

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ SALAH BOUBNIDER, CONSTANTINE 03
FACULTÉ DE GÉNIE DES PROCÉDÉS
DÉPARTEMENT DE GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT

N° d'ordre :... ..

Série :... ..

Mémoire

PRESENTÉ POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER
EN GÉNIE DES PROCÉDÉS
OPTION : GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT

The valorization of Waste Tires as Biochar

Présenté par :

Meziri Hibat Allah

Boualli Houneida

Dirigé par :

Arris Sihem

Grade : Pr

Année universitaire

2022-2023

Session : juin

Remerciments

Tables of contents

List of figures

List of tables

General Introduction

ChapterI

Bibliography

Part I.....	5
I.1. Introduction	5
I.2. Historical of biochar	5
I.3. Definition of Biochar	5
I.4. Biochar production	6
I.5. Pyrolysis	7
I.5.2. Definition of Pyrolysis	7
I.5.3. Effect of pyrolysis in the environment	8
I.6. Biochar application:	9
I.6.1. Biochar as a soil amendment.....	9
I.6.2. Biochar to manage wastes.....	9
I.6.3. Biochar to produce energy	10
I.6.4. Biochar as biosorbent	10
I.6.5. Biochar to mitigate climate change	10
I.7. Physico-chemical characteristics	10
I.7.2. Biochar structure	11
I.7.3. Biochar bulk density.....	11
I.7.4. Ion exchange properties of biochar	11
I.7.5. pH.....	12
I.8. Advantages and disadvantages of biochar	12
Part II	15
Water contaminants.....	15
II.2. Wastewater	15
II.2.2. Objectives of wastewater treatment.....	15
Reduction of biodegradable organic substances in the environment	15
Reduction of nutrient concentration in the environment.....	15
Elimination of pathogens	15
II.2.3. Types of wastewater.....	16
II.4.Heavy metals in the environment.....	16
II.4.1. Soil	16

II.4.2.	Air	17
II.4.3.	Water	17
II.5.	Heavy metals and Algerian standards	17
II.6.Copper 19		
II.6.1.	The occurrence and sources of copper in different parts of the environment	20
II.6.1.1.	Air	20
II.6.1.2.	Water	20
II.6.1.3.	Food.....	20
II.6.1.4.	Soil	20
II.7.	Copper as a Pollutant in Wastewater	20
II.8.	Restrictions on use	21
II.9.	Health impact of Copper.....	23
II.10.	Copper removal techniques	23
II.11.	Comparison of copper removal processes	24
Part III.....		29
Azithromycin in water		29
III.2.	Azithromycin.....	29
III.2.2.	Chemical properties.....	30
III.2.3.	Uses	30
III.3.	Source of Azithromycin in environment	30
III.4.	The COVID-19 pandemic relate to the issue of antibiotic pollution in water sources.....	31
III.5.	impact of pandemic on water source in algeria	32
III.6.	Azithromycin effect III.6.1.Environment.....	32
III.6.2.	Soil	33
III.6.3.	Human health	33
III.6.4.	Water	33
III.7.	Technique to remove azithromycin from water	33
Part IV.....		35
Adsorption		35
IV.3.	Factor affecting adsorption.....	35
IV.3.1.	Nature of Adsorbate	35
IV.3.2.	Nature of the Adsorbed Gas	35
IV.3.3.	surface Area Effect	35
IV.3.4.	The Nature of the Adsorbent Surface.....	35
IV.3.5.	pH value	35
IV.3.6.	contact time	36
IV.3.7.	concentration	36
IV.3.8.	Temperature and pressure.....	36
IV.4.	Adsorption isotherm	36

III.3.6.1.	Instrumentation for UV Spectroscopy	57
III.3.7.	Atomic absorption spectrometry (AAS)	60
III.4.	Quantitative law of absorption (Beer-Lambert)	65
III.4.1.	Conditions for the validity of Beer Lambert's law [10], [9]:	66
III.5.	Biochar preparation protocol.....	66
III.5.1.	Feedstock Selection	66
III.5.2.	Collection and Preparation of Waste Tires.....	66
III.5.3.	Shredding	67
III.5.4.	Washing.....	67
III.5.7.	Grinding	68
	Preparation of the stock solution:	69
	Preparation of the dilute solution:	69
	BM calibration curve:.....	69
III.6.2.	Phenol Solution:	70
	Preparation of the working solution:	70
	Phenol calibration curve:	70
III.6.3.	Copper solution	71
	Preparation of the working solution:	71
	Calibration curve:	71
III.7.	Azithromycin solution.....	72

Chapter IV

Biochar characteristics

IV.1.	Introduction	75
IV.2.	Fourier Transform Infra Red Spectroscopy (IRTF)	75
IV.3.	Methylene blue index.....	81
IV.4.	Phenol index.....	83
IV.4.1.	Experimental procedure	83
IV.5.	Iodine Index.....	84
IV.5.1.	Experimental procedure	85
IV.6.1.	Experimental procedure	87
IV.7.	Equilibrium pH.....	88
IV.8.	Boehm Method.....	89
IV.9.	Ash content.....	91

Chapter V

Result and discussion

V.1.	Introduction	93
V.2.	Adsorption parametric study V.2.1.Influence of contact time	93
V.2.2.	Kinetic study	94
V.2.2.1.	the pseudo-first-ordre kinetics	95
V.2.2.2.	the pseudo-second-ordre kinetics	96

V.2.2.3.	Intraparticle diffusion model	98
V.2.4.	Effet of dosage.....	101
V.2.4.	Effect of initial pH.....	103
V.2.7.	Isotherm study.....	107
V.2.7.2.	Frendlich isotherms	110
V.2.7.3.	Temkin model	111
V.2.8.	Thermodynamique study	114
V.2.9.	Azithromycine	117
General	Conclusion.....	118

RESUME

Ce travail réponds à une problématique posé par le monde en générale et notre pays en particulier qui est le grand taux des rejets pneumatiques difficile gérer au temps que déchets dangereux suivant leur classification. L'objectif de cette étude est de valoriser les déchets de pneus usages et les transformer en produits a valeurs ajoutées, a savoir : une activité sorbante qui est mise en évidence par l'adsorption du cuivre et de l'azithromicine , une activité fertilisante pour l'amendement du sol dans l'agriculture , et une activité énergétique autant que biocarburant solide à haut pouvoir calorifique.

Les polluants considérés dans l'étude de l'adsorption engendrent un vrai problème au niveau des stations d'épuration et posent un défi en matière de gestion car ils sont difficiles à éliminer et surtout azithromycine qui à enregistré une élévation importante pendant la période de pandémie COVID-19.

Les déchets des pneus usagés ont subi une pyrolyse à 550°C. Le biochar obtenu a été caractérisé par la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), méthode de Boehm, et microscopie électronique à balayage (MEB) où la présence des fonctions carboxyliques, alcool, hydrocarbures cyclique, les amines a été confirmée. Le pH_{pzc} est de 7 montrant le caractère neutre du biochar. Les indices de bleu de méthylène ($1,998 \text{ mg/g}$), phénol ($I_{phenol} = 1,609 \text{ mg/g}$), iode ($I_{iode} = 304,56 \text{ mg/g}$) indique que notre matériau a développé une macro et micro porosité .

Les résultats des tests de dépollution ont montré que le temps de contact, pH, la concentration initiale du Cuivre (Cu^{+2}), et la température ont un effet sur le rendement d'adsorption. Une adsorption maximale a été enregistrée au plupart des effets avec un rendement de 100% . L'adsorption du cuivre par le biochar suit le modèle du pseudo second ordre, et peuvent également impliquer d'autres mécanismes en plus de la diffusion intraparticulaire basé sur l'hypothèse que l'étape limitant la vitesse peut être la sorption chimique.

Le biochar de pneus usagés sur le cuivre suit l'isotherme de Freundlich et de Temkin, ce qui signifie que l'adsorption du cuivre sur la surface du biochar est un processus multicouche et que la capacité d'adsorption du biochar augmente avec la concentration de cuivre.

Les pneus usagés utilisés dans ce travail, ont prouvé d'être des matériaux économiques et très performants dans l'élimination des métaux lourds et des rejets pharmaceutique .

Mots clé : pneu usagé , adsorption , cuivre, polluant , azithromycine

ABSTRACT

The present research addresses the issue raised by the global community and our nation regarding the substantial accumulation of discarded tires, which are challenging to manage as hazardous waste based on their classification. The primary objective of this investigation is to recuperate the used tire waste and convert it into value-added products, including a sorbent activity that is distinguished by copper and azithromycin adsorption, a fertilizer activity for enhancing soil quality in agriculture, and an energy activity as a solid biofuel with high calorific value.

The biochar's pH was determined to be 7, indicating its neutral nature. The material exhibited macro and micro porosity as evidenced by the methylene blue index (1.998 mg/g), phenol index ($I_{\text{Phenol}} = 1.609$ mg/g), and iodine index ($I_{\text{(iodine)}} = 304.56$ mg/g). The adsorption yield of copper was found to be affected by contact time, pH, initial copper concentration ($\text{Cu}(+2)$), and temperature, with maximum adsorption occurring at optimal conditions, resulting in a yield of 100%. The adsorption of copper by biochar followed the pseudo-second order model, and it is possible that other mechanisms may also be involved in addition to intraparticle diffusion based on the assumption that the rate-limiting step may be chemical sorption.

The study was conducted to investigate the adsorption of pollutants that are known to be problematic for wastewater treatment plants. These pollutants pose a significant management challenge due to their resistance to elimination, particularly azithromycin, which has seen a significant increase during the COVID-19 pandemic. To address this issue, waste tires were subjected to pyrolysis at 550°C, resulting in the production of biochar. The biochar was then characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the Bohemian method, and scanning electron microscopy (SEM). The analysis confirmed the presence of carboxylic, alcoholic, cyclic hydrocarbon, and amine functions in the biochar.

The study conducted on the use of used tire biochar for the removal of copper from contaminated water has shown that the adsorption process follows the Freundlich and Temkin isotherms. This indicates that the adsorption of copper onto the biochar surface is a multilayer process, and the adsorption capacity of the biochar increases with increasing copper concentration. The use of used tires as a source of biochar has proven to be an economical and

highly effective method for eliminating heavy metals and pharmaceutical waste, such as azithromycin, from contaminated water.

الملخص

يستجيب هذا العمل لمشكلة يطرحها العالم بصفة عامة وبلدنا بصفة خاصة وهي ارتفاع معدل نفايات الناتجة من العجلات المستعملة التي يصعب إدارتها في الوقت الذي تصنف فيه مع النفايات الخطرة. الهدف من هذه الدراسة هو استعادة نفايات الإطارات المستعملة وتحويلها إلى منتجات ذات قيمة مضافة، وهي: نشاط الفرز الذي يتضح من امتصاص النحاس والأزيتروميسين، ونشاط تخصيب لتعديل التربة في الزراعة، ونشاط طاقة بقدر الوقود الحيوي الصلب بقيمة عالية من السرعات الحرارية.

إن الملوثات التي تم النظر فيها في دراسة الادمصاص تخلق مشكلة حقيقية على مستوى محطات المعالجة وتشكل تحديًا من حيث الإدارة لأنها يصعب القضاء عليها وخاصة الأزيتروميسين الذي يسجل ارتفاعًا كبيرًا خلال فترة كوفيد 19 ،

تم حرق نفايات العجلات المستعملة إلى 550 درجة مئوية. أما بالنسبة لخصائص الفحم الحيوي الذي تم الحصول عليه تم دراستها باستعمال التحاليل التالية وهي التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء فورييه (FTIR) والطريقة البوهيمية والمسح المجهر الإلكتروني (SEM) حيث تم تأكيد وجود وظائف الكربوكسيل والكحول والهيدروكربونات الحلقية والأمينات. pHpzc قيمته 7 يظهر الطابع المحايد للفحم الحيوي. يشير مؤشر الميثيلين الأزرق (1.998 ملغ/غ)، والفينول (I_Phenol=1.609 ملغ/غ، واليود (I _ I) (اليود = 304.56 ملغ/غ) إلى أن ماديتنا قد طورت مادة مسامية كلية وجزئية.

أظهرت نتائج اختبارات إزالة التلوث أن وقت التلامس، الأس الهيدروجيني، تركيز النحاس الأولي (Cu + 2) ، ودرجة الحرارة لها تأثير على عائد الامتزاز. تم تسجيل أقصى قدر من الامتزاز لمعظم التأثيرات بكفاءة 100%. يتبع امتزاز النحاس بواسطة الفحم الحيوي نموذج الترتيب الثاني الزائف، وقد يتضمن أيضًا آليات أخرى بالإضافة إلى الانتشار داخل الشريط بناءً على فرضية أن خطوة الحد من السرعة قد تكون ادمصاصًا كيميائيًا. يتبع الفحم الحيوي للإطارات المستعملة على النحاس ايزوثرم فرنديش وتمكين، مما يعني أن امتزاز النحاس على سطح الفحم الحيوي هو عملية متعددة الطبقات وأن قدرة الامتزاز للفحم الحيوي تزداد مع تركيز النحاس.

أثبتت الإطارات المستعملة المستخدمة في هذا العمل أنها مواد اقتصادية وعالية الأداء في التخلص من المعادن الثقيلة والنفايات الصيدلانية.

الكلمات المفتاحية : العجلات المستعملة , الملوثات , الأزيتروميسين , الادمصاص , النحاس