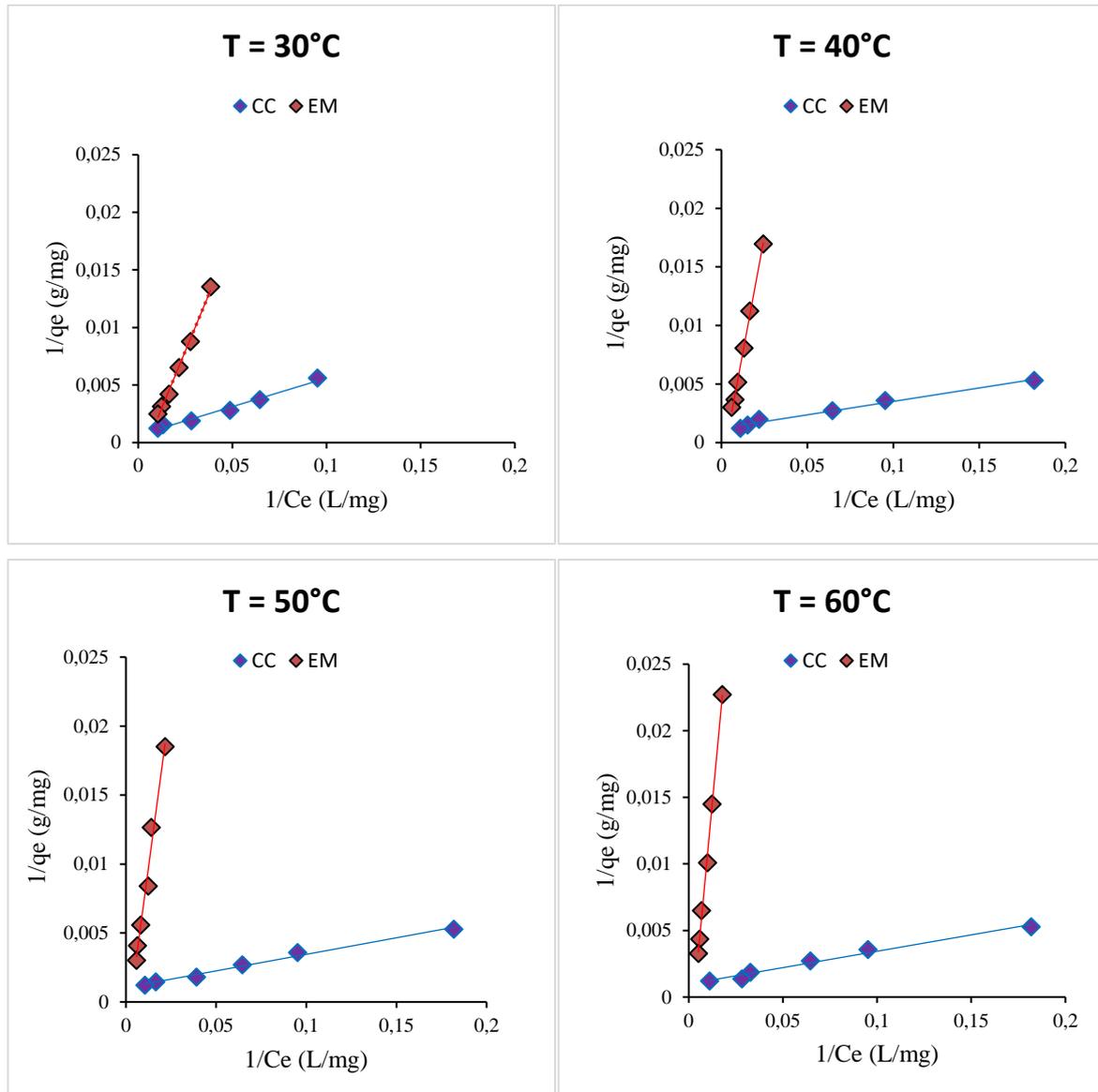


Figure 20: Isothermes de Langmuir

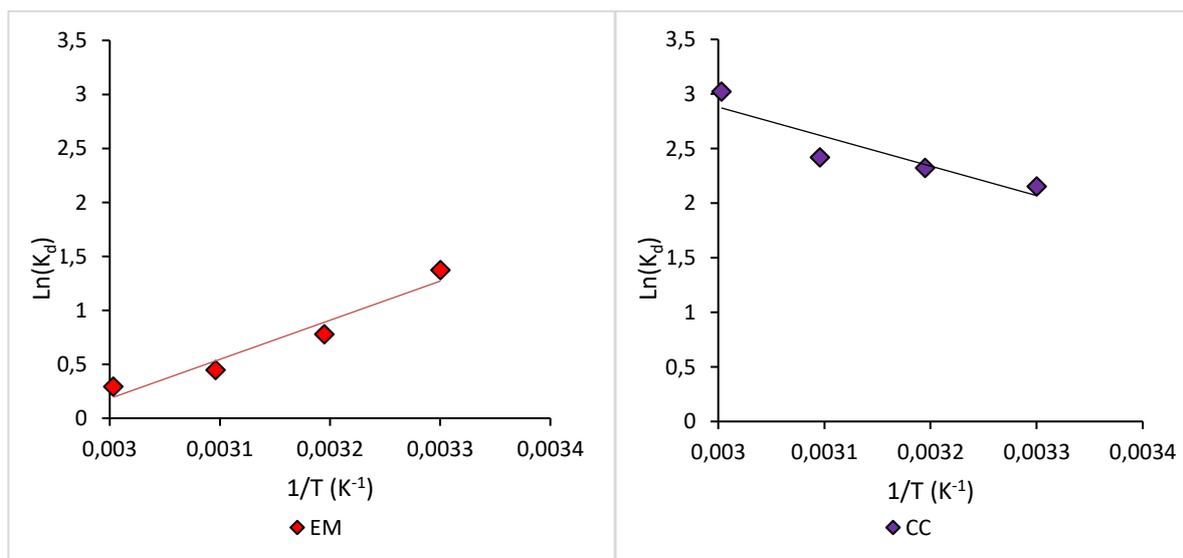
**Tableau IX:** Paramètres de Langmuir issus des isothermes d'adsorption

| Charbons actifs | Température (°C) | $q_{max}(mg/g)$ | $k_L(L/mg)$ | $R^2$ | $R_L$ |
|-----------------|------------------|-----------------|-------------|-------|-------|
| <b>EM</b>       | 30               | 526,315         | 0,0048      | 0,995 | 0,341 |
|                 | 40               | 454,545         | 0,0028      | 0,996 | 0,473 |
|                 | 50               | 416,667         | 0,0025      | 0,980 | 0,463 |
|                 | 60               | 232,558         | 0,0028      | 0,998 | 0,468 |
| <b>CC</b>       | 30               | 500             | 0,0121      | 0,983 | 0,171 |
|                 | 40               | 833,333         | 0,0522      | 0,986 | 0,046 |
|                 | 50               | 909,091         | 0,0458      | 0,990 | 0,052 |
|                 | 60               | 909,091         | 0,0407      | 0,983 | 0,058 |

D’après les résultats du tableau ci-dessus, on constate que pour les deux charbons les coefficients de corrélation selon le modèle de Langmuir sont très proches de 1 pour toutes les températures. Etant donnée que le paramètre  $R_L$  est compris entre 0 et 1, on peut dire que l’isotherme de Langmuir est favorable pour l’adsorption des ions  $Cu^{2+}$  en solution sur les charbons actifs (EM et CC).

**III.1.7) Etude thermodynamique**

Pour la détermination des grandeurs thermodynamiques tels que l’enthalpie  $\Delta H^\circ$ , l’entropie  $\Delta S^\circ$  et l’énergie libre  $\Delta G^\circ$  nous avons appliqué la relation de Vant’Hoff à différentes températures pour une gamme de concentration étudiée. La figure ci-dessous (Figure 21) montre la variation de  $\ln k_d = \left(\frac{1}{T}\right)$ .



**Figure 21:** Variation de  $\ln(k_d) = f(1/T)$ .

**Tableau X** : Les paramètres des grandeurs thermodynamiques

| C<br>(mg/L) | Charbons<br>Actifs | $\Delta H^\circ$ (KJ<br>/mol) | $\Delta S^\circ$ (J<br>/mol.K) | $\Delta G^\circ$ (KJ/mol) |        |        |        |
|-------------|--------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------|--------|--------|
|             |                    |                               |                                | 303                       | 313    | 323    | 333    |
| 400         | EM                 | -30,125                       | -88,852                        | -3,203                    | -2,314 | -1,426 | -0,537 |
|             | CC                 | 22,468                        | 91,354                         | -5,213                    | -6,126 | -7,040 | -7,953 |

L'examen des résultats montre que la valeur de l'énergie libre  $\Delta G^\circ$  augmente proportionnellement avec la température pour EM. De plus, on observe que tous les paramètres thermodynamiques sont négatifs. Mais dans le cas CC, on observe que la valeur de l'énergie libre  $\Delta G^\circ$  diminue lorsque la température augmente et toutes ses valeurs sont négatives avec des valeurs positives d'enthalpie  $\Delta H^\circ$  et d'entropie  $\Delta S^\circ$ .

### III.2) DISCUSSION

L'étude de la caractérisation de nos charbons actifs issus des biomasses végétales pour l'extraction des polluants métalliques dans les solutions aqueuses montre que dans les conditions d'étude, les charbons présentent de forte capacité d'élimination des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par adsorption. La valeur maximale tolérable du taux de cendre est de 15 % pour un charbon selon Mayeko *et al.* (2012). Cette valeur est dans notre cas 2 % et 4 % respectivement pour CC et pour EM, donc conforme à la norme. Ces faibles teneurs en cendre stipulent que les matériaux utilisés sont essentiellement constitués de matières organiques d'où le carbone (M'Baye, 2014). En plus, les charbons actifs préparés présentent des surfaces spécifiques de l'ordre de 753,26  $\text{m}^2/\text{g}$  pour CC et de 621,46  $\text{m}^2/\text{g}$  pour EM se trouvant dans l'intervalle de validité (500 à 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ ). La surface spécifique de CC est supérieure à celle de EM. Cette différence est peut-être due à la composition chimique de différentes biomasses végétales utilisées pour la préparation de nos charbons. Le caractère acide des charbons est peut-être dû par l'activation des biomasses à l'acide orthophosphorique. L'analyse de ces paramètres montre que les charbons possèdent de meilleures capacités d'adsorption des ions métalliques. Les valeurs des indices d'iode (2570,50 mg/g pour CC et 2514,60 mg/g pour EM) et de bleu de méthylène (406,23 mg/g pour CC et 331,16 mg/g pour EM) permettent de confirmer cette affirmation et mettent en exergue la micro et macro porosité des charbons. Par conséquent, ils sont susceptibles d'adsorber les ions en particulier les ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution.

Les résultats de l'étude cinétique révèlent que la quantité adsorbée du cuivre augmente rapidement jusqu'à des valeurs de 60 mg/g pour EM et de 89,5 mg/g pour CC au bout de 40 et 80 min respectivement et partir de ces derniers le taux demeure constant. Cette augmentation

rapide peut s'expliquer par la disponibilité des sites d'adsorption et du gradient de concentration relativement important au début de l'adsorption. La diminution du taux d'élimination jusqu'à formation d'un palier s'explique par la diminution et la saturation des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant. Ce résultat est étayé par Wang *et al.* (2008). Les résultats précédents permettent de dire que l'adsorption est importante avec CC qu'avec EM.

L'influence de la masse a montré que le nombre de site qui participe au phénomène d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse dans les deux cas. Donc l'augmentation du rendement d'élimination est due à la disponibilité de plus en plus des sites vacants pour la fixation des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Un palier du taux d'élimination pour des masses supérieures à 0,1 g pour les deux charbons est dû à la saturation des sites d'adsorption. On observe un résultat similaire dans le cadre de l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des ions Cd et Zn sur charbon actif (Benhamada, 2011). Le CC présente une meilleure capacité d'adsorption par rapport à EM.

En ce qui concerne l'influence de la concentration, la baisse du taux d'élimination en avec de l'augmentation de la concentration initiale dans le cas de CC est peut-être due à la saturation des sites d'adsorption de la surface de l'adsorbant. Les mêmes résultats ont été rapportés par Yeddou Mezenner & Bensmaili (2009). Le comportement contraire a été observé dans le cas de EM. Selon Azouaou (2012) ce résultat s'explique par la disponibilité des sites vacants à la surface de l'adsorbant. Nous remarquons également que le CC à une capacité d'adsorption supérieure à celle de EM. L'étude de l'influence de la température révèle que dans le cas de CC le taux d'élimination des ions  $\text{Cu}^{2+}$  augmente de 89,5 % à 99,5 % pour des températures allant de 30°C à 50°C. Ce résultat signifie que l'élévation de la température facilite la diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  dans les sites de l'adsorbant d'où le processus endothermique. Pour une température supérieure à 50°C, on observe une baisse du taux d'élimination ce qui est due au phénomène inverse (la désorption) (Omlin & Chesaux, 2001). Dans le cas de EM, la tendance inverse est observée pour des températures comprises entre 30°C et 60°C. Ce comportement peut-être le résultat de l'augmentation de la désorption à l'interface adsorbat/adsorbant (Sari *et al.*, 2007). Cette assertion est soutenue par Sedira (2013) dans le cas de l'adsorption des métaux sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Dans les mêmes conditions d'études, nous pouvons conclure que le CC présente une capacité d'adsorption plus importante par rapport celle de EM.

L'analyse paramétrique de la modélisation du pseudo-second ordre montre que les charbons utilisés pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  présentent de très bonne corrélation c'est-à-dire proche de l'unité. L'adéquation des résultats théoriques à ceux trouvés expérimentalement porte à croire que le processus d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à partir des charbons actifs est régi par la chimisorption. Selon plusieurs travaux de recherche, la cinétique d'adsorption des ions métalliques est mieux représentée par le modèle pseudo-second ordre (Sedira, 2013 ; Berbar & Karali, 2018 ; Mustapha *et al.*, 2019). L'étude des droites de régressions obtenues à partir de la forme linéaire du modèle de Langmuir a montré que les coefficients de corrélation des deux charbons (CC et EM) obtenus sont proches de 1 (compris entre 0,980 et 0,997). Ce résultat montre que le modèle de Langmuir représente au mieux l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  donc est application. Selon les résultats de l'isotherme de Langmuir, nous pouvons dire que ces valeurs élevées sont dues à l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur des monocouches. Et de plus qu'il n'y a pas d'interactions entre les ions en solution, donc un ion n'est pas influencé par un autre lors de l'adsorption. L'étude des paramètres thermodynamiques de l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par nos différents charbons nous a permis d'obtenir les résultats suivants : tous les paramètres thermodynamiques sont négatifs pour EM, des résultats similaires ont été obtenus de l'adsorption du cadmium et du zinc par charbon actif (Benhamada, 2011). Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur EM et sur CC est spontanée. Pour EM on observe une augmentation de l'énergie libre  $\Delta G^\circ$  avec la température ce qui indique l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  est favorisé à basse température. Le valeur négative de  $\Delta H^\circ$  indique le phénomène d'adsorption est exothermique qui est en encore avec les résultats de Vinod *et al.* (2003). La valeur négative de  $\Delta S^\circ$  indique le changement interne à la structure de l'adsorbant (Benhamada, 2011). Quant à CC, la diminution de l'énergie libre avec l'augmentation température signifie que l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur cet adsorbant est favorisée à haute température. Le valeur positive de  $\Delta H^\circ$  indique que l'adsorption est de nature endothermique, la valeur positive de  $\Delta S^\circ$  implique une augmentation du désordre à l'interface solides/solution durant l'adsorption des ions métalliques. Un comportement similaire est rapporté par Agrawal & Sahu (2006) dans l'élimination du cadmium sur des résidus de nodules de manganèse. Les résultats permettent de conclure que les charbons élaborés à partir des deux biomasses peuvent être utilisés pour l'élimination des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution avec des capacités maximales importantes (909,091 mg/g pour CC et 526,315 mg/g pour EM). Et enfin de dire que les réactions d'adsorption des ions cuivre sur les deux adsorbants en solution sont thermodynamiquement possibles.

## ***CONCLUSION ET PERSPECTIVES***

## **CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

La présente étude porte sur l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  en milieu aqueux par des charbons actifs issus des biomasses végétales : étude comparative. Elle a pour objectif la détermination du charbon actif le plus performant dans l'élimination des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Les résultats de la caractérisation ont révélé que les adsorbants présentent d'importante surface spécifique et ont une tendance microporeuse donc présentent une très grande affinité pour l'élimination des ions métalliques en solution notamment les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . De ce qui précède, nous pouvons conclure que l'élaboration des charbons actifs à partir des coques de cabosse de cacao et des épluchures de manioc peuvent être utilisés pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution. L'étude de la cinétique a montré que l'équilibre s'est établi à 40 et 80 min lors de l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution sur EM et sur CC respectivement avec une masse de 0,1 g chacun à  $\text{pH} = 4$ . L'influence de la concentration initiale et de la température ont été également mis en jeu.

Le résultat des données expérimentales a révélé de bonne corrélation avec le modèle pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption de 526,315 mg/g pour EM et de 909,091 mg/g pour CC. L'étude de la thermodynamique a montré que le processus d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution sur EM et sur CC est spontané ( $\Delta G^\circ < 0$ ). La réaction est favorable à basse température et exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) pour EM tandis que dans le cas CC la réaction est favorable à haute température et de nature endothermique.

Bien que les deux charbons (CC et EM) possèdent de bonne performance d'élimination des ions métalliques, la comparaison de tous les résultats montre que l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur CC est plus efficace que celle effectuée sur EM.

Pour terminer nous pouvons dire les coques de cabosse de cacao et les épluchures de manioc peut être utilisées comme des adsorbants dans le domaine de traitement des eaux. Dans l'optique d'améliorer la capacité d'adsorption de nos charbons actifs, il est important d'élargir notre champ de vision à d'autres études telles que :

- ✓ L'influence de la granulométrie des charbons actifs
- ✓ L'influence du traitement chimique sur les charbons actifs

## ***REFERENCES***

## REFERENCES

- Ababsa A. (2013).** Elimination des métaux lourds par Ultrafiltration : Etude expérimentale de l'ultrafiltration. Thèse De Doctorat, Université de Souk-Ahras (Souk-Ahras, Algérie), 137 p.
- Aboua K. K. (2013).** Optimisation par le plan factoriel complet des conditions de production de charbon actif et son utilisation pour l'élimination de colorants et métaux lourds en solution aqueuses. Thèse De Doctorat, Université Felix Houphouet Boigny (Abidjan, Cote- d'ivoire), 133 p.
- Agrawal A. & Sahu K. K. (2006).** Kinetic and isotherm of cadmium adsorption on manganese nodule residue. *Journal of Hazard Matter*, B137 : 915–924.
- Ahmed M.J. & Dhedan S.K. (2012).** Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*, 317 : 9–14.
- Ahmedna M., Marshall W. E., Hussein A. A., Rao R. M. & Goktepe I. (2004).** The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. *Water Research*, 38(4) : 1062–1068.
- Amoura D. (2011).** Modélisation d'un réacteur à lit fixe par la méthode des plans d'expérience. Application à la cémentation du cuivre par la poudre de zinc. Mémoire De Magister, Université de Bejaïa (Bejaïa, Algérie), 69 p.
- Arris S. (2008).** Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales. Thèse De Doctorat, Université Mentouri. Constantine (Algérie), 178 p.
- Azouaou N. (2012).** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur des matériaux végétaux. Thèse De Doctorat, Génie De L'Environnement, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (Algérie), 201 p.

- Ba M.L. (2008).** Adsorption des métaux lourds dans les eaux usées par des charbons actifs préparés à partir de biomasses locales. Mémoire De Master, Institut International d'Énergie de l'eau et de l'environnement (Ouagadougou, Burkina Faso), 55 p.
- Baccar R., Sarrà M., Bouzid J., Feki M. & Blánquez P. (2012).** Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical Engineering Journal*, 211–212 : 310–317.
- Benhamada K. (2011).** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du cadmium et le Zinc par charbon actif. Thèse De Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (Algérie), 105 p.
- Berbar Z. & Karali N. (2018).** Elimination du chrome (VI) par adsorption sur la d'arachide (cacaouettes). Mémoire De Master, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes (Algérie), 87 p.
- Bougdah N. (2007).** Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire De Magister, Université de Skikda (Algérie), 90 p.
- Bouranene S. (2000).** Extraction des métaux lourds par membranes liquides émulsionnées / application : cobalt et plomb. Thèse De Magister En Génie Chimique, Université de Badji- Mokhtar. Annaba (Algérie), 77 p.
- Bouyarmane H. (2014).** Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO<sub>2</sub>-Apatite. Thèse De Doctorat, Université Mohammed V-Agdal de Rabat (Algérie), 131 p.
- Chen Y., Zhu Y., Wang Z., Li Y., Wang L., Ding L., Gao X., Ma Y. & Guo Y. (2011).** Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 163(1): 39–52.
- Cherraye R. (2012).** Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant). Mémoire De Master, Université Kasdi Merbah-Ouargla (Ouargla, Algérie), 86 p.

- Chiffolleau J. F., Auger D., Chartier E., Michel P., Truquet I., Ficht A., Gonzalez L. J. & Romana L. A. (2001).** Spatiotemporal changes in Cadmium contamination in the Seine estuary. : 1029 p.
- Delle Site A. (2001).** Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. *A review, Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30 : 187–439.
- Didier D. (2010).** Déterminants moléculaires de la tolérance au zinc des microorganismes eucaryotes. Thèse de Doctorat, Université de Henri Nancy (Nancy, France), 223 p.
- Errais E. (2011).** Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse De Doctorat, Université de Strasbourg (Strasbourg, France), 210 p.
- Faouzia B. (2014).** Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire De Magister, Université Ferhat Abbas Setif-1 (Algérie), 103 p.
- Giles C. H., Smith D. & Huitson A. (1974).** A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I theoretical. *Colloid Interface Science*, 47 : 755–756.
- Girgis B. S., Yunis S. S. & Soliman A. M. (2002).** Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials Letters*, 57(1): 164–172.
- Gueye M. (2009).** Système et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie. Mémoire De Master, Institut International d'Energie de l'Eau et de l'Environnement (Ouagadougou, Burkina Faso), 61 p.
- Ho Y. (2000).** The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34(3): 735–742.
- Ho Y. S. & McKay G. (1999).** Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5): 451–465.
- Huynh T. M. D. (2009).** « Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/microflore tellurique. Thèse De Doctorat, Université de Paris Est (Paris, France), 169 p.

- Ioannidou O. & Zabaniotou A. (2007).** Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9): 1966–2005.
- Jinyan L. (2005).** Etude comparative sur les charbons actifs. Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts (ENGREF). (ENGREF Centre de Montpellier (France)), 15 p.
- Kaewprasit C., Hequet E., Abidi N. & Gurlot J. P. (1998).** Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement : Part I. *Methodology, The Journal of Cotton Science*, 2 : 164–173.
- Kanouri R. & Labide R. A. (2013).** Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia. Mémoire De Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla (Ouargla, Algérie), 75 p.
- Kim D. J., Kang N., Shim W. G. & Kim S. H. (2008).** Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths. *Chemical Engineering Journal*, 137(2): 244–250.
- Lagergren S. (1898).** About the theory of so called adsorption of soluble substances. *Ksver Veterskapsakad Handl*, 24 : 1–6.
- Lanzetta M. & Di Blasi C. (1998).** Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44(2): 181–192.
- Li Y., Lopez P., Durand P., Ouazani J., Badet B. & Badet-Benisso M. A. (2007).** An enzyme-coupled assay for amidotransferase activity of glucosamine-6-phosphate synthase. *Anal Biochem*, 370(2): 142–6.
- Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V. & Krimissa M. (2007).** A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22 : 249–275.
- Liou T. H. (2010).** Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chemical Engineering Journal*, 158(2): 129–142.

- Makhoukhi B. (2008).** Modification de la bentonite par divers sels organiques-application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants de textiles. Thèse De Doctorat, l'université de Tlemcen (Tlemcen-Algérie), 131 p.
- Mayeko K. A., Vesitulata P. N., Phanzu J. N., Muanda D. M., Lopaka I. B. & Mulanagla M. J. (2012).** Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu couteux à base de bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 6(3): 1337–1359.
- M'Baye G. (2014).** Développement de charbon actif à partir de biomasse lignocellulosique pour des applications dans le traitement de l'eau. Thèse De Doctorat En technologie De L'Eau, De L'Energie Et De L'Environnement, 2iE (Burkina Faso), 215 p.
- Minkova V., Razvigorova M., Bjornbom E., Zanzi R., Budinova T. & Petrov N. (2001).** Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass. *Fuel Processing Technology*, 70(1): 53–61.
- Miquel M. (2001).** Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Office Parlementaire évaluation des choix scientifiques et technologiques. (France), 365 p.
- Mustapha S., Shuaib D. T., Ndamitso M. M., Etsuyankpa M. B., Sumaila A., Mohammed U. M. & Nasirudeen M. B. (2019).** Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions using Albizia lebbeck pods. *Applied Water Science*, 9(6): 142.
- Naidja L. (2010).** Elimination du colorant en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Mémoire De Magistère, Université de Mentouri Constantine (Constantine, Algérie), 74 p.
- Omlin J. & Chesaux L. (2001).** Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse), 62 p.
- Pavasant P., Apiratikul R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S. & Marhaba T.F. (2006).** Biosorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> using dried marine green macroalga *Caulerpalentillifera*. *Bioresource Technology*, 97(18): 2321–2329.

- Perez-Marin A. B., Zapata V. M., Ortuno J. F., Aguilar M., Saez J. & Llorens M. (2007).** Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, B 139 : 122–131.
- Prasanna Kumar Y., King P. & Prasad V. S. R. K. (2007).** Adsorption of Zinc from aqueous solution using marine green algae-*Ulva fasciata* sp. *Chemical Engineering Journal*, 129 : 161–166.
- Repo E., Warcholc J., Kumiawana T. A. & Sillampää M. E. T. (2010).** Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA -and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, 161 : 73–82.
- Richard Y. & Fiessinger F. (1970).** Le choix et la régénération du charbon In : la technologie du traitement des eaux potables par le charbon actif granulé. *Techniques et sciences municipales*, 7, 8, 9, 10 : 321–351.
- Safa M. (2015).** Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par adsorbants naturels. Thèse De Doctorat, Université de Mascara (Mascara, Algérie), 98p.
- Sari A., Tuzen M., Citak D. & Soylak M. (2007).** Equilibrium kinetic and thermodynamic studies colloids and studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, 149: 283–291.
- Sedira N. (2013).** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire De Magister, Université de Souk-Ahras (Souk-Ahras, Algérie), 149p.
- Si Labri K. & Djeddi F. Z. (2018).** Analyse de la cinétique des réactions de cémentation électrochimique du cuivre et de l'argent par le zinc (plaque et poudre). Mémoire De Master, Génie Chimique, Université A. M. OULHADJ-Bouira (Algérie), 59 p.
- Slasli M. A. (2002).** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse De Doctorat, Université de Neuchâtel, 156 p.

- Soleimani M. & Kaghazchi T. (2008).** Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste. *Bioresource Technology*, 99(13): 5374–5383.
- Sperling M. B. & Welz B. (1999).** Atomic Absorption Spectrometry, edition Wiley-VCH, 3rd Edition Weinheim. (New York), 965 p.
- Sun Y., Yue Q., Gao B., Huang L., Xu X. & Li Q. (2012).** Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. *Chemical Engineering Journal*, 181–182 : 790–797.
- Terdkiatburana T., Wang S. & Tadé M.O. (2008).** Competition and complexation of heavy metal ions and humic acid on zeolitic MCM-22 and activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 139(3): 437–444.
- Tizaoui K. (2013).** Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles Algériennes. Mémoire De Magister, Université de Tlemcen (Tlemcen, Algérie), 84 p.
- Vinod K. G., Jain C. K., Imran A., Sharma M. & Saini V. K. (2003).** Removal of cadmium and nickel from waste water using bagasse fly ash-a suger industry waste. 37(16): 4038–4044.
- Wang S., Jin X., Zhao H. & Wu F. (2008).** Phosphate biosorption characteristics of a submerged macrophyte hydrilla verticillata. *Aqua. Bot*, 89: 23–26.
- Weber W.J. (1972).** Adsorption in physico-chemical processes for water quality control, Ed. by METCALF R.L, PITTS J.N. *Wiley interscience*, 5: 199–259.
- Yeddou Mezenner N. & Bensmaili A. (2009).** Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxyde-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*, 147: 87–96.
- Zerari N. (2020).** Synthèse bibliographique des métaux lourds et leur piégeage par adsorption sur des argiles. Mémoire De Master, Université Mohammed Khider-Biskra (Algérie), 66 p.

## RESUME

La détermination du charbon actif le plus performant issu des biomasses a été l'objet de cette étude. Les adsorbants utilisés à partir des déchets agricoles ont été caractérisés par plusieurs paramètres. Divers facteurs influençant l'adsorption tels que le temps d'équilibre, la masse, la concentration initiale et la température ont été également étudiés. Les expériences ont été également menées sur la cinétique et l'isotherme d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à  $\text{pH} = 4$ . Les données d'adsorption pour les deux charbons actifs sont bien en adéquation avec le modèle de Langmuir (coefficients proches de l'unité) suivant une cinétique de pseudo-second ordre. L'étude des paramètres thermodynamiques a montré que l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur les adsorbants est spontanée. Mais pour EM l'adsorption est favorisée à basse température de nature exothermique alors qu'elle est favorable à haute température et de nature endothermique pour CC. Cette étude a montré que le charbon actif issu des coques de cabosse de cacao présente de meilleure capacité d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par rapport à celui élaboré à partir des épiluchures de manioc.

**Mots clés :** *Charbon actif, Isotherme de Langmuir, Cinétique d'adsorption, ion Cuivre, Paramètres thermodynamiques.*

## ABSTRACT

The determination of the most efficient active carbon from biomass was the subject of this study. Adsorbents used from agricultural waste have been characterized by several parameters. Various factors influencing adsorption such as equilibrium time, mass, initial concentration and temperature were also investigated. The experiments were also carried out on the kinetics and isothermal adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ions at  $\text{pH} = 4$ . The adsorption data for the two activated carbons are well in line with the Langmuir model (coefficients close to unity) following pseudo-second order kinetics. The study of thermodynamic parameters has shown that the adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ions on adsorbents is spontaneous. But for EM the adsorption is favored at low temperature of exothermic nature while it is favorable at high temperature and of endothermic nature for CC. This study showed that the activated carbon obtained from cocoa pod shells has a better adsorption capacity for  $\text{Cu}^{2+}$  ions compared to that produced from cassava peelings.

**Keywords:** *Activated carbon, Langmuir isotherm, adsorption kinetics, Copper ion, Thermodynamics parameters.*