

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE CONSTANTINE 3
FACULTE DE GENIE DES PROCEDES PHARMACEUTIQUES

N° D'ORDRE:/Doc es S/2015
SERIE:/GPP/2015

THESE

En vue de l'obtention
DU DOCTORAT EN SCIENCES
EN GENIE DES PROCEDES

Présenté par
Salim BOUSBA

**PREPARATION ET CARACTERISATION DES
ADSORBANTS A BASE DE BOUE RESIDUAIRE
POUR L'ELIMINATION DES POLLUANTS
ORGANIQUES DE L'EAU.**

Soutenu publiquement le : 01/02/2015

Devant le jury

Mr M. BENCHEIKH LEHOCINE

Mr A-H. MENIAI

Mr S. NACEF

Mr M. BOUTAHALA

Mr A. HASSAINE

Mme W. LOUAER

Prof. Univ. Constantine 3

Prof. Univ. Constantine 3

Prof. Univ. Ferhat Abbas de Sétif

Prof. Univ. Ferhat Abbas de Sétif

Prof. Univ. Mohamed Khider de Biskra

MCA. Univ. Constantine 3

Président

Directeur

Examineur

Examineur

Examineur

Examinatrice

A l'âme de mon père

Remerciements

Cette thèse sur la préparation et la caractérisation des adsorbants à base de boue résiduaire pour l'élimination des polluants organiques de l'eau a été réalisée au Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés de l'Environnement (LIPE) de l'Université de Constantine 3.

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté pour mener à terme ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur MENIAI Abdeslam-Hassen, mon directeur de thèse, qui m'a guidé et suivi tout le long de la réalisation de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur M. BENCHEIKH LEHOCINE, pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Je suis très honoré de la présence au titre d'examineur de mon encadreur de Magister Monsieur S. NACEF, Professeur à l'Université de Sétif.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur M. BOUTAHALA, Professeur à l'Université de Sétif. Je le remercie de l'honneur qu'il me fait en siégeant à ce jury.

Je remercie tout particulièrement Monsieur A. HASSAINE, Professeur à l'Université Mohamed Khider de Biskra d'avoir fait parti de ce jury et contribué à l'examen de ce travail.

Je tiens aussi à remercier énormément Madame W. LOUAER, Maître de conférences à l'Université de Constantine 3, d'avoir accepté de prendre part à l'appréciation de ce travail.

Je suis aussi très reconnaissant à toute l'équipe du Laboratoire « LIPE » et du personnel de la faculté du Génie des procédés pharmaceutiques (Université Constantine 3) pour leur écoute et leur disponibilité, ceci avec une pensée toute particulière envers Madame R. ZERDAZI pour sa gentillesse et son efficacité.

Finalement je remercie toute ma famille et mes amis.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

SOMMAIRE	i
LISTE DES FIGURES	Vi
LISTE DES TABLEAUX	Xi
INTRODUCTION GENERALE.....	1

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I :

Théorie de l'adsorption

I.1 Introduction.....	4
I.2 Définition de l'adsorption.....	4
I.3 Type d'adsorption.....	5
I.3.1 adsorption physique (Physisorption).....	5
I.3.2 adsorption chimique (Chimisorption).....	5
I.4 Mécanisme de l'adsorption.....	6
I.5 Les isothermes d'adsorption.....	7
I.5.1 Définition.....	7
I.5.2 Classification des isothermes d'adsorption.....	7
I.5.2.1 Classification de l'IUPAC pour l'adsorption en phase gazeuse.....	7
I.5.2.2 Classification de GILES pour l'adsorption en phase liquide.....	11
I.5.3 Modèles des isothermes d'adsorption.....	13
I.5.3.1 Isotherme à deux paramètres.....	13
a- Isotherme de Langmuir	13
b- Isotherme de Freundlich.....	15
c- Isotherme de Temkin.....	15
d- Isotherme de Hill-de Boer.....	16
f- Isotherme d'Elovich.....	16
I.5.3.2 Isotherme à trois paramètres.....	18
a- Isotherme de Redlich–Peterson.....	18

c- Isotherme de Sips	19
d- Isotherme de Toth.....	19

Références bibliographiques

Chapitre II :
Généralités sur les adsorbants

II.1 Introduction.....	21
II.2 Principaux types d'adsorbants.....	21
II.2.1 Charbon actif.....	21
II.2.2 Alumines activées.....	22
II.2.3 Gels de silice.....	22
II.2.4 Zéolithes.....	23
II.2.5 Argiles.....	23
II.3 Procédés de fabrication du charbon actif.....	23
II.3.1 Carbonisation.....	23
II.3.2 Activation.....	23
II.4 Caractérisation du charbon actif.....	24
II.4.1 Propriétés texturales.....	24
II.4.2 Propriétés chimiques.....	25
II.4.2.1 Composition globale du charbon actif.....	25
II.4.2.2 Fonctions de surface du charbon actif.....	26

Références bibliographiques

Chapitre III :
Revue bibliographique des travaux réalisés

III.1 Introduction.....	31
III.2 Définition des boues résiduaires.....	31
III.3 La composition des boues résiduaires	32
III.4 Préparation des adsorbants à base de boues résiduaires.....	33
III.4.1 Les adsorbants obtenus par carbonisation.....	33

III.4.2 Les adsorbants obtenus par activation physique	35
III.4.2.1 Activation à la vapeur d'eau	35
III.4.2.2 Activation au dioxyde de carbone CO ₂	35
III.4.3 Les adsorbants obtenus par activation chimique	36
III.4.3.1 Activation avec l'Hydroxyde de potassium KOH.....	36
III.4.3.2 Activation avec l'Hydroxyde de sodium NaOH.....	37
III.4.3.3 Activation avec le chlorure de zinc ZnCl ₂	37
III.4.3.4 Activation avec l'acide sulfurique H ₂ SO ₄	38
III.4.3.5 Activation avec l'acide phosphorique H ₃ PO ₄	39
III.4.4 Les adsorbants obtenus par calcination	39
Références bibliographiques	

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV :

Méthodes d'analyse et procédures expérimentales

IV.1 Méthodes d'analyses du solide (caractérisation des adsorbants).....	40
IV.1.1 Analyses physico-chimiques globales.....	40
IV.1.1.1 Le degré d'activation « burnoff ».....	40
IV.1.1.2 Mesure du taux d'humidité	40
IV.1.1.3 Mesure du taux de cendres	41
IV.1.1.4 Mesure des matières volatiles « MV ».....	41
IV.1.1.5 Calcul du taux de carbone fixe « CF »	42
IV.1.2 Analyses morphologiques des adsorbants	42
IV.1.2.1 Mesure de la surface spécifique	42
IV.1.2.2 Estimation de la distribution de taille des pores.....	44
IV.1.3 Analyses chimiques de surface.....	45
IV.1.3.1 pH de contact.....	45
IV.1.3.2 pH au point zéro charge (pH _{PZC}).....	45
IV.1.3.3 Détermination des fonctions de surface (Méthode de Boehm).....	46

a- Procédure expérimentale.....	46
b- Méthode de calcul.....	47
IV.1.3.4 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	48
IV.2 Méthodes d'analyses des solutions liquides.....	49
IV.2.1 Spectroscopie UV-Visible	49
IV.3 Procédure expérimentale.....	51
IV.3.1 Préparation des solutions.....	51
IV.3.1.1 Préparation des solutions de phénol	51
IV.3.1.2 Préparation des solutions de 2-chlorophénol (2-CP)	52
IV.3.2 Préparation des adsorbants	52
IV.3.2.1 Matière première (boue résiduaire).....	52
IV.3.2.2 Préparation des adsorbants par carbonisation.....	53
IV.3.2.3 Préparation des adsorbants par activation chimique	55
a- Activation de la boue par l'acide sulfurique H ₂ SO ₄	55
b- Activation de la boue par la soude NaOH	56
IV.3.3 Description des essais en batch d'adsorption	56
Référence bibliographique	

Chapitre V :

Résultats et discussions

SECTION A : Résultats de la caractérisation des adsorbants	60
V.A.1 Caractérisation de la boue résiduaire sèche (boue brute).....	60
V.A.1.1 Analyse physico-chimique globale de boue brute	60
V.A.1.2 Analyse morphologique de la boue brute.....	61
V.A.1.2 Analyses chimiques de surface de la boue brute.....	63
a- pH en solution, pHPZC et groupements fonctionnels de surface.....	63
b- Caractérisation de la boue brute par spectroscopie infra-rouge IRTF	63
V.A.2 Caractérisation des adsorbants préparés par carbonisation.....	65
V.A.2.1 Analyse physico-chimique globale	65
a- Le degré d'activation « burn-off ».....	65
b- La composition globale (humidité, cendres, matières volatiles et carbone fixe)	67
V.A.2.2 Analyse morphologique des adsorbants carbonisés.....	72

V.A.2.3 Analyses chimiques de surface des adsorbants carbonisés.....	76
a- pH en solution et pH_{PZC}	76
b- Groupements fonctionnels de surface.....	77
V.A.3 Caractérisation des adsorbants préparés par activation chimique	79
V.A.3.1 Analyse physico-chimique globale des adsorbants activés chimiquement.....	79
V.A.3.2 Analyse morphologique des adsorbants activés chimiquement	79
V.A.3.3 Analyses chimiques de surface des adsorbants activés chimiquement.....	81
a- pH en solution, pH_{PZC} et groupements fonctionnels de surface.....	81
b- Caractérisation des adsorbants activés chimiquement par IRTF.....	82
SECTION B : Résultats de l'élimination des polluants organiques	86
par adsorption sur la boue activée chimiquement	
V.B.1 Introduction	86
V.B.2 Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption des différents polluants .	86
V.B.2.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale	87
V.B.2.2 Effet de la masse de l'adsorbant (détermination de la dose optimale).....	88
V.B.2.3 Effet du pH.....	90
V.B.2.4 Effet de la force ionique des sels	93
V.B.3 Etude des isothermes d'adsorption	94
V.B.3.1 Isotherme de Langmuir	94
V.B.3.2 Isotherme de Freundlich.....	101
V.B.3.3 Comparaison entre les deux isothermes (Langmuir et Freundlich).....	104
V.B.4 Etude de la cinétique d'adsorption.....	108
V.B.4.1 Les modèles cinétiques	108
a- Modèle cinétique du pseudo premier ordre (PFO).....	108
b- Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre (PSO).....	109
c- Modèle de la cinétique de la diffusion intraparticulaire (IPD).....	111
V.B.5 Etude thermodynamique de l'adsorption du phénol.....	114
V.B.5.1 Etude de l'effet de la température	115
V.B.5.2 Détermination des paramètres thermodynamiques.....	117
a- Détermination de K_c à partir des constantes d'équilibres des isothermes d'adsorption (méthode de Ho et McKay)	118

b- Détermination de Kc Par le calcul du coefficient de distribution Kd (méthode de Biggar et al.)	120
c- Détermination de Kc Par le calcul du coefficient de distribution Kd (méthode de Saleem et al.)	122
d- Détermination de Kc à partir de la concentration de l'adsorbat dans la phase fluide et dans la phase liquide (méthode de Namasivayam et Ranganathan)	123
e- Détermination de Kc à partir de la constante n de l'isotherme de Freundlich (méthode Bell & Tsezos)	125
f- Comparaison entre les différents résultats obtenus	126
V.B.6 Evaluation de la qualité de l'adsorbant SBA	128
V.B.6.1 Evaluation de la capacité d'adsorption.....	128
V.B.6.2 Evaluation de la cinétique d'adsorption.....	129
Référence bibliographique	
CONCLUSION GENERALE	132

ANNEXE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Différents étapes de la cinétique d'adsorption	07
Figure I.2	Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption physique	08
Figure I.3	Isotherme d'adsorption physique composite (type I + type IV)	10
Figure I.4	Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide	12
Figure II.1	Représentation de la structure poreuse de charbon actif	25
Figure II.2	Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique	27
Figure II.3	Groupements oxygénés à caractère basique	27
Figure II.4	Méthode de la « dérivé » de pH pour obtenir le pH_{PZC}	28
Figure II.5	Groupes de surface du CA et leur décomposition par DPT	30
Figure IV.1	Schéma représentatif du principe d'absorptiométrie.	50
Figure IV.2	Photo d'un lit de séchage de la boue (station IBN ZIAD)	53
Figure IV.3	Préparation des adsorbants à base de boue par carbonisation	53
Figure IV.4	Dispositif expérimental, utilisé durant les essais d'adsorption en batch	57
Figure V.A.1	Isotherme d'adsorption- désorption de N_2 de la boue brute.	61
Figure V. A.2	Forme linéaire de l'isotherme de BET d'adsorption de N_2 sur la boue résiduaire brute pour la branche de $0.05 < P/P_0 < 0.3$	62
Figure V. A.3	Spectre IR de la boue brute	64
Figure V. A.4	Effet du temps et de la température de carbonisation sur le burn-off	67
Figure V. A.5	Effet de la température de carbonisation sur le taux de matières volatiles	69
Figure V. A.6	Effet de la durée de carbonisation sur le taux de matières volatiles	69
Figure V. A.7	Effet de la température de carbonisation sur le taux de cendres	70
Figure V. A.8	Effet de la durée de carbonisation sur le taux de cendres	70

Figure V. A.9	Effet de la température de carbonisation sur le taux de carbone fixe	71
Figure V. A.10	Effet de la durée de carbonisation sur le taux de carbone fixe	72
Figure V. A.11	Isotherme d'adsorption- désorption de N ₂ de l'adsorbant S-4530	73
Figure V. A.12	Isotherme d'adsorption- désorption de N ₂ de l'adsorbant S-4560	73
Figure V. A. 13	Isotherme d'adsorption- désorption de N ₂ de l'adsorbant S-4512	74
Figure V. A.14	Forme linéaire de l'isotherme de BET d'adsorption de N ₂ sur les adsorbants S-4530, S-4560 et S-4512 pour la branche de $0.05 < P/P_0 < 0.45$	75
Figure V. A.15	Evolution de la surface spécifique avec la durée de carbonisation.	75
Figure V. A.16	Effet de la durée de carbonisation sur le pH en solution des adsorbants.	77
Figure V. A.17	Isotherme d'adsorption- désorption de N ₂ du SBA (H ₂ SO ₄)	80
Figure V. A.18	Isotherme d'adsorption- désorption de N ₂ du SBN (NaOH)	80
Figure V. A.19	Spectre IR de l'adsorbant « SBA » activé par le H ₂ SO ₄	83
Figure V. A.20	Spectre IR de l'adsorbant « SBN » activé par le NaOH	84
Figure V.B.1	Effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol (pH _{initial} =7, dose de l'adsorbant = 5 g/l, T = 20°C, vitesse d'agitation = 300 tpm)	87
Figure V.B.2	Effet du temps de contact sur l'adsorption du 2-chlorophénol (pH _{initial} =7, dose de l'adsorbant = 2 g/l, T = 20°C, vitesse d'agitation = 300 tpm)	88
Figure V.B.3	Effet de la masse de l'adsorbant, cas du phénol (pH _{initial} = 7, C ₀ = 50 mg/l, T = 20°C, temps > 3h, vitesse d'agitation = 300 tpm)	89
Figure V.B.4	Effet de la masse de l'adsorbant, cas du 2-CP (pH _{initial} = 7, C ₀ = 50 mg/l, T = 20°C, temps > 3h, vitesse d'agitation = 300 tpm)	89
Figure V.B.5	diagramme des espèces chimiques du phénol, en fonction du pH	91
Figure V.B.6	diagramme des espèces chimiques du 2-CP, en fonction du pH	91
Figure V.B.7	Effet du pH de la solution sur la spéciation et l'élimination du phénol (C ₀ = 100 mg/l, T = 20°C, temps > 3h, vitesse d'agitation = 300 tpm)	92
Figure V.B.8	Effet du pH de la solution sur la spéciation et l'élimination du 2-CP (C ₀ = 100 mg/l, T = 20°C, temps > 3h, vitesse d'agitation = 300 tpm)	93
Figure V.B.9	Effet de la force ionique des sels sur l'adsorption du 2-CP (C ₀ = 100 mg/l, T=20°C, pH _{initial} libre, temps >3h, vitesse d'agitation = 300tpm)	94

Figure V.B.10	Isotherme linéaire de Langmuir I, adsorption du phénol	95
Figure V.B.11	Isotherme linéaire de Langmuir II, adsorption du phénol	95
Figure V.B.12	Isotherme linéaire de Langmuir III, adsorption du phénol	96
Figure V.B.13	Isotherme linéaire de Langmuir IV, adsorption du phénol	96
Figure V.B.14	Isotherme linéaire de Langmuir V, adsorption du phénol	97
Figure V.B.15	Isotherme non-linéaire de Langmuir, adsorption du phénol	97
Figure V.B.16	Isotherme linéaire de Langmuir I, adsorption du 2-CP	98
Figure V.B.17	Isotherme linéaire de Langmuir II, adsorption du 2-CP	99
Figure V.B.18	Isotherme linéaire de Langmuir III, adsorption du 2-CP	99
Figure V.B.19	Isotherme linéaire de Langmuir IV, adsorption du 2-CP	100
Figure V.B.20	Isotherme linéaire de Langmuir V, adsorption du 2-CP	100
Figure V.B.21	Isotherme non-linéaire de Langmuir, adsorption du 2-CP	101
Figure V.B.22	Isotherme linéaire de Freundlich, adsorption du phénol	102
Figure V.B.23	Isotherme linéaire de Freundlich, adsorption du 2-CP	103
Figure V.B.24	Isotherme non-linéaire de Freundlich, adsorption du phénol	103
Figure V.B.25	Isotherme non-linéaire de Freundlich, adsorption du 2-CP	104
Figure V.B.26	Isothermes non-linéaire de Langmuir et de Freundlich, adsorption du Phénol	105
Figure V.B.27	Isothermes non-linéaire de Langmuir et de Freundlich, adsorption du 2-CP	105
Figure V.B.28	Facteur de séparation R_L pour l'adsorption du phénol	106
Figure V.B.29	Facteur de séparation R_L pour l'adsorption du 2-CP	107
Figure V.B.30	Cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du phénol	110
Figure V.B.31	Cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du 2-CP	110
Figure V.B.32	Modèle de la cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Phénol	112
Figure V.B.33	Modèle de la cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du 2-CP	113

Figure V.B.34	Effet de la température sur la capacité d'adsorption du phénol (T=20, 30 et 55 °C)	115
Figure V.B.35	Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol par les modèles de Langmuir et de Freundlich (T=20, 30 et 55 °C)	116
Figure V.B.36	Diagramme de Van't Hoff ($\ln K_L$ vs $1/T$)	119
Figure V.B.37	La variation de $\ln (C_s/C_e)$ en fonction de C_s (pour les trois températures : T=293, 303 et 328 K)	121
Figure V.B.38	Diagramme de Van't Hoff ($\ln K_c$ vs $1/T$)	121
Figure V.B.39	Diagramme de Van't Hoff ($\ln K_d$ vs $1/T$) ($C_0=40\text{mg/L}$)	123
Figure V.B.40	Diagramme de Van't Hoff $\ln K_c$ vs $1/T$ ($C_0=40 \text{ mg/L}$)	124
Figure V.B.41	Diagramme de Van't Hoff (n vs $1/T$)	125

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Différentes valeurs du facteur de séparation R_L	14
Tableau I.2	Classification de la difficulté d'adsorption en fonction de n	15
Tableau I.3	Principaux modèles d'équilibres à deux paramètres	17
Tableau I.4	Principaux modèles d'équilibres à trois paramètres	19
Tableau II.1	Caractéristiques de différents types d'adsorbants	21
Tableau IV.1	Propriétés physico-chimiques du phénol	51
Tableau IV.2	Propriétés physico-chimiques du 2-chlorophénol (2-CP)	52
Tableau IV.3	Adsorbants à base de boue résiduaire préparés par carbonisation.	54
Tableau IV.4	Conditions de préparation de l'adsorbant SBA par activation avec H_2SO_4	56
Tableau IV.5	Conditions de préparation de l'adsorbant SBB par activation avec NaOH	56
Tableau V.A.1	Analyse physico-chimique globale de la boue résiduaire	60
Tableau V.A.2	Effet de taux de cendres sur la surface spécifique de la boue brute.	62
Tableau V.A.3	Répartition poreuse de la boue brute.	63
Tableau V.A.4	Résultats des analyses chimiques de surface de la boue brute.	63
Tableau V.A.5	Principales bandes d'absorption IR de la boue brute	65
Tableau V.A.6	Le degré d'activation des adsorbants préparés par carbonisation	66
Tableau V.A.7	La composition chimique globale des adsorbants préparés par carbonisation	67
Tableau V.A.8	Répartition poreuse des adsorbants préparés par carbonisation (T=450°C).	76
Tableau V.A.9	pH en et pH_{PZC} solution des adsorbants préparés par carbonisation	76

Tableau V.A.10	Groupements de surface des adsorbants préparés par carbonisation	78
Tableau V.A.11	La composition chimique globale des adsorbants préparés par carbonisation	79
Tableau V.A.12	Répartition poreuse des adsorbants activé chimiquement SBA et SBN	81
Tableau V.A.13	Analyses chimiques de surface des adsorbants activés chimiquement.	82
Tableau V.A.14	Principales bandes d'absorption IR des adsorbants activés chimiquement	85
Tableau V.B.1	Paramètres du modèle de Langmuir obtenus en utilisant ses différentes formes linéaires et la forme non-linéaire pour le phénol.	98
Tableau V.B.2	Paramètres du modèle de Langmuir obtenus en utilisant ses différentes formes linéaires et la forme non-linéaire pour le 2-chlorophénol.	101
Tableau V.B.3	Paramètres du modèle de Freundlich linéaire et non linéaire pour les deux polluants, le phénol et le 2-CP	104
Tableau V.B.4	Paramètres des modèles PFO et PSO pour l'adsorption du phénol	111
Tableau V.B.5	Paramètres des modèles PFO et PSO pour l'adsorption du 2-CP	111
Tableau V.B.6	paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire dans le cas de l'adsorption du phénol et du 2-CP sur le SBA.	114
Tableau V.B.7	Détermination des paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du phénol à différentes température (20, 30 et 55 °C)	116
Tableau V.B.8	Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du phénol sur le SBA (méthode de Ho et McKay)	120
Tableau V.B.9	Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du phénol sur le SBA (méthode de Biggar et al.)	122
Tableau V.B.10	Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du phénol sur le SBA (méthode de Saleem et al.)	123
Tableau V.B.11	Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du phénol sur le SBA (méthode de Namasivayam & Ranganathan)	124
Tableau V.B.12	Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du phénol sur le SBA (méthode de Bell et Tsezos)	126
Tableau V.B.13	Récapitulatif des paramètres thermodynamiques obtenus par les différentes méthodes	126

Tableau V.B.14	Chaleur d'adsorption équivalente aux différentes forces.	127
Tableau V.B.15	Evaluation des performances de l'adsorbant SBA	128
Tableau V.B.16	Classification des processus d'adsorption suivant « k_2q_e »	129
Tableau V.B.17	Valeur du paramètre k_2q_e du modèle PSO dans le cas de l'adsorption des dérivés phénoliques sur des différents adsorbants.	130

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est non seulement une ressource, elle est une source de vie. Nous partageons tous la responsabilité d'assurer un approvisionnement sain, sûr et durable de l'eau pour l'humanité, l'environnement et l'économie. La pollution de l'eau par les activités humaines dans les secteurs socio-économiques, industriels, agricoles, etc. constitue un sujet de préoccupation majeur des sociétés développées ou en voie de développement et, de ce fait, un vaste sujet d'études pour réduire cette pollution à la source si possible, dans les effluents est nécessaire avec des traitements curatifs appropriés.

Le génie des procédés, très concerné par la réduction des effets des activités humaines sur l'eau et l'environnement, s'est depuis longtemps saisi de cette problématique, à la fois au niveau amont par la conception des procédés plus propres, et en aval, par la mise en œuvre de procédés de traitement d'effluents industriels plus performants.

Si l'eau pure est rare et la demande énorme, le traitement de sa pollution et la production d'eau potable à partir d'eaux naturelles ne sont cependant pas valorisés financièrement, et le problème majeur des procédés de traitement d'eaux polluées est qu'ils doivent traiter à la fois des forts débits, avec des normes de plus en plus rigoureuses et à moindre coût.

Parmi les procédés d'épuration des eaux polluées les plus utilisés, l'épuration biologique dans les stations d'épurations des eaux usées (STEP) occupe une place importante de par plusieurs avantages surtout permettant le traitement de forts débits des eaux usées à coût relativement réduit. Cependant sur le plan environnemental, son inconvénient majeur est la génération de grandes quantités de boues résiduaire qui sont un sous-produit inévitable lors d'un traitement biologique et dont l'élimination pose un problème particulièrement préoccupant.

Actuellement le recyclage des boues résiduaire sous forme d'épandage sur les terres agricoles sous forme d'engrais constitue la solution la plus utilisée et la plus économique. Néanmoins elle pose de plus en plus des problèmes point de vue environnemental, car les boues résiduaire sont de plus en plus chargées avec des substances toxiques comme les métaux lourds.

L'incinération et l'enfouissement des boues peuvent être des solutions de rechange à leur épandage, mais elles n'ont pas les faveurs des autorités pour diverses raisons. En outre, l'incinération est à la fois coûteuse et donne lieu à des quantités significatives de cendres pouvant être dangereuses. Similairement, l'élimination par enfouissement est aussi inhibée par son coût croissant.

Tous ces problèmes environnementaux et de coût caractérisant les techniques classiques citées ci dessus pour l'élimination des boues résiduaires (épandage, incinération et enfouissement), ont encouragé la communauté scientifique à rechercher d'autres solutions alternatives, parmi lesquelles la transformation de la boue résiduaire en adsorbants (charbon actif) semble être la plus avantageuse.

Par conséquent la présente étude s'inscrit dans cette perspective de transformation des boues résiduaires en adsorbants pouvant être compétitifs au charbon actif, mais beaucoup moins coûteux que ce dernier. Ceci est aussi encouragé par la composition des boues résiduaires consistant de matières organiques ce qui est en faveur de leur utilisation comme support adsorbant.

Dans le présent travail, l'élaboration de nouveaux adsorbants à base de boues résiduaires a été réalisée par deux techniques, la carbonisation et l'activation chimique. La boue résiduaire utilisée provient de la station d'épuration des eaux usées de la ville de Constantine (STEP d'Ibn Ziad). Des essais en batch ont été réalisés afin d'examiner le pouvoir adsorbant de ces supports à base de boue vis-à-vis de polluants organiques tels que le phénol et le 2-chlorophénol (2-CP). Les effets des traitements d'activation sur les adsorbants résultants ainsi que sur leurs propriétés structurales et de surface ont été aussi examinés dans cette étude.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire se situe dans ce cadre. Pour mener à bien ce manuscrit nous l'avons divisé en deux parties, qui s'organisent en cinq chapitres dans l'ensemble :

Après une introduction générale qui pose la problématique et montre l'objectif de ce travail, la première partie théorique est constituée de trois chapitres :

Le premier chapitre, a été consacré à une présentation de la théorie d'adsorption, ses types, son mécanisme et les différents modèles décrivant ses équilibres.

Dans le deuxième chapitre, certaines généralités sur les adsorbants ont été définies, leurs types, leurs procédés de fabrication et leurs propriétés morphologiques et chimiques.

Dans le troisième chapitre on a vu utile de faire une mise au point d'une synthèse bibliographique de certains travaux scientifiques de recherches réalisés et publiés dans le cadre de la préparation des adsorbants à base de boue résiduaire par carbonisation, calcination, activation physique et activation chimique.

La deuxième et la dernière partie de cette thèse a été consacrée à la partie pratique, qui est articulée essentiellement autour de deux chapitres :

Le quatrième chapitre est réservé aux différentes méthodes d'analyses et de caractérisation. Les procédures expérimentales mises en œuvre au laboratoire ont d'ailleurs été détaillées.

Tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions ont été regroupés et interprétés avec détails dans le cinquième chapitre.

A la fin du manuscrit et pour conclure, un bilan des principaux résultats acquis au cours de ce travail a été développé suivi de la présentation de certaines perspectives de recherche pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la préparation des adsorbants et lors de la rétention des polluants organiques toxiques sur ces adsorbants.

Chapitre I

Théorie de l'adsorption

Chapitre I

Théorie de l'adsorption

I.1 Introduction

Depuis le début de ce siècle les scientifiques ont accordé un intérêt grandissant pour le phénomène d'adsorption qui est à la base d'un certain nombre de procédés assez importants. Son importance technologique et ses applications pratiques dans l'industrie et la protection de l'environnement sont bien établies, surtout en tant que méthode de séparation des mélanges de plus en plus utilisée soit à l'échelle laboratoire ou industrielle.

Au cours des dernières années des efforts considérables ont permis une bonne représentation théorique de l'adsorption, principalement par le développement de modèles mathématiques dont la résolution numérique est de plus en plus précise de par l'essor de l'outil informatique, permettant même d'examiner les couches de surface ou de régions d'interface.

Dans ce chapitre certains concepts théoriques sur l'adsorption seront présentés. Le mécanisme d'adsorption ainsi que les types d'adsorption seront aussi discutés pour enfin présenter quelques modèles qui décrivent les équilibres d'adsorption en phase liquide.

I.2 Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Du Bois-Reymond mais a été introduit pour la première fois dans la littérature par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz [1].

L'adsorption est un phénomène de surface au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Par surface du solide, il est sous-entendu les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Les trois modes classiques de l'adsorption sont [2] :

- L'adsorption d'un gaz pur par un adsorbant, ce qui se manifeste par la chute de pression du gaz mis en contact de l'adsorbant.
- L'adsorption d'un mélange gazeux binaire $A + B$; si B n'est pas adsorbable, l'adsorption du constituant A est la même que s'il était seul à une pression égale à sa pression partielle. Dans le cas où A et B peuvent être adsorbés, on doit tenir compte de 3 paramètres ;

en supposant la pression et la température constantes, l'adsorption sera en fonction de la composition de la phase gazeuse.

– L'adsorption d'un mélange liquide, utilisable sur le plan pratique dans le cas des mélanges présentant un phénomène d'adsorption préférentielle.

I.3 Types d'adsorption

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption gaz-solide s'effectue à pression et température constantes et est en général accompagnée d'une diminution d'enthalpie sous forme de dégagement de chaleur (l'énergie d'adsorption) dont l'ordre de grandeur de sa valeur a permis de distinguer entre deux formes d'adsorption tout à fait différentes[2].

I.3.1 Adsorption physique (Physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de van der Waals [2].

Ce type d'adsorption est caractérisé par:

- Une rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, concentration et pression) entre les phases adsorbée et fluide. Si, parfois, l'équilibre n'est atteint qu'au bout d'un temps plus ou moins important, il est admis que cela vient du fait que l'adsorption superficielle est accompagnée d'autres phénomènes: dissolution du gaz dans les solides et condensation capillaire dans les pores et les capillaires du solide. Elle est parfois désignée par le terme 'sorption';
- Une réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température; une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

I.3.2 Adsorption chimique (Chimisorption)

C'est une adsorption du type chimique qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [2].

La chimisorption est caractérisée par :

- Un équilibre lent à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable à celles des réactions (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieures à l'adsorption physique;
- Une non-réversibilité;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats (propriété utilisée par la catalyse hétérogène).

Quand les conditions sont réunies, l'adsorption chimique peut souvent se superposer à l'adsorption physique.

I.4 Mécanisme de l'adsorption

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier ceux concernant le transfert et la diffusion de la matière pendant le processus d'adsorption. Elle permet aussi d'établir les conditions d'équilibre avant de réaliser les isothermes d'adsorption. La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec le solide adsorbant [3].

Selon Weber et Smith (1987) et Noll et al (1992) [4, 5] l'adsorption de molécules de soluté initialement présentes en solution sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps peut comprendre quatre étapes (voir Figure I.1) :

- 1- La première étape correspond au transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant;
- 2- La deuxième étape comprend le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant;
- 3- La troisième étape est la diffusion des solutés à l'intérieur des pores;
- 4- La quatrième étape correspond à l'arrivée des solutés sur la surface interne de l'adsorbant.

Ces étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes de résistances en série au transfert de matière de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant.

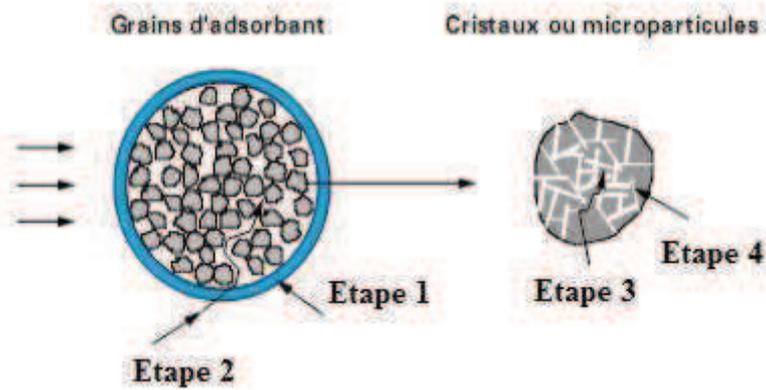


Figure I.1 Différents étapes de la cinétique d'adsorption

I.5 Les isothermes d'adsorption

I.5.1 Définition

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales représentées par les fonctions $q = f(P)$ ou $q = f(C)$ qui donnent les variations de la capacité d'adsorption q exprimée en (masse, volume ou mole) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par masse d'adsorbant, en fonction de la concentration C (en phase liquide) ou de la pression P (en phase gazeuse), à une température constante donnée. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques excluant le temps et sont obtenues à partir d'expériences menées en réacteur statique [6,7]. Elles permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat ;
- D'identifier le type d'adsorption, pouvant se produire ;
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [7].

I.5.2 Classification des isothermes d'adsorption

I.5.2.1 Classification de l'IUPAC pour l'adsorption en phase gazeuse

Brunauer et al (1940) [8] ont proposé initialement une classification des isothermes d'adsorption physique en phase gazeuse en cinq types très distincts. La classification de Brunauer a été reprise par l'IUPAC en 1985 [9], dans laquelle a été ajoutée une isotherme

d'adsorption à marches, observée plus récemment, notée isotherme de **type VI** (voir figure I.2) [10].

- L'isotherme d'adsorption du **type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression. Elle est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

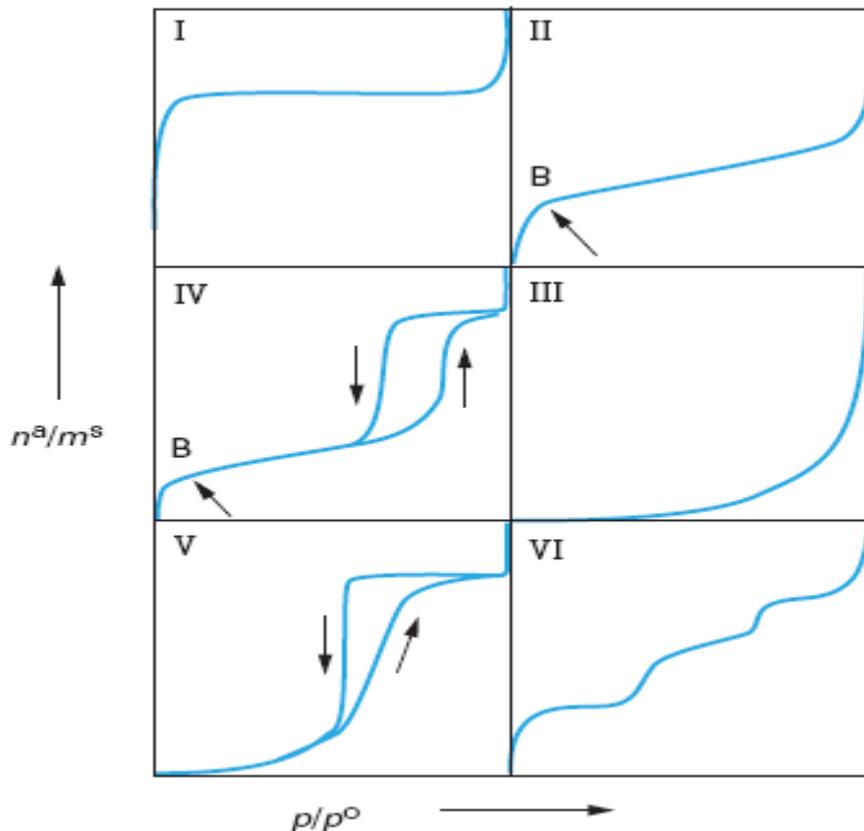


Figure I.2 Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption physique [10]

- L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Elle est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.
- L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (P/P_0 inférieures à 0.42 dans le

cas de l'adsorption de diazote à 77 K). Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion) et est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible donnant généralement lieu à une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

- Les isothermes d'adsorption du **type III et V** sont beaucoup plus rares et diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption est expliqué par les faibles interactions adsorbant/adsorbable, similairement au cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.
- L'isotherme d'adsorption à marches, du **type VI**, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

Il est très important de souligner qu'il s'agit d'une classification qui vise à distinguer des adsorbants typiques. En réalité, les isothermes d'adsorption physique obtenues sont généralement composites révélant la complexité des adsorbants étudiés [10].

Par ailleurs il convient aussi d'insister sur le fait qu'il est facile de prévoir l'allure de l'isotherme d'adsorption qui peut être obtenue sur un adsorbant connu mais qu'il n'est jamais facile d'interpréter, avec une certitude absolue, les données expérimentales obtenues sur un adsorbant inconnu. C'est donc un domaine en pleine évolution où les perfectionnements technologiques et la découverte de nouveaux matériaux peuvent encore apporter des résultats surprenants.

D'une façon générale, on peut considérer que l'adsorption s'effectue à des pressions relatives d'équilibre d'autant plus faibles que l'attraction de l'adsorbable par l'adsorbant est plus forte.

Nous avons schématisé sur la figure I.3 les résultats qu'il est possible d'obtenir dans le cas d'un matériau complexe donnant une isotherme composite (type I + type IV).

- Lorsque l'adsorbable est mis en contact de l'adsorbant préalablement dégazé, l'adsorption se produit en premier lieu (c'est-à-dire aux pressions relatives les plus faibles, **domaine A** de la figure I.3 sur les « centres les plus actifs » de la surface

constitués par des défauts cristallins, des impuretés, etc. La nature de ces centres actifs ne peut être précisée que grâce à une connaissance détaillée de la nature physico-chimique de l'adsorbant et de son évolution en plus d'autres études complémentaires. Les molécules adsorbées sur ces centres actifs sont les plus fortement liées, et leur énergie d'adsorption dépend de la nature du couple adsorbant/adsorbable d'où des interactions spécifiques mises en jeu. Cependant tant que la nature chimique de l'adsorbable n'est pas modifiée par l'adsorption, c'est le cadre de l'adsorption physique.

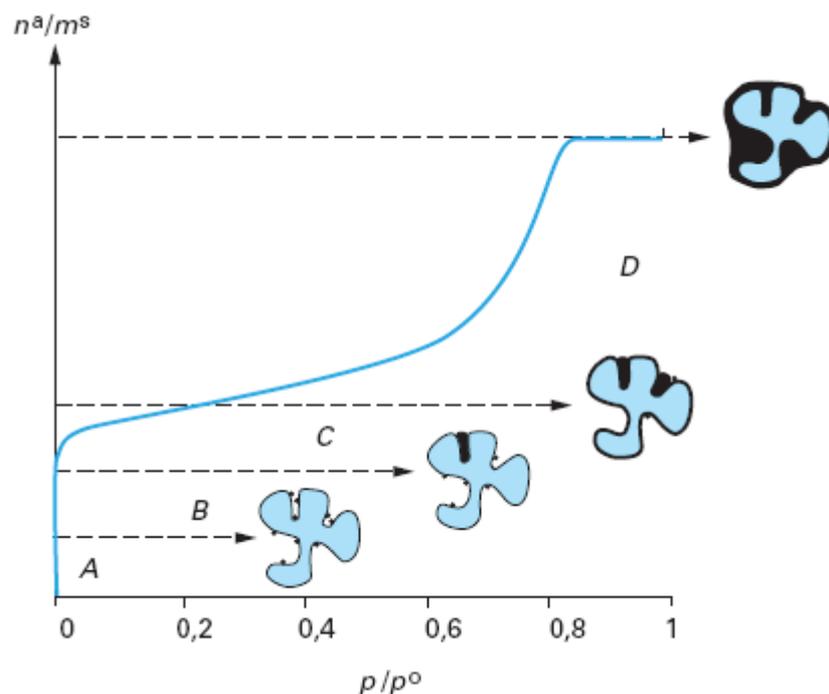


Figure I.3 Isotherme d'adsorption physique composite (type I + type IV) [10]

- Aux pressions relatives assez basses les micropores les plus étroits (ultra micropores) se remplissent (**domaine B**).
- Le **domaine C** correspond à l'adsorption monomoléculaire où statistiquement la surface du solide peut être considérée statistiquement comme entièrement recouverte d'une couche de molécules.
- Lorsque la pression relative d'équilibre augmente (**domaine D** de la figure I.3), la surface du solide se recouvre d'une couche qui s'épaissit progressivement donnant lieu à l'adsorption est multimoléculaire.

- Dans le domaine D, à partir d'une certaine pression une augmentation plus rapide de l'adsorption, due au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores, est observée.
- Lorsque la pression du gaz atteint la pression de vapeur saturante ($p/p_o = 1$), le gaz se liquéfie et la quantité de substance gazeuse qui disparaît du milieu réactionnel tend vers l'infini.

I.5.2.2 Classification de GILES pour l'adsorption en phase liquide

Giles et al. (1974) [11] ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en phase liquide basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Selon ces auteurs les isothermes d'adsorption en phase liquide (voir figure I.4) peuvent être classées en quatre classes :

- la classe C, dite de « partition constante »,
- la classe L, dite de « Langmuir »,
- la classe H, dite de « haute affinité »,
- la classe S, dite « sigmoïdale ».

Les classes H et L sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

- **Classe C**

L'isotherme est sous forme de ligne droite avec le zéro comme origine et décrit une affinité relativement constante des adsorbats pour l'adsorbant. Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et celle en solution est constant, quelle que soit la concentration.

- **Classe L**

L'isotherme de Langmuir (standard) est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide adsorbant. Elle permet d'expliquer les interactions chimiques et/ou physiques (ou les deux) entre les molécules de solutés et l'adsorbant.

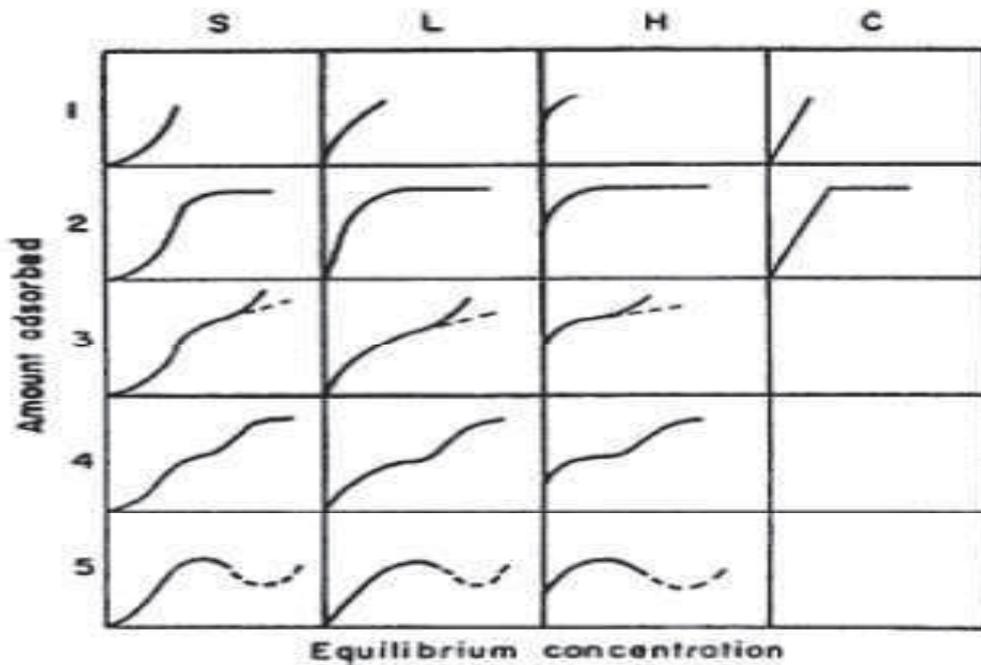


Figure I.4 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide [11]

- **Classe H**

C'est un cas extrême de l'isotherme de type L qui décrit une forte interaction entre adsorbé et adsorbant. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé a une grande affinité pour la phase solide.

- **Classe S**

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques apolaires sont un cas typique lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. Par exemple les composés organiques apolaires ont une basse affinité pour les argiles mais dès qu'une surface de ces dernières est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement.

D'après Hinz (2001) [12] une autre interprétation possible des données expérimentales est de tracer le coefficient de distribution $K_d = q_e/C_e$ en fonction de q_e , en échelle linéaire ou logarithmique, notamment quand les expérimentations ont été effectuées sur plusieurs ordres de grandeur de concentration.

Le tracé de K_d vs q_e exhibe :

- Une pente négative presque constante (sauf pour les fortes valeurs de q_e) pour les isothermes de type L ;
- Une pente négative décroissante pour le type H;

- Une horizontale pour le type C;
- Une pente positive pour le type S à faibles concentrations.

Toujours d'après Hinz (2001) [12] les modélisations dites de Langmuir, Toth et Redlich-Peterson sont celles qui décriraient le mieux les données de l'isotherme de type L, alors que le type H serait mieux décrit par la modélisation dite de Freundlich.

I.5.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Au fil des ans, une grande variété de modèles des isothermes d'adsorption, ont été développés pour décrire l'équilibre d'adsorption et cela dans le cadre de trois approches fondamentales [13] :

- La première est l'approche cinétique;
- La deuxième est l'approche thermodynamique;
- La troisième approche est basée sur la théorie du potentiel chimique.

Il faut noter que dans cette partie sont présentés seulement les modèles mono-soluté à deux et à trois paramètres les plus cités dans la littérature.

I.5.3.1 Isothermes à deux paramètres

a- Isotherme de Langmuir

L'établissement de cette loi théorique est fait à partir de certaines hypothèses de Langmuir [14] :

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement du solide s'effectue en couche mono moléculaire;
- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption;
- Il n'y a pas d'effets stériques des molécules adsorbées sur deux sites voisins.
- A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à celle de désorption.

L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques. Elle est exprimée par:

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{(1+K_L C_e)} \quad (\text{I.1})$$

Cette équation peut être écrite dans la littérature sous la forme suivante:

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{(1+K_L C_e)} \quad (\text{I.2})$$

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1} ou mmol.g^{-1})

q_m : la capacité maximale d'adsorption sur une monocouche (mg.g^{-1} ou mmol.g^{-1})

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1} ou mmol.L^{-1})

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L.mg^{-1} ou L.mmol^{-1})

θ : taux de recouvrement.

Notons que dans la littérature la constante d'équilibre de Langmuir K_L est aussi souvent notée b , K_a ou encore L .

Des développements de l'équation (I.1) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature [15], deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Langmuir I}) \quad (\text{I.3})$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} \quad (\text{Langmuir II}) \quad (\text{I.4})$$

Notons que dans la publication originale de Hamdaoui et Naffrechoux (2007) [15], ils considèrent que les équations (I.3) et (I.4) représentent les formes linéaires de Langmuir II et Langmuir I, respectivement, contrairement à la plupart des auteurs [10, 16,17 et 18].

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L , défini par Hall et al. (1960) [19] exprimé comme suit :

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_0)} \quad (\text{I.5})$$

Ce coefficient est généralement utilisé pour évaluer la faisabilité de l'adsorption, comme il le montre le tableau ci-dessous :

Tableau I.1 : Différentes valeurs du facteur de séparation R_L

R_L	Type de l'isotherme
$R_L > 1$	défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible
$0 < R_L < 1$	Favorable

b- Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich [20] est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est utilisée dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes.

L'isotherme est exprimée par l'équation :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.6)$$

Sa forme linéarisée est comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (I.7)$$

Avec K_F ($\text{mg g}^{-1}(\text{mgL}^{-1})^{-1/n}$) la constante d'adsorption de Freundlich.

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption qui selon Hamdaoui et Naffrechoux (2007) [15] peut être évaluée en fonction de la valeur de n selon les critères mentionnés sur le tableau I.2.

Tableau I.2 : Classification de la difficulté d'adsorption en fonction de n

Valeur de n	Interprétation
$n < 1$	Mauvaise adsorption
$1 < n < 2$	Adsorption relativement difficile
$2 < n < 10$	Bonne adsorption

c- Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme [15, 21] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(A \cdot C_e) \quad (I.8)$$

d'où :

$$q_e = \frac{q_m RT}{\Delta Q} \ln(A \cdot C_e) = B_t \ln(A \cdot C_e) \quad (I.9)$$

Avec:

$B_t = \frac{q_m RT}{\Delta Q}$ la constante de Temkin reliée à la variation d'énergie d'adsorption (en mg.L^{-1} ou mmol.L^{-1})

A : Constante d'équilibre, correspondant à l'énergie maximale de liaison (en L.mg^{-1} ou L.mmol^{-1})

R : Constante des gaz parfait ($R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;

T : Température absolue (en K) ;

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (en J.mol^{-1})

L'équation (I.8) peut être réécrite sous la forme suivante :

$$q_e = B_t \ln(A) + B_t \ln(C_e) \quad (\text{I.10})$$

En traçant q_e en fonction de $\ln(C_e)$, $B_t = \frac{q_m RT}{\Delta Q}$ peut être déterminé. En introduisant une valeur de q_m (issue, par exemple, de l'application de l'isotherme de Langmuir), la variation d'énergie d'adsorption ΔQ peut être calculée.

d- Isotherme de Hill-de Boer

Ce type d'équation tient compte également des interactions latérales entre les molécules d'adsorbat. L'équation proposée par Hill (1946) [22] et de Boer (1953) [23] en phase liquide est la suivante :

$$q_e = \frac{q_m C_e^n}{K_D + C_e^n} \quad (\text{I.11})$$

Avec :

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1} ou mmol.g^{-1}), parfois écrite q_H .

K_D : constante d'équilibre représentant les interactions adsorbat-adsorbant.

n : constante énergétique d'interaction entre molécules d'adsorbat, par fois écrite n_H .

L'équation (I.11) peut être linéarisée sous la forme [13]:

$$\log \left[\frac{q_e}{(q_m - q_e)} \right] = n \cdot \log(C_e) - \log(K_D) \quad (\text{I.12})$$

Le tracé de $\log \left[\frac{q_e}{(q_m - q_e)} \right]$ en fonction de $\log(C_e)$ permet d'accéder aux deux constantes n et K_D .

f- Isotherme d'Elovich

La relation d'Elovich (1962) [24] diffère de celle de Langmuir par rapport à l'évolution des sites d'adsorption. Le nombre de sites disponibles varie dans ce modèle de

manière exponentielle au cours de l'adsorption, ce qui implique une adsorption en plusieurs couches. L'isotherme d'Elovich s'exprime par :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = K_e C_e \exp(-q_e/q_m) \quad (\text{I.13})$$

La linéarisation de l'équation (I.13) donne [25] :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_e q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{I.14})$$

Où :

q_m (mg g⁻¹) est la quantité maximale adsorbée par unité de masse de l'adsorbant,

K_e (L.mg⁻¹) est la constante d'adsorption d'Elovich liée à l'affinité des sites de surface avec l'adsorbat.

Le tableau I.3 regroupe les principaux modèles d'équilibres à deux paramètres.

Tableau I.3 : Principaux modèles d'équilibres à deux paramètres

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Modèle à 2 paramètres			
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^n$	$\log(q_e) = \log(K_F) + n \log(C_e)$	$\log q_e$ vs $\log C_e$
Langmuir 1	$q_e/q_m = \theta = K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)$	$C_e/q_e = (1/K_L \cdot q_m) + C_e/q_m$	C_e/q_e vs C_e
Langmuir 2		$1/q_e = 1/q_m + (1/q_m \cdot K_L) \cdot 1/C_e$	$1/q_e$ vs $1/C_e$
Langmuir 3		$q_e/C_e = -K_L q_e + K_L q_m$	q_e/C_e vs q_e
Langmuir 4		$q_e = -(1/K_L)(q_e/C_e) + q_m$	q_e vs q_e/C_e
Langmuir 5		$1/C_e = K_L q_m (1/q_e) - K_L$	$1/C_e$ vs $1/q_e$
Temkin	$q_e/q_m = \theta = (RT/\Delta Q) \ln(K_t \cdot C_e)$	$q_e = B_T \ln(K_T) + B_T \ln(C_e)$ (avec $B_T = q_m RT/\Delta Q$)	q_e vs $\ln(C_e)$
Hill-de Boer	$q_e = q_m C_e^n / (K_D + C_e^n)$	$\ln[q_e / (q_m - q_e)] = n \cdot \ln(C_e) - \ln K_D$	$\ln[q_e / (q_H - q_e)]$ vs $\ln(C_e)$
Elovich	$q_e/q_m = \theta = K_E \cdot C_e \exp(-q_e/q_m)$	$\ln(q_e/C_e) = \ln(K_E \cdot q_m) - q_e/q_m$	$\ln(q_e/C_e)$ vs q_e

I.5.3.2 Isothermes à trois paramètres

a- Isotherme de Redlich–Peterson

C'est le modèle mono soluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce que considérée comme pouvant s'appliquer sur une large gamme de concentration. C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Dans la publication originale de Redlich et Peterson (1959) [26], le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme [27]:

$$q_e = \frac{A C_e}{(1 + K_{RP}(C_e)^\beta)} \quad (\text{I.15})$$

Avec :

A, K_{RP} et β : constantes de Redlich-Paterson et ($A=K_{RP} \cdot q_m$)

Deux formes linéaires pour l'équation (I.17) sont proposées dans la littérature :

$$\ln\left(A \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \beta \ln(C_e) + \ln(K_{RP}) \quad (\text{I.16})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{A} + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e^\beta \quad (\text{I.17})$$

La première forme (Equation I.16) est une forme linéaire logarithmique qui a été adoptée par de nombreux chercheurs [28, 29, 30, 31]. Pour obtenir un tracé linéaire de $\ln\left(A \frac{C_e}{q_e} - 1\right)$ par rapport à $\ln(C_e)$, diverses valeurs pour la constante A doivent être testées (par la méthode essai-erreur) avant que la ligne optimale soit obtenue. La gamme de la constante A est large, allant de 0.01 à plusieurs centaines, ce qui rend très difficile l'obtention d'une valeur correcte.

La deuxième forme (Equation I.17) est une forme linéaire exponentielle proposée récemment par Feng et al (2010) [32]. La droite est obtenue en traçant $\frac{C_e}{q_e}$ par rapport à C_e^β , la valeur de β est obtenue par essai-erreur et vu qu'elle est toujours ≤ 1 , cela rend l'obtention de sa valeur correcte plus facile.

c- Isotherme de Sips

Le modèle de Sips (1948) [33] est quant à lui peu cité, il est de la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{(1 + a_s C_e^{\beta_s})} \quad (\text{I.18})$$

Il est possible de retrouver son expression en appliquant la loi d'action de masse, comme pour l'expression de Langmuir dont il est issu, mais en considérant que n molécules de soluté sont adsorbées par site, cela revient à écrire que la stœchiométrie de la réaction d'adsorption est de n molécules de soluté pour un site libre sur l'adsorbant. Cette interprétation permet de comprendre pourquoi la valeur de β_s est plutôt supérieure à 1.

La forme linéaire de l'isotherme de Sips est écrite sous la forme suivante :

$$\beta_s \ln(C_e) = - \ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right) + \ln(a_s) \quad (\text{I.19})$$

Tableau I.4 : Principaux modèles d'équilibres à trois paramètres

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Modèle à 3 paramètres			
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{A C_e}{(1 + K_{RP}(C_e)^\beta)}$	$\ln\left(A \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \beta \ln(C_e) + \ln(K_{RP})$ $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{A} + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e^\beta$	$\ln\left(A \frac{C_e}{q_e} - 1\right)$ vs $\ln(C_e)$ $\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e^β
Sips	$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta_s}}{(1 + a_s C_e^{\beta_s})}$	$\beta_s \ln(C_e) = - \ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right) + \ln(a_s)$	$\ln(C_e)$ vs $\ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right)$
Toth	$q_e = \frac{K_t C_e}{(a_t + C_e)^{1/t}}$	$\ln\left(\frac{q_e}{K_t}\right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(a_t + C_e)$	$\ln\left(\frac{q_e}{K_t}\right)$ vs $\ln(C_e)$

d- Isotherme de Toth

Toth a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale. L'application de son équation est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches similaire à l'isotherme du BET, qui est un type particulier de l'isotherme de Langmuir, et a une validité très restrictive. L'équation du modèle Toth est représentée par [34] :

$$q_e = \frac{K_t C_e}{(a_t + C_e)^{1/t}} \quad (\text{I.20})$$

Avec :

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

C_e la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) ;

K_t et t sont les paramètres de Toth.

La forme linéaire de l'isotherme de Toth est écrite sous la forme suivante :

$$\ln\left(\frac{q_e}{K_t}\right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t}\ln(a_t + C_e) \quad (\text{I.21})$$

Le tableau ci-dessus (Tableau I.4) regroupe les principaux modèles d'équilibres à trois paramètres.

Références bibliographiques :

- [1] Dąbrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1), 135-224.
- [2] KOLLER, E. (2009). Aide-mémoire Génie chimique. 3ème édition. Dunod-L'usine nouvelle, Paris.
- [3] Ferreira de Oliveira, T. (2011). Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse (Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France).
- [4] Weber, W. J., & Smith, E. H. (1987). Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental science & technology*, 21(11), 1040-1050.
- [5] Noll K. E., Gournaris V., Hou W.S. (1992). *Adsorption theory in : Adsorption technology for air and water pollution control*, Lewis Publishers.
- [6] Scacchi, G., Bouchy, M. (1966). *Cinétique et catalyse*. Lavoisier Tec & Doc, Paris.
- [7] Slejko, F. L. (1985). *Adsorption technology. A step-by-step approach to process evaluation and application*. New York; Basel: Dekker.
- [8] Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), 1723-1732.
- [9] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *IUPAC, Pure and Appl. Chem.* 57, 603-619.
- [10] Philip LLEWELLYN, Jean ROUQUEROL, Laurent LUCIANI, Renaud DENOYEL, Françoise ROUQUEROL. *Texture des matériaux pulvérulents ou poreux – Études de stucture et caractérisation. Techniques d'analyse. Technique de l'Ingénieur*, P1050, (2005).
- [11] Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3), 755-765.
- [12] Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99(3), 225-243.
- [13] Foo, K., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.

- [14] Langmuir, I. (1916). the constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295.
- [15] Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1), 381-394.
- [16] Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2006). Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method. *Journal of hazardous materials*, 129(1), 147-150.
- [17] Ho, Y. S. (2004). Selection of optimum sorption isotherm. *Letters to the Editor. Carbon*, 42(10), 2115-2116.
- [18] Azizian, S., Haerifar, M., & Basiri-Parsa, J. (2007). Extended geometric method: a simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir–Freundlich kinetics. *Chemosphere*, 68(11), 2040-2046.
- [19] Hall, K.R, Eagleton, L.C, Acrivos, A, Vermeulen, T. Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 5:12 (1966), 212-223.
- [20] Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem*, 57(385471), 1100-1107.
- [21] Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., & Hameed, B. H. (2009). Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 473-482.
- [22] Hill, T. L. (1946). Statistical mechanics of multimolecular adsorption II. Localized and mobile adsorption and absorption. *The Journal of Chemical Physics*, 14(7), 441-453.
- [23] Deboer, J. H. (1953). The dynamical character of adsorption. *Soil Science*, 76(2), 166.
- [24] Elovich S.Yu., Larinov O.G. (1962). Theory of adsorption from solutions of nonelectrolytes on solid adsorbents, *Russian chemical bulletin*, 11, 198-203.
- [25] Ncibi, M. C. (2008). Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal of hazardous materials*, 153(1), 207-212.
- [26] Redlich, O. J., & Peterson, D. L. (1959). A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, 63(6), 1024-1024.

-
- [27] Aksu, Z., & Yener, J. (2001). A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste management*, 21(8), 695-702.
- [28] Ho, Y. S., & Ofomaja, A. E. (2005). Kinetics and thermodynamics of lead ion sorption on palm kernel fibre from aqueous solution. *Process biochemistry*, 40(11), 3455-3461.
- [29] Padmavathy, V. (2008). Biosorption of nickel (II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. *Bioresource Technology*, 99 (8), 3100-3109.
- [30] Kumar, K. V. (2006). Comparative analysis of linear and non-linear method of estimating the sorption isotherm parameters for malachite green onto activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 136(2), 197-202.
- [31] Kumar, K. V., & Sivanesan, S. (2006). Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 721-726.
- [32] Feng, C. W., Bing, L. L., Keng, T. W., Ru, L. T. (2010). A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes. *Chemical Engineering Journal*, (162) 21–27.
- [33] Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J. Chem. Phys*, 16, 490-495.
- [34] Juang, R. S., & Shiau, J. Y. (1999). Adsorption isotherms of phenols from water onto macroreticular resins. *Journal of hazardous materials*, 70(3), 171-183.

Chapitre II

Généralités sur les adsorbants

Références bibliographiques

- [1] Sun, L.M., Meunier, M. (2007). Adsorption-Aspects théoriques, Opérations unitaires de traitement. *Technique de l'Ingénieur*, J2730.
- [2] Rodriguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. (1998). Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76, 271-294.
- [3] Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W., & Jarudilokkul, S. (2004). Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology*, 35(1), 11-22.
- [4] Rio, S., Le Coq, L., Faur, C., Lecomte, D., & Le Cloirec, P. (2006). Preparation of adsorbents from sewage sludge by steam activation for industrial emission treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 84(4), 258-264.
- [5] Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jimenez Maleon, M.C.M., Cheick Fall. (2003). Activated Carbon from Sewage Suldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4 ; Grenade (Espagne) ; 21-25 Septembre.
- [6] Krou, N. J. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. (Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France).
- [7] Ala, A. (2009). Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux (Mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie).
- [8] Ayral, C. (2009). Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. (Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France).
- [9] Stuber F, Font J, Fortuny A, Bengoa C, Eftaxias A, Fabregat A. (2005). Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. *Topics in Catalysis* 33: 3-50.
- [10] Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., Bedia, J., Gomis, S., Yustos, P., García-Ochoa, F., & Santos, A. (2008). Activated carbon as catalyst in wet oxidation of phenol: effect of the oxidation reaction on the catalyst properties and stability. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81(1), 122-131.
- [11] Baricot, M. (2008). Tailoring activated carbon as catalyst for catalytic wet air oxidation of phenol (Doctoral dissertation, Tesis para optar al Grado de Doctor en Ingeniería Química. Universitat Rovira Virgili. Escola Técnica Superior d'Enginyeria Química. España).
- [12] Lopez-Ramon, M. V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., & Carrasco-Marin, F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*, 37(8), 1215-1221.

-
- [13] Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42(1), 83-94.
- [14] Carrott, P. J. M., Carrott, M. R., Candeias, A. E., & Ramalho, J. P. (1995). Numerical simulation of surface ionisation and specific adsorption on a two-site model of a carbon surface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91(14), 2179-2184.
- [15] Noh, J. S., & Schwarz, J. A. (1989). Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 130 (1), 157-164.
- [16] Carrott, P. J. M., Nabais, J. V., Ribeiro Carrott, M. M. L., & Menéndez, J. A. (2001). Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace. *Microporous and Mesoporous Materials*, 47(2), 243-252.
- [17] Fraga, M. A., Jordao, E., Mendes, M. J., Freitas, M. M. A., Faria, J. L., & Figueiredo, J. L. (2002). Properties of carbon-supported platinum catalysts: role of carbon surface sites. *Journal of Catalysis*, 209(2), 355-364.
- [18] Figueiredo, J. L., Pereira, M. F. R., Freitas, M. M. A., & Orfao, J. J. M. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9), 1379-1389.
- [19] Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.
- [20] Salame, I. I., & Bandosz, T. J. (2001). Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations. *Journal of colloid and interface science*, 240(1), 252-258.
- [21] Rodriguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. (1998). Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76, 271-294.

Chapitre III

Revue bibliographiques des travaux réalisés

Chapitre III

Revue bibliographique des travaux réalisés

III.1 Introduction

Les boues résiduaires représentent la plus grande quantité de déchets générés par les stations d'épuration des eaux usées (STEP). La production annuelle en 2007 des boues résiduaires dépasse 17 millions de tonnes en Union Européenne et en USA [1].

L'élimination des boues résiduaires générées au cours du procédé de traitement des eaux usées pose un problème, particulièrement préoccupant [2].

À l'heure actuelle, le recyclage des boues résiduaires sur les terres agricoles sous forme d'engrais (l'épandage) constitue la solution la plus utilisée et la plus économique. Néanmoins elle pose de plus en plus des problèmes point de vue environnementale, car les boues résiduaires sont de plus en plus chargées avec des substances toxiques comme les métaux lourds [2].

Les principales solutions du rechange à l'épandage sont l'incinération et l'enfouissement. Cependant ces deux solutions n'ont pas la faveur des autorités publiques. En outre, l'incinération est à la fois coûteuse (environ 210 à 310 \$, par tonne de solides secs), et donne lieu à des quantités significatives de cendres potentiellement dangereuses. L'élimination par mise en décharge (l'enfouissement) est encore inhibée par son coût croissant [3].

III.2 Définition des boues résiduaires

Les boues résiduaires ou (boues d'épuration) peuvent être définies comme le résidu généré par les stations d'épuration des eaux usées (STEP). Les trois principaux types de boues sont les boues primaires, secondaires et physico-chimiques [4].

a. Les boues primaires :

Elles sont issues du traitement primaire et sont produites par une simple décantation, en tête de la station d'épuration. Ces boues sont fraîches, c'est-à-dire non stabilisées (forte teneur en matière organique) et fortement fermentescibles.

b. Les boues secondaires (boues biologiques)

Elles sont issues du traitement secondaire et sont essentiellement composées de biomasse présente en excès dans le système et par la matière réfractaire à l'épuration biologique. Elles sont récupérées après le décanteur secondaire (clarificateur). Ce sont des boues fraîches biologiques, essentiellement sous forme de floccs de bactéries. Leurs pouvoirs fermentescibles dépendent du temps de séjour dans le système bassin d'aération-décanteur secondaire.

c. Les boues physico-chimiques

Ces boues sont issues d'un traitement utilisant des flocculants minéraux (sel de fer ou d'aluminium). Le traitement physico-chimique est principalement utilisé sur des boues industrielles pour l'élimination du phosphore en complément au traitement biologique.

III.3 La composition des boues résiduelles

Les boues résiduelles sont un mélange hétérogène complexe de micro-organismes, de composés organiques non digérés comme (le papier, le résidu des plantes, des huiles, ou des matières fécales), des matières inorganiques et de l'humidité. Les matières organiques contiennent un mélange très complexe de molécules provenant de protéines et de peptides, les lipides, les polysaccharides, les macromolécules des plantes avec des structures phénoliques (par exemple, les lignines ou les tanins) ou des structures aliphatiques comme la subérine, ainsi que des micropolluants organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Les matériaux inorganiques présents dans les boues proviennent principalement du sol, mais aussi à partir de polymères synthétiques d'origine anthropique [5].

Le traitement de purification appliquée à l'eau usée (boue activée ou lits bactériens) et la stabilisation et traitements de conditionnement appliqué à la boue de curage affectent de manière significative [5] :

- Le niveau de décomposition des matières organiques ;
- La présence de certains constituants, tels que les matériaux inorganiques dérivant de polymères synthétiques d'origine anthropique ;

- la proportion relative des constituants de boues d'épuration, tels que la teneur en humidité.

En outre, la composition des boues d'épuration est non seulement fonction de la charge à traitée, c'est à dire, les entrées à la station d'épuration, mais aussi de la méthode de traitement des boues [5].

III.4 Préparation des adsorbants à base de boues résiduaire

Kemmer et al (1971) [6], ont été les premiers à découvrir le potentiel d'utilisation des boues résiduaire pour produire le charbon actif, brevetant un procédé pour produire des adsorbants par l'activation chimique des boues d'épuration séchées. La préparation du charbon actif se déroule en une seule étape dans un four en présence d'un agent d'activation chimique. La température d'activation recommandée par les auteurs est entre 500 et 700°C durant un temps de séjour qui varie entre 3 et 200 min. Les agents d'activation chimiques sont des substances acides chlorées ou phosphorées comme ($ZnCl_2$, HCl , $FeCl_3$, NH_4Cl , $AlCl_3$, $NiCl_2$, $SnCl_2$, H_3PO_4 , NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4).

De leur part, Nickerson et al. (1975) [7], ont breveté un procédé en continu pour la production du charbon actif par la pyrolyse de la boue résiduaire dans un réacteur à lit fluidisé opérant dans une gamme de température entre 500 et 1000°C.

III.4.1 Les adsorbants obtenus par carbonisation

La carbonisation est la transformation de la matière en charbon, sous l'effet d'un chauffage sous atmosphère inerte (généralement sous un flux d'azote N_2). Durant le processus de carbonisation les matériaux de départ vont être modifiés [8] comme suit :

- Enrichissement du carbone et perte des matières volatils.
- Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des volatils.
- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et donc créer un solide rigide.
- Une tendance vers la graphitisation en deux dimensions avec l'incrément de la température et logiquement vers la fermeture de la porosité initiale.

Parmi les premier travaux publiés concernant la préparation des adsorbants par carbonisation de la boue résiduaire, on cite l'étude menée par Lu et al. (1995) [9], dans

laquelle la carbonisation, d'une boue résiduaire, est réalisée sous différentes températures (550, 650, 750 et 850°C) et différents temps de séjour (30, 60, 120 et 180 min). Les auteurs ont aussi étudié l'effet d'un pré-séchage de la boue sur le développement de la surface spécifique. Les résultats de cette étude montrent que généralement la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la température et du temps de séjour et que le pré-séchage a un effet positif. La plus grande surface spécifique est 85 m²/g obtenue par la carbonisation de la boue sèche à 800°C et 120 min.

On peut aussi, citer l'étude menée par Zhai et al. (2004) [10] dans la quelle la carbonisation, d'une boue résiduaire humide, est réalisée sous différentes températures (700, 800 et 900°C) et différents temps de séjour (40, 50 60,70 et 80 min). La plus grande surface spécifique obtenue elle est de 359 m²/g, la température et le temps de séjour optimaux sont 832 °C et 62 min respectivement.

Par ailleurs, Ros et al (2006) [11], ont préparé un support adsorbant par la carbonisation d'une boue résiduaire sèche à une température de 700°C et un temps de séjour de 30 min. Le support adsorbant obtenu possède une surface spécifique de 13 m²/g.

D'autre part, Seredych et Bandosz (2007a) [12] ont préparé différents supports adsorbants à partir d'une boue résiduaire urbaine déshydratée, trois températures de carbonisation ont été utilisées 650, 800 et 950°C avec trois temps de séjour 30, 60 et 120 min et une vitesse de chauffe constante de 10°C/min. les résultats obtenus montrent que la surface spécifique des supports adsorbants est fortement influencée par la température de carbonisation et le temps de séjour. La plus grande surface spécifique obtenue dans cette étude est de 141 m²/g à la température 950°C et un temps de séjour de 30 min.

Les mêmes auteurs, Seredych et Bandosz (2007b) [13], dans une autre étude ont préparé, dans les mêmes conditions optimales de 950°C et 30 min, un support adsorbant possédant une surface spécifique de 102 m²/g seulement, mais à partir d'une autre boue résiduaire urbaine déshydratée, ce qui démontre l'influence de la qualité de la boue résiduaire sur la surface spécifique de l'adsorbant final.

Dans une étude récente, Agrafioti et al. (2013) [14], ont préparé différents adsorbants à base d'une boue résiduaire sèche, travaillant à trois températures de carbonisation (300, 400 et 500°C) et trois temps de séjour (30, 60 et 90 min) pour chaque température. Les résultats de

cette étude ont montré que la surface spécifique est toujours proportionnelle à l'augmentation de la température de carbonisation et que la plus grande surface spécifique est de 18 m²/g obtenue à la température de 500°C et un temps de séjour 30 min.

Dans la même année Yuan et al. (2013) [15], et dans une étude consacrée à la préparation des catalyseurs à partir de la boue résiduaire sèche, les auteurs ont utilisé trois températures de carbonisation (500, 700 et 900°C) avec un seul temps de séjour de 120 min, la plus grande surface spécifique obtenue dans cette étude est 44 m²/g à la température 900°C.

Il peut être constaté qu'il ya un grand écart entre les surfaces spécifiques obtenues par carbonisation de différentes boues résiduaires. Cet écart n'est pas uniquement une conséquence des différentes conditions de carbonisation employés, mais surtout conséquence de la nature et la composition de la boue résiduaire elle-même [13].

En général, les études ont montré que la surface spécifique de boues carbonées est maximisée à des températures élevées. Zhai et al (2004) [10], ont proposé que ceci soit une conséquence de l'augmentation de l'aromatization qui s'est déroule à des températures élevées. Cependant, d'après la littérature il y a une certaine hétérogénéité dans les valeurs de la température de carbonisation optimale pour maximiser la surface spécifique.

III.4.2 Les adsorbants obtenus par activation physique

III.4.2.1 Activation à la vapeur d'eau

La surface spécifique la plus élevée obtenue par l'activation physique à la vapeur d'eau des boues résiduaires est 226 m²/g, a été atteint par Rio et al. (2006) [3]. Les auteurs ont utilisé un procédé de préparation en deux étapes : une carbonisation suivie de l'activation. Les auteurs ont utilisé un temps de carbonisation fixe (1 heure), et ont déduit que 600°C était la température de carbonisation optimale.

III.4.2.2 Activation au dioxyde de carbone CO₂

Selon Byrne et Marsh (1995) [16], l'activation par le CO₂ pourrait devenir plus compétitive que la vapeur si des températures supérieures à la maximale, considérée de 800°C dans la littérature, sont utilisés. Le CO₂ possède une faible réactivité que la vapeur, résultant

de sa taille moléculaire plus grande, qui fait obstacle à sa diffusion à travers le réseau poreux, et la nature plus endothermique de sa réaction avec le carbone (159 kJ / mol par rapport à 117 kJ / mol pour la vapeur d'eau). Par conséquent, son utilisation nécessite des températures plus élevées.

Ioannidou et Zabaniotou (2007) [17] ont noté que le CO₂ avait tendance à donner des surfaces BET supérieures à la vapeur d'eau. Cela a été, au moins en partie, attribué au degré plus élevé de contrôle sur le processus d'activation fournie par la vitesse de réaction lente. La faible réaction de CO₂ découle en partie de la «production - inhibition », selon lequel, les produits de la réaction peuvent être adsorbés sur les sites du charbon actif. Toutefois, les produits de réaction carbone– vapeur en particulier le H₂ peuvent aussi être adsorbés et donc à nouveau retarder l'activation [16].

III.4.3 Les adsorbants obtenus par activation chimique

III.4.3.1 Activation avec l'Hydroxyde de potassium KOH

La littérature nous informe que le KOH est l'agent d'activation le plus efficace. Les plus grandes surfaces spécifiques BET rapportés dans les études faites par Lillo-Rodenas et al (2008) [18], Ros et al (2006) [11], Shen et al. (2006, 2008) [19,20] et Kang et al (2006) [21] étaient de 1882 m² /g, 1686 m²/g, de 658 m²/g et 1002 m²/g, respectivement, bien que, dans le cas de Kang et al (2006), la matière première utilisée était des boues de papeteries. Un facteur contribuant à la grande surface de celles ci peut-être qu'elles ont toutes été produites par un procédé à deux étapes, selon laquelle la boue a été carbonisée avant son imprégnation et activation postérieure avec du KOH. Le même Procédé d'activation de KOH en deux étapes a été également identifié par Ioannidou et Zabaniotou (2007) [17] dans l'examen de leurs résidus agricoles, comme étant la méthode la plus efficace pour atteindre une grande surface spécifique.

Selon Hu et Vansant (1995) [22] l'avantage de la méthode en deux étapes résulte de la formation des pores pendant l'étape de carbonisation, ce qui pourrait favoriser le développement de ces pores lors de l'activation. Selon Ahmadpour et Do (1997) [23] et Hsu et Teng (2000) [24], un autre facteur peut être lié à la façon dont le KOH réagit avec le précurseur. Par contraste avec les réactifs acides, qui principalement développent une porosité en réagissant avec des groupes fonctionnels d'oxygène, il a été proposé que des bases telles que KOH et NaOH réagissent directement avec des atomes de carbone. La déshydratation qui

se produit lors de la carbonisation, c'est à dire, l'accroissement du taux C:H et C:S, peut donc, grâce à l'augmentation de la concentration de carbone, affecter les atomes de carbone, plus accessible au KOH imprégné. Les surfaces les plus élevées signalées par Ros et al. (2006) [11] et Lillo-Rodenas et al. (2008) [18] étaient d'un ordre de grandeur plus grandes que la zone la plus élevée de la surface rapportée par Shen et al. (2006) [19]. Cela peut provenir de la différence dans les méthodes d'imprégnation utilisée.

Ros et al. (2006) [11], ont déterminé que l'utilisation d'un mélange physique sec en (KOH-boue) est beaucoup plus efficace que l'imprégnation humide. L'influence de la nature de la boue a été confirmée par les travaux de Lillo-Rodenas et al. (2008) [18]. Ils ont comparé l'activation avec du KOH d'une boue produite à partir des eaux usées synthétiques avec les deux boues préalablement testées par Ros et al. (2006, 2007). La différence entre la plus haute et la plus basse surface résultante était de $824 \text{ m}^2/\text{g}$. Les boues synthétiques ont donné la plus grande surface, $1882 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui correspond au fait que, parmi les trois formes carbonisées des boues, elles ont la plus haute teneur en carbone fixe et la plus faible teneur en cendres.

Cependant, Lillo-Rodenas et al (2008) [18] ont déterminé que la diminution de la teneur en cendres du charbon par lavage à l'eau a réduit la surface obtenu après son activation. Ainsi, la fraction inorganique a apporté une contribution positive à l'activation chimique. Le mécanisme derrière cette contribution positive de la fraction inorganique n'est pas entièrement visible, mais le résidu de basse température de calcination du produit à partir de la boue non lavées des stations d'épurations a présenté une porosité élevée ; sa surface est de $480 \text{ m}^2/\text{g}$. Lillo-Rodenas et al (2008) [18] ont interprété ces résultats comme étant indicatifs de la formation d'une nouvelle voie de synthèse des matériaux inorganiques.

III.4.3.2 Activation avec l'Hydroxyde de sodium NaOH

La soude NaOH est le deuxième agent d'activation en terme d'efficacité d'activation des boues résiduaires. La plus grande surface spécifique est de $1224 \text{ m}^2/\text{g}$ obtenue par Ros et al. (2006) [11]. Comme le KOH, le NaOH a été utilisé en deux étapes, la carbonisation-activation. L'efficacité de la soude NaOH et de la potasse KOH pour activer d'autres formes de matériaux carbonés est relativement faible.

III.4.3.3 Activation avec le chlorure de zinc ZnCl_2

Le ZnCl_2 est le troisième réactif d'activation le plus efficace. La plus grande surface spécifique atteinte est de $647 \text{ m}^2/\text{g}$ Chen et al. (2002) [25]. Les caractéristiques de la boue

d'épuration utilisée par Chen et al. (2002), peut être un facteur important dans la grande surface spécifique obtenue. Toutefois, la boue utilisée était une boue anaérobie digérée. Tay et al. (2001) [26] et Chiang et You (1987) [27] ont rapporté que les boues de digestion anaérobie sont plus performantes que les boues digérées aérobie. Un autre facteur peut être la composition de la fraction inorganique. Par exemple Ibarra et al (1991) [28], ont mentionné que pour les charbons la présence de la pyrite a augmenté le rendement, cela était lié à la transformation du $ZnCl_2$ au ZnS par son réaction avec le H_2S au cours de la décomposition de la pyrite.

Pour l'activation avec le $ZnCl_2$, une large gamme de températures optimales et de temps de séjour ont été signalés, dont (650 °C et 2 h) Jeyaseelan et Lu (1996) [29], (600 °C et 1 h) Bagreev et al. (2001) [30]. Chiang et you (1987) [27] ont proposé que la température de 550 °C a été suffisante pour atteindre une décomposition de la boue. La diversité des conditions d'activations optimales déclarées est reflétée par la variété des mécanismes par lesquels le $ZnCl_2$ peut développer la porosité. Le $ZnCl_2$ est généralement censé agir comme un réactif déshydratant Balci et al. (1994) [31] et en tant qu'un agent anti formation de goudron Caturla et al. (1991) [32]. Selon Yue et al (2002) [33], le $ZnCl_2$ favorise l'aromatisation du squelette carboné avec la génération parallèle d'une structure de pore.

III.4.3.4 Activation avec l'acide sulfurique H_2SO_4

La plus grande surface spécifique présentée par une boue résiduaire activée avec l'acide sulfurique H_2SO_4 est de 408 m^2/g obtenue par Zhang et al (2005) [34]. Bien qu'elle soit moins efficace que le $ZnCl_2$, l'utilisation de l' H_2SO_4 a attiré beaucoup d'attention en raison de son faible impact sur l'environnement. Sutherland (1976) [35] a effectué la première enquête portant sur l'utilisation de H_2SO_4 pour activer les boues, établissant qu'une atmosphère d'air et une température d'activation de 250 °C a été suffisante pour affecter le processus d'activation. La perspective de produire un charbon actif à une telle basse température d'activation, et en outre, dans l'air a rendu ce processus commercialement intéressant. Toutefois, aucune valeur n'a été donnée par Sutherland (1976) [35] pour les propriétés texturales du charbon actif généré.

Bagreev et Bandosz (2002) [36] ont activé la « terrene » (une forme traitée des boues d'épuration) avec le H_2SO_4 en chauffant le mélange H_2SO_4 -terrene à 300 °C, l'adsorbant résultant présente une surface spécifique de 26 m^2/g seulement. La carbonisation ultérieure de

l'adsorbant résultant à des températures de 600 °C et nécessaire pour améliorer la surface spécifique au-dessus de 170 m²/g.

III.4.3.5 Activation avec l'acide phosphorique H₃PO₄

D'après Teng et al (1998) [37] l'acide phosphorique H₃PO₄ est un réactif d'activation largement utilisé, en raison de sa facilité d'extraction durant le processus de post-activation et sa température d'activation relativement faible [38]. Selon les résultats de la littérature le H₃PO₄ n'est pas un réactif efficace pour l'activation des boues résiduaires. La plus grande surface spécifique atteinte étant seulement de 289 m²/g Zhang et al (2005) [38]. En commun avec le ZnCl₂ et le H₂SO₄, le H₃PO₄ est un réactif acide. On pourrait donc s'attendre à atteindre des surfaces spécifiques comparables aux autres réactifs acides. Cependant, une étude faite par Hsu et Teng (2000) [39] a rapporté que le H₃PO₄ a été moins efficace que le ZnCl₂ dans le développement de la porosité des charbons bitumineux.

III.4.4 Les adsorbants obtenus par calcination

Bouزيد et al (2008) [40], ont obtenu la plus grande surface spécifique avec la calcination directe des boues résiduaires (50.9 m²/g), les cendres sont obtenues par le chauffage direct des boues d'épuration à l'air à 600°C pendant 2 h. Cependant, Wu et al (2004) [41] ont atteint une surface spécifique beaucoup plus faible (4.6 m²/g) de cendres de boues d'épuration. Cette valeur faible peut être due à la grande température de calcination utilisée qui est entre 1000 et 1100 °C.

Références Bibliographiques

- [1] Cyr, M., Coutand, M., & Clastres, P. (2007). Technological and environmental behavior of sewage sludge ash (SSA) in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 37(8), 1278-1289.
- [2] Fytli, D., & Zabaniotou, A. (2008). Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(1), 116-140.
- [3] Rio, S., Coq, L., Faur, C., & Cloirec, P. (2006). Production of porous carbonaceous adsorbent from physical activation of sewage sludge: application to wastewater treatment. *Water Science & Technology*, 53(3), 237-244.
- [4] Degrémont SA. (1989). « Mémento technique de l'eau, 9eme Edition, Tome 1 Editions Lavoisier, Paris.
- [5] Fonts, I., Azuara, M., Gea, G., & Murillo, M. B. (2009). Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1), 184-191.
- [6] Kemmer, F.N., Robertson, S.R., & Mattix, R.D. (1971). Sewage Treatment Process. Nalco Chemical Company. US Patent Office, Patent No. 3,619,420.
- [7] Nickerson, R.D., & Messman, H.C. (1975). Making Active Carbons from Sewage Sludge. Combustion Engineering Inc. US Patent Office, Patent No. 3,887,461.
- [8] Byrne, C. E., & Nagle, D. C. (1997). Carbonized wood monoliths—characterization. *Carbon*, 35(2), 267-273.
- [9] Lu, G. Q., Low, J. C. F., Liu, C. Y., & Lua, A. C. (1995). Surface area development of sewage sludge during pyrolysis. *Fuel*, 74(3), 344-348.
- [10] Zhai, Y. B., Wei, X. X., & Zeng, G. M. (2004). Effect of pyrolysis temperature and hold time on the characteristic parameters of adsorbent derived from sewage sludge. *Journal of Environmental Sciences*, 16(4), 683-686.
- [11] Ros, A., Lillo-Ródenas, M. A., Fuente, E., Montes-Morán, M. A., Martín, M. J., & Linares-Solano, A. (2006). High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere*, 65(1), 132-140.
- [12] Seredych, M., & Bandosz, T. J. (2007a). Removal of cationic and ionic dyes on industrial-municipal sludge based composite adsorbents. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(6), 1786-1793.
- [13] Seredych, M., & Bandosz, T. J. (2007b). Sewage sludge as a single precursor for development of composite adsorbents/catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 128(1), 59-67.

- [14] Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D., & Diamadopoulos, E. (2013). Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72-78.
- [15] Yuan, Y., Yuan, T., Wang, D., Tang, J., & Zhou, S. (2013). Sewage sludge biochar as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction in an microbial fuel cell. *Bioresource technology*, 144, 115-120.
- [16] Byrne, J.F., Marsh, H. (1995). Introductory overview. In: Patrick, J.W. (Ed.), *Porosity in Carbons*. Edward Arnold, London, pp. 1–48.
- [17] Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1966-2005.
- [18] Lillo-Ródenas, M., Ros, A., Fuente, E., Montes-Morán, M. A., Martín, M. J., & Linares-Solano, A. (2008). Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 142(2), 168-174.
- [19] Shen, W., Guo, Q., Yang, X., Liu, Y., Song, Y., & Cheng, J. (2006). Adsorption of methylene blue in acoustic and magnetic fields by porous carbon derived from sewage sludge. *Adsorption Science & Technology*, 24(5), 433-437. .
- [20] Shen, W., Guo, Q., Wang, H., Yang, X., Liu, Y., & Zhang, Y. (2008). Product composition of pyrolyzed sewage sludge and adsorption of methylene blue by porous material derived from it. *Environmental Engineering Science*, 25(1), 99-105.
- [21] Kang, H. Y., Park, S. S., & Rim, Y. S. (2006). Preparation of activated carbon from paper mill sludge by KOH-activation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23(6), 948-953.
- [22] Hu, Z., & Vansant, E. F. (1995). Synthesis and characterization of a controlled-micropore-size carbonaceous adsorbent produced from walnut shell. *Microporous materials*, 3(6), 603-612.
- [23] Ahmadpour, A., & Do, D. D. (1997). The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, 35(12), 1723-1732.
- [24] Hsu, L. Y., & Teng, H. (2000). Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technology*, 64(1), 155-166.
- [25] Chen, X., Jeyaseelan, S., & Graham, N. (2002). Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Management*, 22(7), 755-760.

- [26] Tay, J. H., Chen, X. G., Jeyaseelan, S., & Graham, N. (2001). A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbons. *Chemosphere*, 44(1), 53-57.
- [27] Chiang, P. C., & You, J. H. (1987). Use of sewage sludge for manufacturing adsorbents. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 65(6), 922-927.
- [28] Ibarra, J., Moliner, R., & Palacios, J. (1991). Catalytic effects of zinc chloride in the pyrolysis of Spanish high sulphur coals. *Fuel*, 70(6), 727-732.
- [29] Jeyaseelan, S., & Gao Qing, L. (1996). Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge. *Water Science and Technology*, 34(3), 499-505.
- [30] Bagreev, A., Locke, D. C., & Bandosz, T. J. (2001). H₂S adsorption/oxidation on adsorbents obtained from pyrolysis of sewage-sludge-derived fertilizer using zinc chloride activation. *Industrial & engineering chemistry research*, 40(16), 3502-3510.
- [31] Balci, S., Doğu, T., & Yücel, H. (1994). Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 60(4), 419-426.
- [32] Caturla, F., Molinasabio, M., & Rodriguezreinoso, F. (1991). Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂. *Carbon* 29 (7), 999-1007.
- [33] Yue, Z., Mangun, C.L., & Economy, J. (2002). Preparation of fibrous porous materials by chemical activation: 1. ZnCl₂ activation of polymer-coated fibers. *Carbon* 40 (8), 1181-1191.
- [34] Zhang, F.-S., Nriagu, J.O., & Itoh, H. (2005). Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research* 39 (2-3), 389-395.
- [35] Sutherland, G. (1976). Preparation of Activated Carbonaceous Material from Sewage Sludge and Sulfuric Acid. Hercules Incorporated. US Patent Office, Patent No. 3,998,756.
- [36] Bagreev, A., & Bandosz, T. J. (2002). H₂S Adsorption/Oxidation on Materials Obtained Using Sulfuric Acid Activation of Sewage Sludge-Derived Fertilizer. *Journal of colloid and interface science*, 252(1), 188-194.
- [37] Teng, H., Yeh, T. S., & Hsu, L. Y. (1998). Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon*, 36(9), 1387-1395.
- [38] Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., Caturla, F., & Selles, M. J. (1995). Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*, 33(8), 1105-1113.

- [39] Hsu, L. Y., & Teng, H. (2000). Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technology*, 64(1), 155-166.
- [40] Bouzid, J., Elouear, Z., Ksibi, M., Feki, M., & Montiel, A. (2008). A study on removal characteristics of copper from aqueous solution by sewage sludge and pomace ashes. *Journal of hazardous materials*, 152(2), 838-845.
- [41] Wu, C. H., Lin, C. F., & Chen, W. R. (2004). Regeneration and reuse of water treatment plant sludge: adsorbent for cations. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39(3), 717-728.

Chapitre IV

Méthodes d'analyses et procédures expérimentales

Chapitre IV

Méthodes d'analyse et procédures expérimentales

IV.1 Méthodes d'analyses du solide (caractérisation des adsorbants)

IV.1.1 Analyses physico-chimiques globales

IV.1.1.1 Le degré d'activation « burn-off »

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est généralement appelé « burn-off » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. La perte en masse durant la phase d'activation sous atmosphère contrôlée indique le taux d'activation « burn-off » défini par [1]:

$$\text{Burn-off}(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

m_0 : masse initiale ;

m_f : masse finale.

Le burn-off augmente avec la durée de l'activation.

IV.1.1.2 Mesure du taux d'humidité

Le taux d'humidité représente la quantité d'eau physiquement liée à l'adsorbant. Le taux d'humidité pour tous les échantillons, est déterminé par la norme américaine ASTM D 3173-03 [2]. Une masse connue de l'adsorbant est déposée dans un creuset en porcelaine et placée dans une étuve, dont la température est maintenue entre 104 et 110°C durant 1 heure de temps. Le taux d'humidité est calculé comme suit :

$$\text{Taux d'humidité}(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \cdot 100 \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

m_0 : masse initiale ;

m_f : masse finale après une heure de chauffe.

La valeur classique de la teneur en eau pour le charbon actif commercial varie entre 1 à 5 % en masse.

IV.1.1.3 Mesure du taux de cendres

Le taux de cendre représente la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels, de calcium et d'oxydes métalliques comme la silice. Le taux de cendres est l'un des paramètres qui peut influencer les propriétés d'adsorption et surtout de catalyse d'un charbon. Pour que le charbon soit un bon adsorbant, son taux de cendres ne doit pas être trop élevé. Par contre les cendres peuvent contenir des métaux qui catalysent la réaction d'oxydation.

Le taux de cendres est variable, suivant les matériaux. Son origine provient du matériau précurseur et de la méthode de préparation.

Le taux de cendres pour tous les échantillons, est déterminé par la norme américaine ASTM D 3174-02 [3]. Une masse connue de l'adsorbant (dont le taux d'humidité est préalablement déterminé) est déposée dans un creuset en porcelaine et placée dans un four à moufle. Le taux de cendres est obtenu par combustion à une température entre 700 et 750°C, correspondant à l'oxydation totale de la matière organique en CO₂ et H₂O (jusqu'à ce que la masse n'évolue plus). Il ne reste donc plus que des composés inorganiques qui sont le plus souvent des métaux.

Le taux de cendres est calculé comme suit :

$$\text{Taux de cendres}(\%) = \left(1 - \left(\frac{m_{0s} - m_f}{m_{0s}} \right) \right) 100 \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

m_{0s} : masse initiale de l'échantillon sec ;

m_f : masse finale après chauffage entre 700 et 750 °C jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Pour tous les échantillons des adsorbants préparés, soit par carbonisation ou par activation chimique il a été déterminé que la masse n'évolue plus après 03 heures de combustion.

IV.1.1.4 Mesure des matières volatiles « MV »

Le terme de "matières volatiles" (MV) d'un composé regroupe les produits dégagés lors de la pyrolyse de ce dernier (en excluant l'humidité).

Par définition le taux de matières volatiles désigne le pourcentage en masse perdu par l'échantillon. Le taux de matières volatiles pour tous les échantillons, est déterminé par la

norme américaine ASTM D 3175-02 [4]. Pour cela l'échantillon est déposé dans un creuset fermé par un couvercle et placé dans un four chauffé à $950^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, pendant 7 minutes exactement. Les résultats sont alors exprimés en pourcentage massique à partir de la perte en masse de l'échantillon, selon la relation suivante :

$$MV(\%) = \frac{m_{0s} - m_f}{m_{0s}} \cdot 100 \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

MV(%): taux des matières volatiles ;

m_{0s} : masse initiale de l'échantillon sec ;

m_f : masse finale après chauffage à $950^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ pendant 7 minutes.

IV.1.1.5 Calcul du taux de carbone fixe « CF »

Le taux de carbone fixe désigne la fraction solide non volatile résultant de l'essai de détermination des matières volatiles défini par la norme ASTM. Dans le cas de matériaux naturels comme les charbons, il convient de corriger la valeur obtenue expérimentalement du taux de cendres.

Le taux de carbone fixe est calculé par la relation suivante :

$$CF(\%) = 100 - (\text{Cdr}(\%) + MV(\%)) \quad (\text{IV.5})$$

CF(%): taux de carbone fixe ;

Cdr (%): taux de cendres ;

MV(%): taux des matières volatiles.

IV.1.2 Analyses morphologiques des adsorbants

IV.1.2.1 Mesure de la surface spécifique

La mesure de la surface spécifique des adsorbants a été réalisée avec un analyseur NOVA-e2200 commercialisé par la société Quantachrome. La mesure est basée sur l'application de la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmet et Teller). Elle repose sur l'adsorption physique d'un gaz (généralement le diazote) sur un solide. Cette technique consiste à laisser entrer un gaz (l'adsorbat) dans une cellule contenant l'échantillon solide de masse connue (l'adsorbant).

Préalablement, un dégazage de l'échantillon a été effectué sous vide à une température appropriée, puis la masse de l'échantillon dégazé est mesurée pour le calcul final de la surface spécifique.

L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions connues de gaz (N_2) dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression du système. La température du système reste constante et égale à celle de l'azote liquide (77 K).

Le traitement de cette isotherme d'adsorption permet de déterminer la quantité de gaz adsorbée en monocouche, puis de calculer l'aire de cette monocouche et donc la surface spécifique du solide.

L'équation générale pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide est [5]:

$$V = \frac{V_m C' \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + (C' - 1) \frac{P}{P_0}\right)} \quad (\text{IV.6})$$

Avec :

P : pression d'équilibre d'adsorption (Pa) ;

P_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'adsorption (Pa) ;

V : volume adsorbé de gaz (cm^3) ;

V_m : volume de gaz nécessaire pour former une monocouche complète sur la surface (cm^3) ;

C' : constante d'adsorption du gaz utilisé (sans unité).

L'équation de B.E.T. peut être mise, sous une forme linéaire pour des faibles valeurs de pression relative (P/P_0) comprises entre 0,05 et 0,3 :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C'} + \left(\frac{C' - 1}{V_m C'}\right) \frac{P}{P_0} \quad (\text{IV.7})$$

Cette équation est appelée transformée linéaire B.E.T. de l'isotherme d'adsorption. Les valeurs de V_m et de C' sont obtenues à partir de la pente de la droite $\frac{P}{V(P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ et de son ordonnée à l'origine.

Si la surface occupée par une molécule d'azote, A_{N_2} , est connue ($16,2 \text{ \AA}^2$), la surface spécifique du solide, $S_{B.E.T.}$, est obtenue grâce à l'équation suivante :

$$S_{B.E.T} = \frac{N_A A_{N_2} V_m}{V_{mol} m_{sol}} \quad (IV.8)$$

Avec :

N_A : nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;

V_{mol} : volume molaire du gaz N_2 à Température et Pression Normal TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$);

m_{sol} : masse de l'échantillon solide (g).

IV.1.2.2 Estimation de la distribution de taille des pores

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, souvent appelée **méthode BJH**. Elle suppose essentiellement qu'il se produit un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores (voir Figure I.3). Cette méthode consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de diazote à 77 K, de type IV (voir figure I.2 dans le chapitre I), dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, présentant une boucle d'hystérésis de type H1 ou H2. Le calcul de la distribution des mésopores à partir de la branche de désorption donne des informations sur les diamètres des pores d'accès, tandis que celle calculée à partir de la branche d'adsorption donne des informations sur la distribution réelle des diamètres des pores [5].

Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- la texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie ;
- l'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane ;
- la loi de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores : elle donne la relation entre la pression p à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure r_K du ménisque liquide formé ; r_K est appelé rayon de Kelvin ; pour le diazote adsorbé à 77 K ; la loi de Kelvin s'écrit :

$$r_K \text{ (nm)} = \frac{-0.415}{\log \frac{p}{p_0}} \quad (IV.9)$$

- dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon du pore r_p est relié au rayon de Kelvin r_K par la relation :

$$r_p = r_K + t \quad (IV.10)$$

- la condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement, par exemple par l'équation de Harkins et Jura :

$$t \text{ (nm)} = \left(\frac{0.1399}{0.034 - \text{Log} \frac{P}{P_0}} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.11})$$

Ces analyses ont été réalisées au sein de la Division Laboratoires de Sonatrach, Boumerdes.

IV.1.3 Analyses chimiques de surface

IV.1.3.1 pH de contact

La mesure du pH de contact, permet d'évaluer rapidement l'acidité ou la basicité d'un adsorbant. 100 mg d'adsorbant ont été placés dans 10 mL d'une solution de NaCl à 0.1 molaire. La suspension est laissée sous une agitation, pendant 3 jours. La solution est ensuite filtrée à l'aide d'une seringue munie d'un filtre nylon à 0,2 μm afin de déterminer le pH de contact. Le NaCl est un électrolyte support permettant de rendre négligeable le courant de migration des espèces devant la diffusion [6]. Elle permet de rendre la mesure de pH plus stable.

IV.1.3.2 pH au point zéro charge (pH_{PZC})

Le pH au point zéro charge, pour un adsorbant, est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives (c.à.d. que la charge de la surface de l'adsorbant est nulle pour un pH du milieu égal au pH_{PZC}). La méthode utilisée, pour déterminer le pH_{PZC} pour l'ensemble des adsorbants préparés, est inspirée des travaux de Lopez-Ramon et al. [7].

- Préparation de quatre solutions à 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl et de pH proche de la valeur du pH de contact, le pH « $\text{pH}_{\text{initial}}$ » est ajusté par l'ajout de NaOH ou HCl et contrôlé par un pH mètre JENWAY 3505.
- 100 mg de chaque adsorbant sont mis en contact avec 20 mL de chacune de ces solutions.
- Les suspensions ont été laissées 48 heures sous une agitation à température ambiante.

- Chaque échantillon est ensuite filtré, à l'aide d'une seringue munie d'un filtre nylon à 0,2 μ m et une nouvelle mesure du pH « pH_{final} » est effectuée.
- Les solutions qui ont été en contact avec un même adsorbant présentent des valeurs de pH qui se rapprochent. Le pH pour lequel il n'y a pas eu d'évolution après contact avec l'adsorbant correspond au pH_{pzc} (c.à.d pH_{final} – pH_{initial} = 0).

La méthode originale, décrite par Lopez-Ramon et al. [7] exige que les valeurs du pH_{initial} soient comprises entre 2 et 12 (couverture de tous le domaine du pH), mais après une lecture approfondie des résultats de la littérature [8, 9 et 10] nous avons observé que les valeurs du pH_{PZC} sont toujours proches des valeurs obtenus pour le pH de contact, cela nous a permis de réduire le domaine du pH_{initial} et par conséquent réduire le nombre d'essais et améliorer la précision du test.

IV.1.3.3 Détermination des fonctions de surface (Méthode de Boehm)

a- Procédure expérimentale

La détermination des groupements de surface acides et basiques pour les adsorbants préparés est basée sur la méthode de Boehm [11]. La procédure expérimentale suivie dans notre travail, pour le dosage des groupements de surface est décrite par Goertzen et al. [12] :

- Des solutions de NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH et HCl (0,05 M) ont été préparées en utilisant de l'eau distillée (l'eau distillée est préalablement bouillie pour éliminer le CO₂ dissout) ;
- 900 mg de l'adsorbant ont été mélangés à 30 mL de chaque solution ;
- Les flacons sont ensuite placés sur un appareil d'agitation mécanique (Prolabo OSCILL8), à température ambiante pendant 24 heures ;
- A la fin de cette période, les solutions ont été filtrées à l'aide d'un filtre nylon à 0.2 μ m et 10 mL de chacun des filtrats ont été prises par une pipette et placés dans un bécher.
- Les filtrats de NaOH et NaHCO₃ ont été acidifiées par l'ajout de 20 mL de HCl (0.05M), pour assurer la neutralisation complète des deux bases ;
- Le filtrat de Na₂CO₃ a été acidifié par l'ajout de 30 mL de HCl (0.05M), pour assurer la neutralisation complète de Na₂CO₃ qui nécessite deux protons contrairement aux NaOH et NaHCO₃ qui ne nécessitent qu'un seul proton ;

- Les trois filtrats acidifiées ont été ensuite titrés (titrage inverse) par une solution de NaOH (0.05M) et le volume de NaOH à l'équilibre est noté. Le titrage a été suivi par un pH mètre JENWAY 3505 et le volume de NaOH à l'équilibre a été déterminé à pH=7.0 ;
- Le filtrat de HCl a été directement titré (titrage directe) par une solution de NaOH (0.05M), notant le volume de NaOH à l'équilibre.

b- Méthode de calcul

Les méthodes de calcul utilisées, pour la détermination de la quantité des fonctions (groupements) à la surface d'un adsorbant, varient en fonction de la méthode de titrage utilisée c'est-à-dire titrage inverse ou titrage direct [12] :

Pour le titrage inverse la quantité des groupements acides à la surface de l'adsorbant est déterminée comme suit :

$$[HCl]V_{HCl} = [NaOH]V_{NaOH} + \left(\frac{n_{HCl}}{n_B} [B]V_B - n_{CSF} \right) \frac{V_f}{V_B} \quad (IV.12)$$

$$n_{CSF} = \frac{n_{HCl}}{n_B} [B]V_B - ([HCl]V_{HCl} - [NaOH]V_{NaOH}) \frac{V_B}{V_f} \quad (IV.13)$$

Avec :

n_{CSF} : nombre de moles des fonctions de surface de l'adsorbant qui réagissent avec la base durant l'étape d'agitation ;

[B] : Concentration de la base mélangée avec l'adsorbant (0.05M) ;

V_B : Volume de la base mélangée avec l'adsorbant (30 mL) ;

V_f : Volume du filtrat pris du volume de la base V_B (10 mL) ;

[HCl] : Concentration de la solution de HCl utilisée pour acidifier les trois bases (0.05M) ;

V_{HCl} : Volume de la solution d'HCl utilisée pour acidifier les trois bases (20 mL dans le cas de NaOH et NaHCO₃ et 30 mL dans le cas de Na₂CO₃) ;

$\frac{n_{HCl}}{n_B}$: Rapport molaire de l'acide et de la base ;

[NaOH] : Concentration de la solution de HCl utilisée pour le titrage inverse (0.05M) ;

V_{NaOH} : Volume de la solution de NaOH à l'équilibre (le seul inconnu dans l'équation) ;

Pour la quantification des groupements acides à la surface de l'adsorbant, on considère que :

- NaOH réagit avec tous les groupements acides de l'adsorbant (carboxyliques, laconiques et phénoliques), donc :

$$\text{Groupements acides totales (mol)} = n_{CSF} (NaOH)$$

- Na_2CO_3 réagit avec les groupements carboxyliques et lactoniques, donc la différence entre le n_{CSF} déterminé par NaOH et le n_{CSF} déterminé par Na_2CO_3 représente la quantité des groupements phénoliques de surface :

$$\text{Groupements phénoliques (mol)} = n_{\text{CSF}}(\text{NaOH}) - n_{\text{CSF}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

- NaHCO_3 réagit seulement avec les groupes carboxyliques, donc :

$$\text{Groupements carboxyliques (mol)} = n_{\text{CSF}}(\text{NaHCO}_3)$$

$$\text{Groupements lactoniques (mol)} = n_{\text{CSF}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) - n_{\text{CSF}}(\text{NaHCO}_3)$$

Pour le titrage direct la quantité des groupements basiques à la surface de l'adsorbant est déterminée comme suit :

$$n_{\text{CSF}} = [A]V_A - [\text{NaOH}]V_{\text{NaOH}} \frac{V_A}{V_f} \quad (\text{IV.14})$$

Avec :

n_{CSF} : nombre de moles des fonctions basiques de surface de l'adsorbant qui réagissent avec l'acide durant l'étape d'agitation ;

[A] : Concentration de l'acide (HCl) mélangée avec l'adsorbant (0.05M) ;

V_A : Volume de l'acide (HCl) mélangée avec l'adsorbant (30 mL) ;

V_f : Volume du filtrat pris du volume de l'acide V_A (10 mL) ;

[NaOH] : Concentration de la solution de NaOH utilisée pour le titrage direct (0.05M) ;

V_{NaOH} : Volume de la solution de NaOH à l'équilibre (le seul inconnu dans l'équation) ;

Considérant que le HCl réagit avec l'ensemble des groupements basiques de surface, donc :

$$\text{Groupements basiques totales (mol)} = n_{\text{CSF}}(\text{HCl})$$

IV.1.3.4 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet l'étude des fonctions de surface, par l'identification des différents groupements fonctionnels, issues des modifications résultantes des traitements effectués et des réactions de surface (carbonisation, activation chimique, ...etc.). Cependant, la méthode présente plusieurs inconvénients, car la technique est purement qualitative et l'interprétation des spectres reste délicate en raison d'une superposition des bandes d'absorption et d'une intensité du signal faible en raison du caractère de corps noir des adsorbants [13]. A cet effet, la spectroscopie infrarouge est considérée dans la présente étude comme une méthode complémentaire pour confirmer les résultats des autres techniques de caractérisations de surface.

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constitutifs sont exposés à un rayonnement électromagnétique.

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [14] :

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5 mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).

- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).

- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque SHIMADZU 820PC piloté par un micro-ordinateur.

L'analyse a été faite sur des échantillons des différents adsorbants sous forme d'une poudre finement broyée, en utilisant la technique de pastillage. Une petite quantité d'adsorbant est triturée avec du bromure de potassium (KBr) pur et sec. Le mélange obtenu est ensuite comprimé sous une forte pression et sous vide, pour former une lame de faces parallèles. Cette lame ou pastille transparente est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

Les spectres obtenus ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} .

IV.2 Méthodes d'analyses des solutions liquides

IV.2.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

Le spectrophotomètre utilisé dans notre travail pour le dosage des solutions relatives à l'adsorption des colorants est un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU UV-160A (cuves en quartz) qui couvre le domaine de la longueur d'onde de 200 à 800 nm.

Rappel du principe de la loi de Beer-Lambert

Un milieu homogène traversé par la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées, suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l (voir figure IV.1) [15].

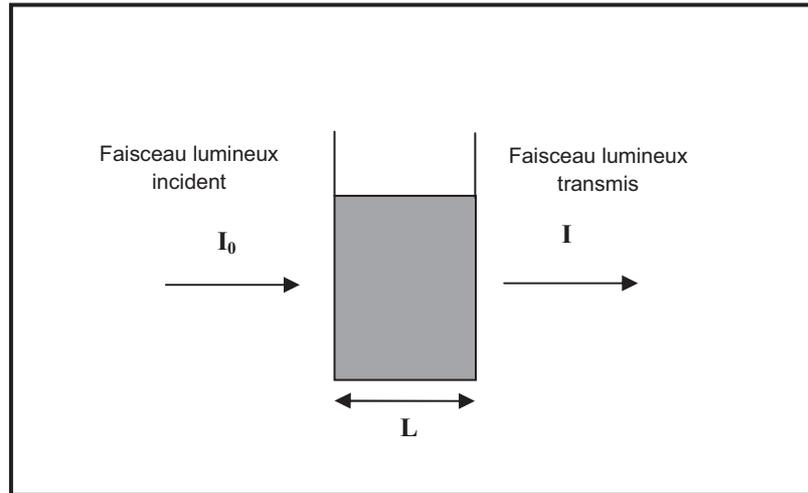


Figure IV.1 Schéma représentatif du principe d'absorptiométrie.

Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I_0 et I :

$$I = I_0 e^{-k.l.C} \quad (\text{IV.15})$$

Avec :

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente

I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

l : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

C : est la concentration des espèces absorbantes.

k : est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire :

$$\log \frac{I_0}{I} = \frac{k.l.C}{2.3} = \epsilon.l.C \quad (\text{IV.16})$$

- $\log \frac{I_0}{I}$ est appelé absorbance (A) ;

- $\frac{I}{I_0}$ est la transmittance T ;
- ε est le coefficient d'extinction molaire : C'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité, ε est exprimé en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert [14] :

$$A = \varepsilon l C \quad (IV.17)$$

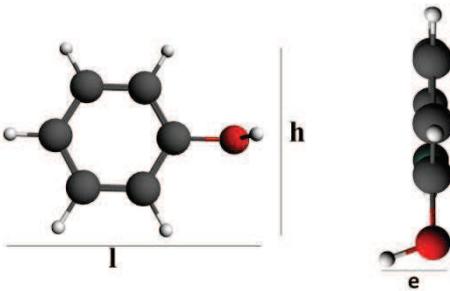
IV.3 Procédure expérimentale

IV.3.1 Préparation des solutions

IV.3.1.1 Préparation des solutions de phénol

La solution mère du phénol ($1g \cdot L^{-1}$) a été préparée à partir du phénol solide (forme cristalline) de qualité analytique reconnue fourni par la société Panreac (Espagne). Toutes les solutions de différentes concentrations utilisées dans ce travail ont été préparées à partir de la même solution mère par dilutions successives. Les propriétés physico-chimiques du phénol sont regroupées dans le tableau (IV.1) [16].

Tableau IV.1 : propriétés physico-chimiques du phénol

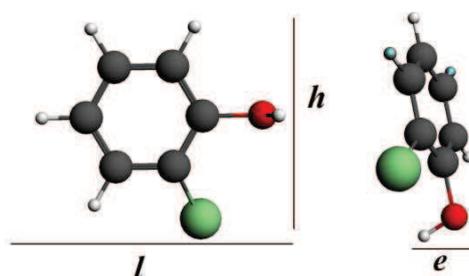
Paramètre	Phénol	Dimensions moléculaire (nm)
Formule chimique	C_6H_5OH	 <p style="text-align: center;">l=0.57 ; h=0.43 et e=0.096</p>
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	94.11	
Log K_{OW}	1.46	
Solubilité à 25°C ($g \cdot dm^{-3}$)	80	
pKa	9.98	
Air moléculaire σ (nm^2)	0.437	
Volume moléculaire (nm^3)	0.162	
Diamètre effectif (nm)	0.746	

IV.3.1.2 Préparation des solutions de 2-chlorophénol (2-CP)

La solution mère du 2-chlorophénol (1g.L^{-1}) a été préparée à partir du 2-chlorophénol liquide de qualité analytique reconnu fourni par la société Fluka (U.S.A). Toutes les solutions filles de différentes concentrations utilisées dans notre travail sont préparées à partir de la même solution mère par dilution successive. Les propriétés physico-chimiques du 2-chlorophénol sont regroupées dans le tableau (IV.2) [16].

Tableau IV.2 : propriétés physico-chimiques du 2-chlorophénol (2-CP)

Paramètre	2-CP	Dimensions moléculaire (nm)
Formule chimique	$\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$	
Masse molaire (g.mol^{-1})	128.56	
Log K_{ow}	2.16	
Solubilité à 20°C (g.dm^{-3})	22	
pKa	8.56	
Air moléculaire σ (nm^2)	n.d	
Volume moléculaire (nm^3)	n.d	
Diamètre effectif (nm)	n.d	$l=0.57$; $h=0.49$ et $e=0.096$



IV.3.2 Préparation des adsorbants

IV.3.2.1 Matière première (boue résiduaire)

La boue résiduaire utilisée dans cette étude provient de la station d'épuration d'IBN ZIAD qui fonctionne selon le principe de la boue activée, traitant les eaux usées d'égouts de la ville de Constantine.

La boue utilisée dans ce travail expérimental a été produite en Novembre 2011 et elle est de couleur noire foncée avec une odeur désagréable.

La boue résiduaire a été prélevée d'une façon aléatoire au niveau d'un lit de séchage (Figure IV.2). Elle n'a subi aucun traitement de digestion ou de stabilisation à part une légère évaporation par un simple séchage à l'air libre.



Figure IV.2 Photo d'un lit de séchage de la boue (station IBN ZIAD) [17]

La boue prélevée est desséchée dans une étuve à une température de 110°C durant une semaine. Le solide obtenu est ensuite broyé mécaniquement afin d'obtenir une poudre fine de granulométrie homogène, cette poudre est stockée dans un dessiccateur.

IV.3.2.2 Préparation des adsorbants par carbonisation

La boue sèche est utilisée pour la préparation de neuf adsorbants par carbonisation et cela en variant la température et le temps de séjour. La méthode utilisée durant ce travail expérimental est décrite ci-dessous :



Figure IV.3 Préparation des adsorbants à base de boue par carbonisation

- Approximativement une masse de 15 g de la boue souche a été introduite dans un creuset en porcelaine. Ce dernier est ensuite fermé à l'aide de son couvercle.
- Le creuset a ensuite été mis à l'intérieur d'un autre plus grand, remplissant l'espace annulaire entre les deux creusets avec des grains de charbon (coke) de diamètre inférieur à 2 mm et cela conformément à la méthode décrite par Gasco et al (2005) [18].
- Les deux creusets ont ensuite été introduits dans un four à moufle à température programmable de marque NUVE MF120 (voir Figure IV.3).
- Ensuite, l'opération a commencé par un chauffage progressif (la vitesse de chauffe étant constante 10°C/min) de l'échantillon, jusqu'à la température de carbonisation désirée (450, 650 ou 850°C) qui sera maintenue durant un temps de séjour (30 min, 60 min ou 120 min).
- Enfin, et à la fin du temps de séjour, l'échantillon sortie du four à a été soumis un refroidissement dans un dessiccateur à température ambiante.

Le tableau (IV.3) regroupe l'ensemble des conditions opératoires utilisées pour la préparation des adsorbants par carbonisation.

Tableau IV.3 : Adsorbants à base de boue résiduaire préparés par carbonisation.

Adsorbant (nomenclature)	Température de carbonisation (°C)	Temps de séjour de de carbonisation (min)	Vitesse de chauffe (°C/min)
S-4530	450	30	10
S-4560	450	60	10
S-4512	450	120	10
S-6530	650	30	10
S-6560	650	60	10
S-6512	650	120	10
S-8530	850	30	10
S-8560	850	60	10
S-8512	850	120	10

La procédure de carbonisation [18], adopté dans notre étude permet de réaliser la pyrolyse de la boue sous une atmosphère inerte, car en même temps que la température augmente, l'oxygène O₂ sera consommé par les particules de coke brûlées et la boue sera pyrolysée en atmosphère inerte produit par les composés volatils libérés. Cette méthode va

nous fournir un traitement de pyrolyse sans l'utilisation d'un gaz inerte (azote ou hélium) et avec une réduction conséquente du coût.

IV.3.2.3 Préparation des adsorbants par activation chimique

Deux agents chimiques, H_2SO_4 et $NaOH$, ont été utilisés pour la préparation des adsorbants par activation chimique. Dans les deux cas l'activation chimique est réalisée dans une seule étape, donc la boue est directement activée chimiquement sans carbonisation préliminaire. L'activation chimique par une seule étape a pour but de réduire le coût des adsorbants préparés.

a- Activation de la boue par l'acide sulfurique H_2SO_4

Les étapes suivantes ont été suivies pour la préparation de l'adsorbant « SBA » par activation chimique à l'aide de l'acide sulfurique:

- Imprégnation de la boue résiduaire dans une solution d'acide sulfurique d'une concentration de 3 mol/l. La masse de l'acide sulfurique pur contenue dans la solution doit être égale à la masse de la boue sèche pour garantir un rapport massique 1:1.
- Le mélange a été agité magnétiquement dans un bécher à température ambiante durant 48 h.
- Le liquide en excès a été filtré et le solide séché dans une étuve à une température de 105°C durant 48 h.
- Le solide sec a été carbonisé dans un four à moufle à une température égale à 650°C et un temps de séjour égale à 1 h.
- Après refroidissement de l'échantillon dans un dessiccateur, le précurseur a été lavé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (3M), pour enlever la fraction inorganique soluble dans l'acide.
- Ensuite, le précurseur a été lavé vigoureusement avec de l'eau distillée bouillante. L'opération de lavage a été répétée plusieurs fois jusqu'à obtention d'un pH constant de l'eau de lavage.
- Le solide obtenu a été séché dans une étuve à 105°C durant 24 h.

- Enfin, le solide sec a été broyé mécaniquement et tamisé sur un tamiseur de marque (Analytensieb Retsch 5657, Haan, Allemagne) jusqu'à l'obtention d'un diamètre de particule solide inférieur à 0.125 mm.

Le tableau (IV.4) regroupe l'ensemble des conditions opératoires utilisées pour la préparation de l'adsorbant par activation chimique avec H₂SO₄.

Tableau IV.4 : Conditions de préparation de l'adsorbant SBA par activation avec H₂SO₄

Adsorbant (nomenclature)	Rapport H ₂ SO ₄ /Boue	Concentration de la solution	Température de carbonisation	Temps de séjour	Vitesse de chauffe
SBA	1 :1	3 mol/l	650 °C	60 min	10 °C

b- Activation de la boue par la soude NaOH

Les étapes suivies pour la préparation de l'adsorbant par activation chimique à l'aide de la soude NaOH « SBN » sont pratiquement les mêmes que celles pour le cas par l'acide sulfurique. Le tableau (IV.5) regroupe l'ensemble des conditions opératoires utilisées pour la préparation de l'adsorbant par activation chimique avec NaOH.

Tableau IV.5 : Conditions de préparation de l'adsorbant SBN par activation avec NaOH

Adsorbant (nomenclature)	Rapport NaOH/Boue	Concentration de la solution	Température d'activation	Temps de séjour	Vitesse de chauffe
SBN	1 :1	10 % (m/m _t)	650 °C	60 min	10 °C

IV.3.3 Description des essais en batch d'adsorption

L'étude de l'élimination de deux composés organiques (le phénol C₆H₅OH et le 2-Chlorophénol C₆H₅ClO) sur le support adsorbant « SBA » activé chimiquement par l'acide sulfurique sous l'effet de certains paramètres a été réalisée en mode batch.

Les tests d'adsorption ont été réalisés dans des bouteilles sombres pour éviter une éventuelle photodégradation du phénol et du 2-Chlorophénol (2-CP). Le volume total du mélange réactionnel a été pris égal à 20 ml. Les bouteilles hermétiquement fermées ont été posées sur un banc d'agitation magnétique multipostes et les solutions ont été agitées à une vitesse égale à 300 tpm pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. La température est maintenue constante est égale à 20°C ± 2 à l'aide d'un bain thermostaté (Figure IV.5). Des

essais à blanc (solution sans adsorbant) ont été réalisés au début pour évaluer l'adsorption sur les parois des bouteilles ainsi que l'impact de la photodégradation.

L'effet du pH sur la capacité d'élimination du phénol et du 2-chlorophénol a été évalué par l'ajustement du pH initial des solutions entre 2 et 13 pour le phénol et entre 3 et 12 pour le 2-CP, par le biais des solutions de NaOH 0.1 M ou (1M) et HCl 0.1 M ou (1M).

La construction des isothermes d'adsorption est effectuée par la mise en contact des solutions de différentes concentrations (20 mg/l-200 mg/l) de phénol et 2-CP avec 40 mg de support adsorbant pour le 2-CP et 100 mg pour le phénol.

L'étude de la cinétique d'adsorption a été réalisée à 20°C par la même méthode décrite pour la construction des isothermes, mais des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps bien précis.

L'effet de la température sur la capacité d'adsorption du phénol est réalisé sous trois différentes températures (20, 30 et 55°C).

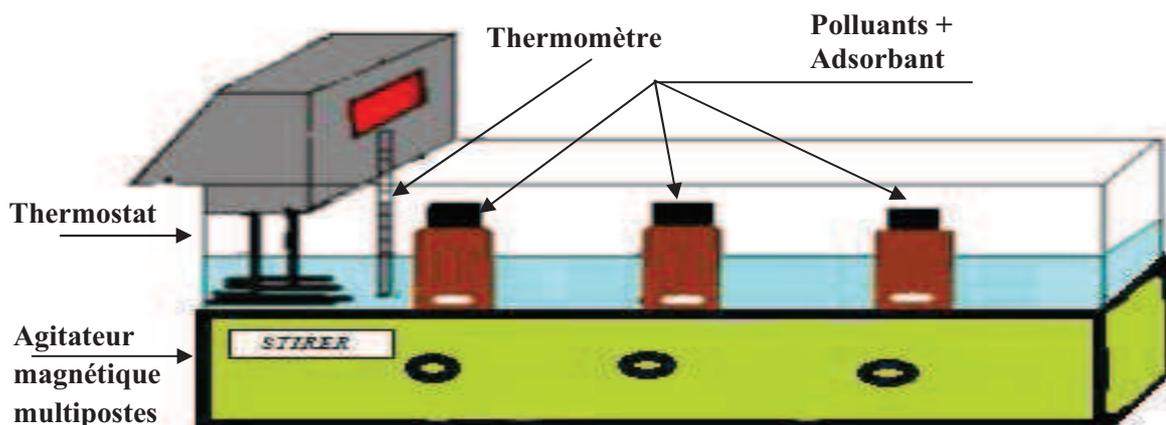


Figure IV.4 Dispositif expérimental, utilisé durant les essais d'adsorption en batch.

A la fin des tests d'adsorption la phase liquide a été séparée des particules solides de l'adsorbant par centrifugation à une vitesse de 40000 tour/min durant 15 min dans une centrifugeuse de marque (HEHICH modèle Rotofix32).

Les concentrations résiduelles du 2-CP et du phénol ont été déterminées par un spectrophotomètre UV-visible de marque Shimadzu, modèle UV-160. Sachant que des courbes d'étalonnage ont été préalablement établies à des longueurs d'onde spécifiques pour

chaque élément. La concentration résiduelle du 2-CP a été déterminée à deux longueurs d'ondes 274 nm et 293 nm et cela suivant la forme du 2-CP (moléculaire 274 nm) et (ionique 293 nm) Chuang et al (2008) [19]. Même chose pour le phénol, la forme moléculaire a été dosée à 270 nm tandis que la forme ionique (phénolate) est dosée à 286 nm. Les courbes d'étalonnages et les spectres d'adsorption du phénol et du 2-Chlorophénol sont insérés en annexe.

Références Bibliographiques

- [1] Krou, N. J. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. (Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France).
- [2] ASTM D3173-03. Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. Annual book of ASTM standards, Vol 05.05; 1973, approved April 10, 2003.
- [3] ASTM D3174-02. Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal. Annual book of ASTM standards, Vol 05.06; 1974, approved september 10, 2002.
- [4] ASTM D3175-02. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. Annual book of ASTM standards, Vol 05.05; 1973, approved september 10, 2002.
- [5] Philip LLEWELLYN., Jean ROUQUEROL., Laurent LUCIANI. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Techniques de l'Ingénieur ; Edition T.I (2012) ; p 1050.
- [6] Ayral, C. (2009). Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. (Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France).
- [7] Lopez-Ramon, M. V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., & Carrasco-Marin, F. (1999). On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon, 37(8), 1215-1221.
- [8] Ekpete, O. A., & Harcourt, P. (2011). Preparation and characterization of activated carbon derived from fluted pumpkin stem waste (*Telfairia occidentalis* Hook F). Res J Chem Sci, 1(3), 10-17.
- [9] László, K., Podkościelny, P., & Dąbrowski, A. (2006). Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. Applied surface science, 252(16), 5752-5762.
- [10] Podkościelny, P., & László, K. (2007). Heterogeneity of activated carbons in adsorption of aniline from aqueous solutions. Applied surface science, 253(21), 8762-8771.
- [11] Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon, 32(5), 759-769.
- [12] Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., & Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. Carbon, 48(4), 1252-1261.
- [13] Zawadzki, J. (1988). Chemistry and physics of carbon. Thrower PA, ed. Marcel Dekker New York, 21, 147.

- [14] Lecloux, A. J., Anderson, J. R., & Boudart, M. (1981). *Catalysis science and technology*. Springer-Verlag, Berlin, 2, 183-185.
- [15] BELLIR, K. (2013). *Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales : application dans l'imperméabilisation des C.E.T.* (Thèse de Doctorat, Université de Constantine 3, Algérie).
- [16] Lide, D. R. (Ed.). (2004). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press.
- [17] KAROUNE, S. (2008). *Effets des boues résiduaires sur le développement des semis du chêne liège (Quercus suber L.)*. (Mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie).
- [18] Gascó, G., Blanco, C.G., Guerrero, F., & Lázaro, A.M.M. (2005). The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 74, 413–420.
- [19] Chuang Y.H., Tzou Y.M., Wang M.K., Liu C.H., & Chiang P.N. (2008). Removal of 2-chlorophenol from aqueous solution by Mg/Al layered double hydroxide (LDH) and modified LDH, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 3813–3819

Chapitre V

Résultats et discussions

Chapitre V

Résultats et discussions

Ce chapitre présente tous les résultats obtenus à l'issue de la présente étude ainsi que leurs discussions. Il comporte deux parties (sections) où la première concerne essentiellement les résultats de caractérisation des adsorbants de boue obtenus par carbonisation et par activation chimique, tandis que la seconde est consacrée à la présentation et à l'interprétation des résultats issus des essais en batch de l'élimination des deux polluants organiques, le 2-Chlorophénol et le phénol, par adsorption sur le SBA, qui est un adsorbant à base de boue résiduaire préparé au cours de cette étude par activation chimique à l'acide sulfurique H_2SO_4 .

SECTION A: Résultats de la caractérisation des adsorbants

Afin de connaître les propriétés morphologiques et structurales ainsi que la composition chimique de la boue résiduaire et des adsorbants obtenus, diverses techniques ont été utilisées. Cette étude a vu l'application des méthodes de caractérisation suivantes:

- Analyse physico-chimique globale.
- Physisorption d'azote à 77 K (BET).
- Analyse chimique de surface.
- Spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF).

Ces techniques ont permis de mettre en évidence les modifications structurales qui sont la conséquence d'un changement de la composition durant les processus de carbonisation et d'activation chimique.

V.A.1 Caractérisation de la boue résiduaire sèche (boue brute)

V.A.1.1 Analyse physico-chimique globale de boue brute

La boue résiduaire utilisée dans cette étude provient de la station d'épuration de la ville de Constantine située à IBN ZIAD. Elle a été prélevée d'une façon aléatoire au niveau d'un lit de séchage et n'a subi aucun traitement de digestion ou de stabilisation à part une légère évaporation par simple séchage à l'air libre.

L'analyse physico-chimique globale de la boue résiduaire a permis de déterminer les taux d'humidité, de cendre, des matières volatiles et de carbone fixe. Les procédures expérimentales ont été déjà décrites auparavant dans le chapitre 'procédures expérimentales'. Le tableau ci-dessous (Tableau V.A.1) donne les résultats de l'analyse physico-chimique globale de la boue résiduaire utilisée.

Tableaux V.A.1 : Analyse physico-chimique globale de la boue résiduaire

Taux d'humidité (%)	Taux de cendres (%)	Taux de matières volatiles (%)	Taux de carbone fixe (%)
2.32	43.95	53.24	2.81

D'après le tableau V.A.1, Il peut être remarqué que cette boue résiduaire est constituée principalement de matières volatiles et de cendres, tandis que le taux de carbone fixe est très faible. Ce résultat est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature où en effet il a été montré que le taux de matières volatiles variait entre 25% et 65%, le taux de cendres entre 20% et 80% et le taux de carbone fixe entre 2% et 12% [1].

V.A.1.2 Analyse morphologique de la boue brute

L'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote à 77K de la boue résiduaire brute, donne la variation du volume STP d'azote adsorbé-désorbé (cm^3/g) en fonction de la pression relative (P/P_0). Elle est montrée sur la figure V.A.1 ci-dessous.

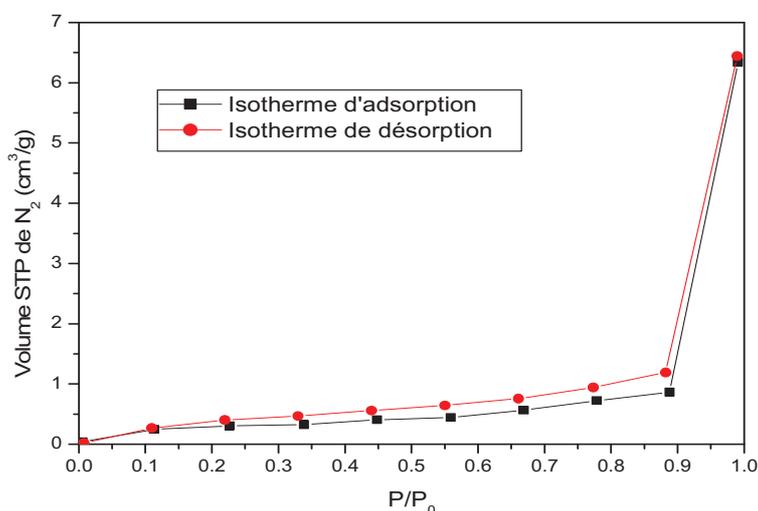


Figure V.A.1 Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 de la boue brute.

Il peut être remarqué d'après cette allure et selon la classification de l'IUPAC que la boue brute utilisée dans ce travail présente une isotherme de type II (voir Figure I.2) qui est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Ceci confirme dit que l'isotherme d'adsorption de type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire [2].

La surface spécifique obtenue est très faible, confirmant que la boue résiduaire est un matériau non poreux. Le résultat obtenu est relativement inférieur aux valeurs rapportées dans la littérature. A titre d'exemple, Dhaouadi et M'Henni (2008) [3], Monsalvo et al. (2011) [4]

et Rio et al. (2005) [5] ont obtenu une surface spécifique de la boue résiduaire déshydratée égale à 5.3, 3 et 2.9 m²/g, respectivement.

Le calcul de la surface spécifique à partir de la théorie de BET a donné une surface de 0.96 m²/g pour la boue résiduaire brute. Ci-dessous (Figure V.A.2) la représentation linéaire trouvée :

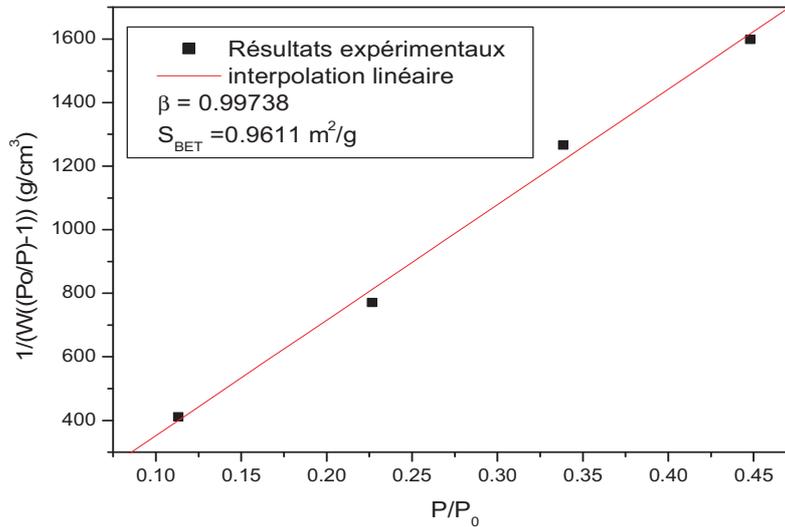


Figure V.A.2 Forme linéaire de l'isotherme de BET d'adsorption de N₂ sur la boue résiduaire brute pour la branche de $0.05 < P/P_0 < 0.3$

Le tableau V.A.2 montre que la boue résiduaire brute utilisée est caractérisée par un taux de cendres relativement élevé comparativement aux cas d'autres boues considérées dans la littérature. Ceci peut expliquer la différence entre les valeurs des surfaces spécifiques respectives. En effet le taux de cendres représente la fraction inorganique non-poreuse. Cependant les valeurs rapportées dans [3] et [5] ne sont pas en accord avec cette explication, insinuant que probablement d'autres paramètres peuvent être impliqués.

Tableau V.A.2 : Effet de taux de cendres sur la surface spécifique de la boue brute.

Boue résiduaire brute	Surface spécifique S_{BET} (m ² /g)	Taux de cendres (%)
Dhaouadi et M'Henni (2008) [3]	5.3	22%
Monsalvo et al (2011) [4]	<3	23%
Rio et al (2005) [5]	2.9	22%
Présent travail publié [6]	0.96	44%

Le diamètre des pores et la répartition poreuse de la boue brute ont été obtenus par l'application de la méthode de BJH (Barett, Jayne et Halenda) décrite dans le chapitre précédent et les principaux résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.A.3.

Tableau V.A.3 : Répartition poreuse de la boue brute.

Volume poreux cumulatif (cm ³ /g)	0.0315
Médiane du diamètre des pores (nm)	102
Pourcentage des mésopores (%)	32.28 %
Pourcentage des macropores (%)	67.72 %

Les valeurs montrées dans le tableau ci-dessus confirment que la boue brute est un matériau non-poreux et que les pores existant sont essentiellement des macropores.

V.A.1.2 Analyses chimiques de surface de la boue brute

a- pH en solution, pH_{PZC} et groupements fonctionnels de surface

Les analyses chimiques de surface de la boue brute ont permis de déterminer le pH en solution, le pH_{PZC} et de quantifier les groupements fonctionnels de surface par le titrage de Boehm. Les résultats de ces analyses sont regroupés sur le tableau V.A.4 ci-dessous :

Tableau V.A.4 : Résultats des analyses chimiques de surface de la boue brute.

Paramètre	Valeur
pH en solution	8.14
pH _{PZC}	7.32
Groupements basiques (mmol/g)	4.25
Groupement acides (mmol/g)	1.35
Groupements carboxyliques (mmol/g)	0.61
Groupements phénoliques (mmol/g)	0.05
Groupements lactoniques (mmol/g)	0.69

D'après les résultats du tableau V.A.4, il peut être remarqué que la boue brute utilisée est de caractère basique. Ce résultat du pH en solution est confirmé par les résultats du titrage de Boehm où il peut être observé que le nombre de groupements basiques à la surface de la boue brute (4.25 mmol/g) est largement supérieur à celui de groupements acides (1.35 mmol/g). Pour les groupements acides il est remarqué que les groupements lactoniques et carboxyliques constituent la plus grande partie par rapport aux groupements phénoliques dont la présence est assez faible. La valeur de 7.32 du pH_{PZC} de la boue montre qu'elle est chargée positivement en milieu acide et négativement en milieu basique.

b- Caractérisation de la boue brute par spectroscopie infra-rouge IRTF

La spectroscopie infrarouge, appliquée aux matériaux solides, permet de différencier entre les molécules d'eau d'hydratation et les hydroxyles de constitution. L'énergie transmise

est reportée en fonction du nombre d'onde du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Le spectre obtenu, représenté sur la figure V.A.3 est enregistré dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

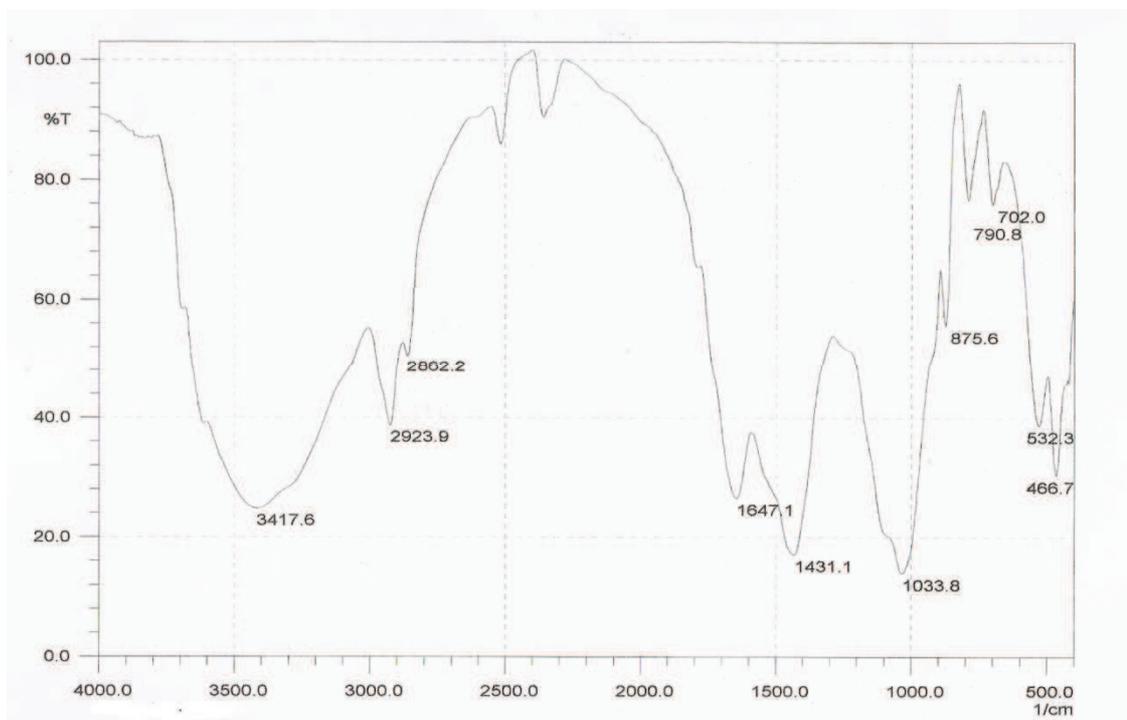


Figure V.A.3 Spectre IR de la boue brute

L'examen du spectre IR de la boue fait apparaître des bandes d'absorption qui sont présentées comme suit :

Le spectre de la boue brute présente une large bande dans la région de $3700 - 3200\text{ cm}^{-1}$ qui est assignée à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles OH libres ou associés (de carboxyle, phénols ou alcools). Les pics à 3417 , 1431 , 1034 et 790 cm^{-1} montrent la structure du carbone de la surface de la boue. Cette structure se compose d'hydrocarbures linéaires et des groupements fonctionnels de surface tels que les hydroxyles et les cycles aromatiques. Les bandes à 2924 et 2862 cm^{-1} caractérisent généralement les vibrations d'élongation C-H aliphatiques. Le pic à 1647 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation des liaisons N-H des amides. La bande intense à 1034 cm^{-1} peut être attribuée soit à la vibration d'élongation de la liaison simple carbone-oxygène C-O, soit aux vibrations de valence des liaisons Si-O-C et Si-O-Si. Le pic à 1431 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation de la liaison C-H des groupements CH_2 et CH_3 . Le pic à 790 cm^{-1} est attribué aux liaisons C-H des

cycles aromatiques. Les bandes situées à 532 et 467 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al_{VI}, Si-O-Mg_{VI}, où les métaux (Al et Mg) sont ceux situés en position tétraédrique.

Le tableau ci-dessous (Tableau V.A.5) regroupe les principales bandes décelées sur le spectre IR de la boue brute.

Tableau V.A.5 : Principales bandes d'absorption IR de la boue brute

Onde (cm^{-1})	groupements probables	Référence
3417	Elongation OH	Chen et al. (2014) [7] Droussi et al. (2009) [8] Iqbal et al. (2009) [9]
2924	Elongation C–H	Demirbas (2004) [8]
2862	Elongation C–H	Demirbas (2004) [8] Pan et al. (2009) [10]
1647	Elongation N–H (amides)	Lu et al. (2013) [11]
1431	Elongation C–H de CH ₂ et CH ₃	Droussi et al. (2009) [8] Zhang et al. (2011) [12]
1034	Elongation C-O	Chia et al. (2012) [13] Droussi et al. (2009) [8] Zhang et al. (2011) [12]
	Déformation Si-O-C et/ou Si-O-Si	Duggan et Allen (1997) [13]
790	-CH du cycle aromatique	Zhang et al. (2011) [12]
532	Déformation Si-O-Al _{VI}	Bellir (2013) [14]
467	Déformation Si-O-Mg _{VI}	Bellir (2013) [14]

V.A.2 Caractérisation des adsorbants préparés par carbonisation

V.A.2.1 Analyse physico-chimique globale

a- Le degré d'activation « burn-off »

Le degré d'activation (burn-off) mesure la perte en masse après carbonisation de l'échantillon en milieu inerte. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. Les résultats obtenus pour l'ensemble des adsorbants préparés par carbonisation sont regroupés sur le tableau ci-dessous (Tableau V.A.6).

D'après le tableau V.A.6, on observe que la perte en masse des adsorbants obtenus par carbonisation augmente avec l'augmentation de la température et de la durée de carbonisation. A titre d'exemple, il est remarqué que pour une durée de carbonisation égale à 30 min et une

augmentation de la température de carbonisation de 450°C à 850°C, la perte en masse augmente de 34.19% à 48.44%.

Tableau V.A.6 : Le degré d'activation des adsorbants préparés par carbonisation

Adsorbant	Température de carbonisation (°C)	Durée de la carbonisation (min)	burn-off (%)
S-4530	450	30	34.19
S-4560	450	60	36.58
S-4512	450	120	38.04
S-6530	650	30	42.08
S-6560	650	60	43.42
S-6512	650	120	45.39
S-8530	850	30	48.44
S-8560	850	60	50.69
S-8512	850	120	52.03

L'effet de la température de carbonisation de la boue résiduaire sur la perte en masse a été étudié aussi par Chen et al. (2014) [15]. Ces auteurs ont travaillé avec cinq températures de carbonisation (500, 600, 700, 800 et 900°C) et un seul temps de séjour (30 min). Par ailleurs ils ont trouvé que la perte en masse a augmenté de 36.90 à 46.69% avec l'augmentation de la température de carbonisation de 500 à 900°C. Ceci confirme les résultats du présent travail. Des résultats similaires ont été obtenus par Mendez et al. (2013) [16] et Yuan et al. (2013) [17].

La perte en masse est essentiellement due à la perte des matières volatiles par chauffage sous un milieu inerte. L'augmentation de la perte en masse avec la température de carbonisation indique une diminution du rendement des produits. Ceci est dû au fait que le dégazage augmente avec la température.

La figure V.A.4 montre que pour un temps de carbonisation fixe la perte en masse est proportionnellement linéaire avec la température.

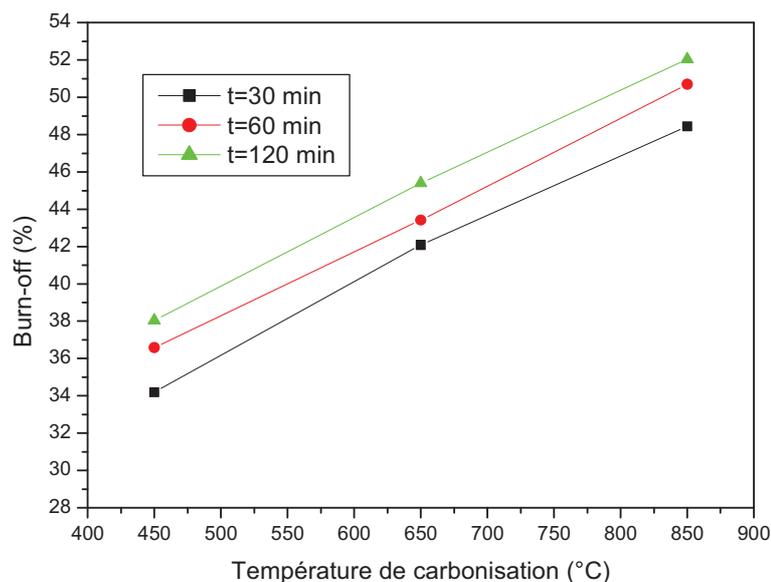


Figure V.A.4 Effet du temps et de la température de carbonisation sur le burn-off

b- La composition globale (humidité, cendres, matières volatiles et carbone fixe)

La mesure de la composition globale des adsorbants obtenus par carbonisation est une mesure très importante qui permet de déterminer la composition de chaque adsorbant en cendres, en matières volatiles et en carbone fixe. Le tableau V.A.7 regroupe l'ensemble des résultats obtenus et où il est constaté que le taux d'humidité pour l'ensemble des adsorbants est inférieur à 2%, ce qui est conforme avec la norme relative au taux d'humidité pour le charbon actif, confirmant la nature non-hygroscopique des adsorbants.

Tableau V.A.7 : La composition chimique globale des adsorbants préparés par carbonisation

Adsorbant	Taux d'humidité H (%)	Matières Volatiles MV(%)	Taux de Cendres Cdr (%)	Carbone Fixe CF (%)
Boue brute	2.321	43.948	53.242	2.810
S-4530	1.575	31.621	65.096	3.282
S-4560	1.592	28.999	67.239	3.762
S-4512	1.107	27.043	68.974	3.982
S-6530	1.322	24.374	70.493	5.133
S-6560	1.701	23.823	70.448	5.502
S-6512	1.774	22.142	71.619	6.238
S-8530	1.786	14.273	79.650	6.077
S-8560	1.601	12.500	80.380	7.120
S-8512	1.658	9.204	85.082	5.713

Tous les résultats concernant l'effet de la température et le temps de carbonisation sur les taux de cendres, de matières volatiles et de carbone fixe sont montrés sur les figures V.A.5, V.A.6, V.A.7, V.A.8, V.A.9 et V.A.10 suivantes.

Concernant le taux de matières volatiles, il a été observé qu'à température de carbonisation constante, il est inversement proportionnel au temps de carbonisation. D'autre part pour un temps de carbonisation fixe, le taux de MV(%) est inversement proportionnel à la température de carbonisation. Cependant l'effet de la température de carbonisation sur le taux de MV% est plus important que celui du temps de carbonisation.

Contrairement au taux des matières volatiles, le taux de cendres Cdr(%) est proportionnel à la température et au temps de carbonisation. Pour le taux de carbone fixe CF%, il varie proportionnellement avec la température et le temps de carbonisation, excepté à $T=850^{\circ}\text{C}$.

Le taux de cendres évolue de 65 % à 80 % avec l'évolution de la température de carbonisation de 450°C à 850°C et ce pour une durée de carbonisation égale à 30 min. Des résultats du même ordre ont été obtenus par d'autres travaux de la littérature [15,18].

Le taux de cendres représente la fraction inorganique non-poreuse de l'adsorbant. D'après la littérature, un taux de cendres faible est un bon indicateur sur la qualité de l'adsorbant [19]. Dans le présent cas il est toujours supérieur à 60%, principalement à cause de la teneur élevée en cendres de la boue brute utilisée. Ceci constitue un facteur limitatif au développement d'adsorbants à base de boue de bonne qualité. D'après la figure V.A.7, il est observé que le taux de cendres augmente avec l'augmentation de la température et le temps de carbonisation.

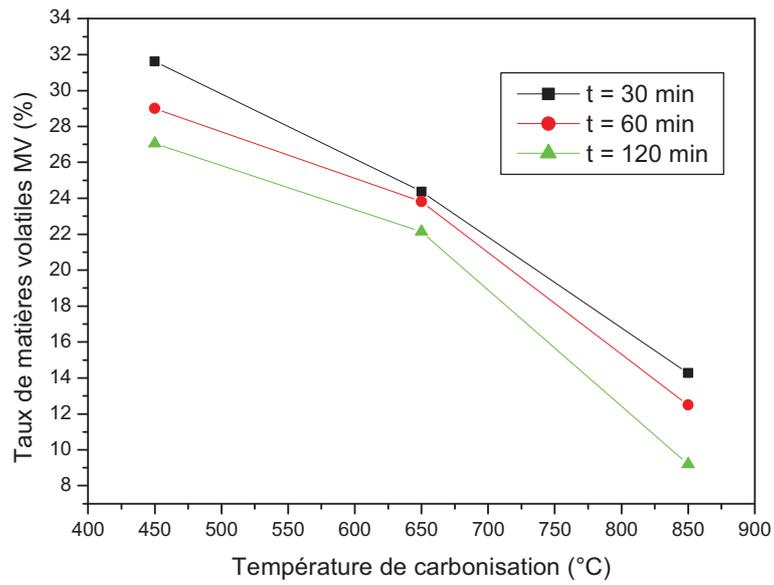


Figure V.A.5 Effet de la température de carbonisation sur le taux de matières volatiles

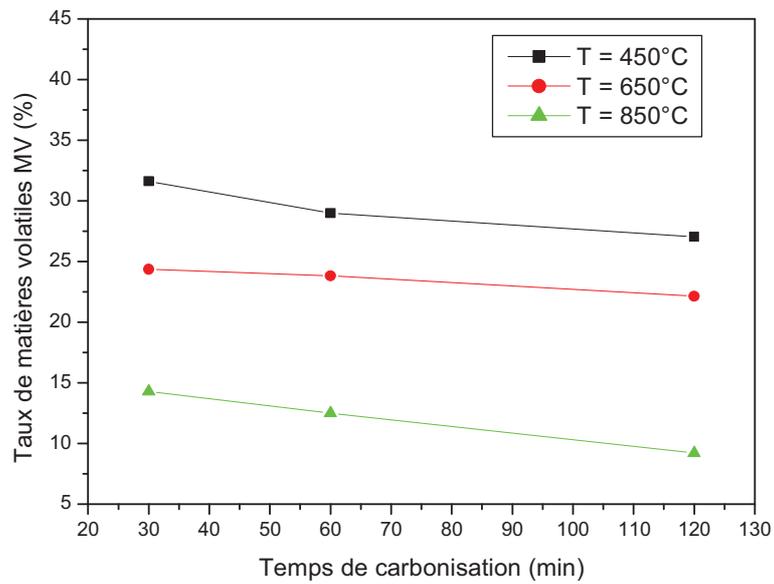


Figure V.A.6 Effet de la durée de carbonisation sur le taux de matières volatiles

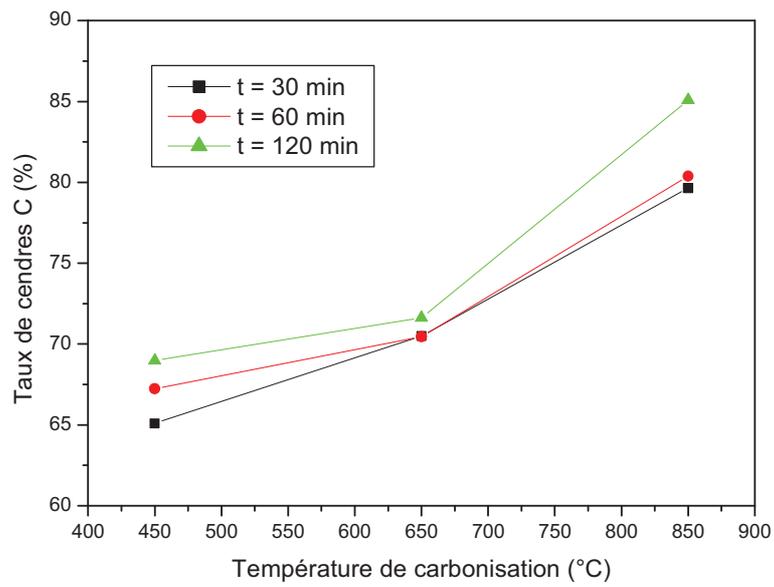


Figure V.A.7 Effet de la température de carbonisation sur le taux de cendres

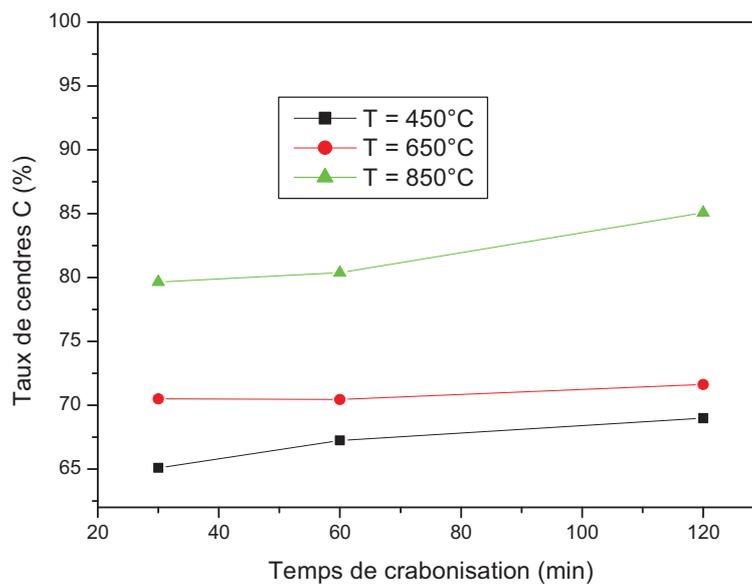


Figure V.A.8 Effet de la durée de carbonisation sur le taux de cendres

Le taux de carbone fixe CF représente la fraction la plus importante pour un adsorbant car elle comprend la partie organique poreuse. Contrairement au taux de cendres, un taux de CF élevé est un indicateur de la bonne qualité d'un adsorbant. D'après le tableau V.A.7, il peut être constaté que le taux de CF des adsorbants utilisés est faible, ne dépassant pas ou légèrement au dessus de 7% dans tous les cas. Cependant il faut noter que d'après la littérature un faible taux de CF est une caractéristique générale pour tous les adsorbants à base de boue obtenus par carbonisation [16, 17, 18].

Le taux de CF prend une valeur maximale de 7.12% à $T=850^{\circ}\text{C}$ et $t = 60$ min. Selon les deux figures V.A.9 et V.A.10, une amélioration du taux de CF avec la température et le temps de carbonisation peut être clairement constatée. Cependant mis à part à $T = 850^{\circ}\text{C}$, une dégradation du taux de CF avec l'augmentation du temps de chauffage de 60 min à 120 min, a lieu.

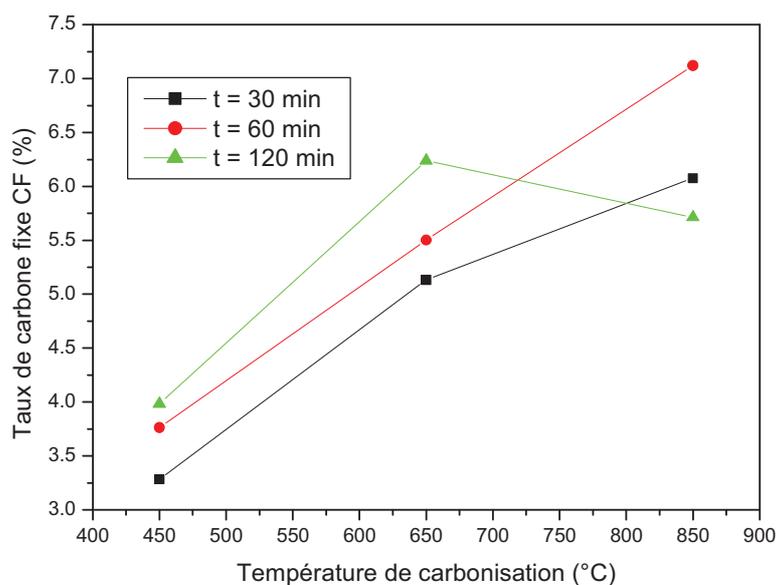


Figure V.A.9 Effet de la température de carbonisation sur le taux de carbone fixe

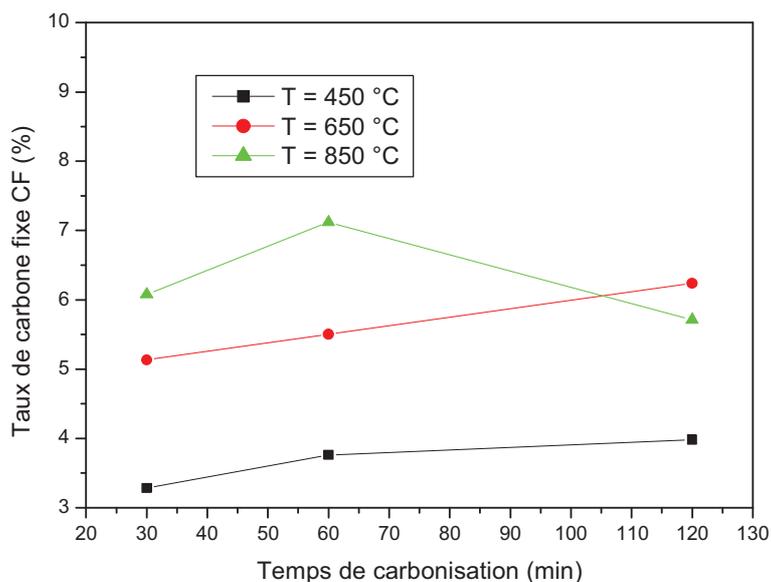


Figure V.A.10 Effet de la durée de carbonisation sur le taux de carbone fixe

V.A.2.2 Analyse morphologique des adsorbants carbonisés

Une analyse morphologique sur trois adsorbants préparés par carbonisation (S-4530, S-4560 et S-4512) a été effectuée. Ces trois adsorbants ont été préparés à une température de carbonisation 450°C (la plus petite parmi les trois considérées) et à différents temps de carbonisation (30, 60 et 120 min). Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77K des trois adsorbants, donnent la variation du volume STP d'azote adsorbé-désorbé (cm^3/g) en fonction de la pression relative (P/P_0) et les résultats sont montrés sur les figures V.A.11, V.A.12 et V.A.13 ci-dessous.

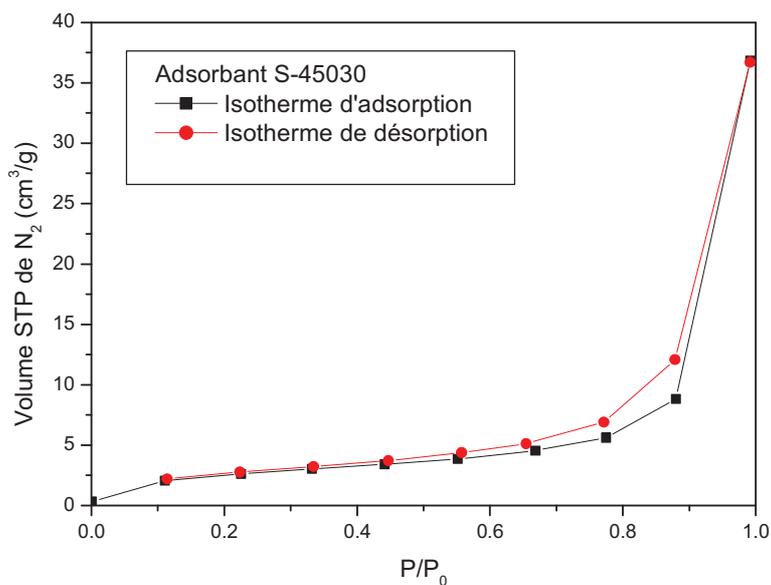


Figure V.A.11 Isotherme d'adsorption- désorption de N₂ de l'adsorbant S-4530

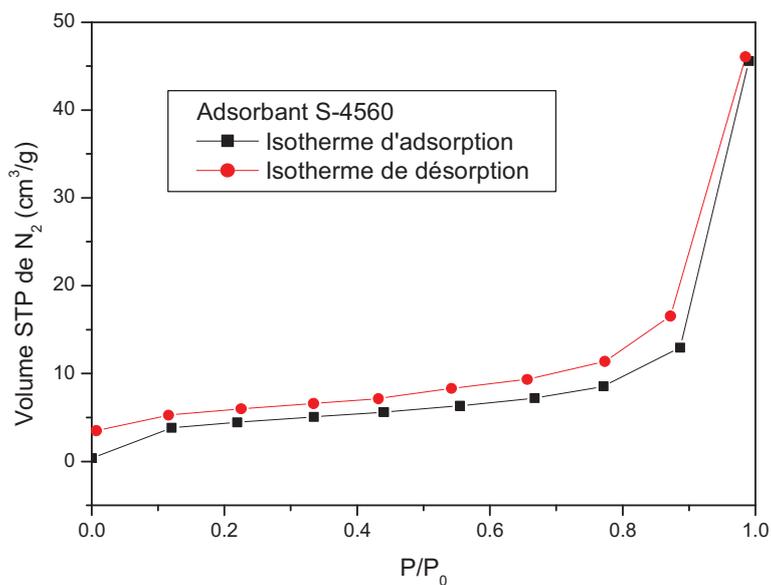


Figure V.A.12 Isotherme d'adsorption- désorption de N₂ de l'adsorbant S-4560

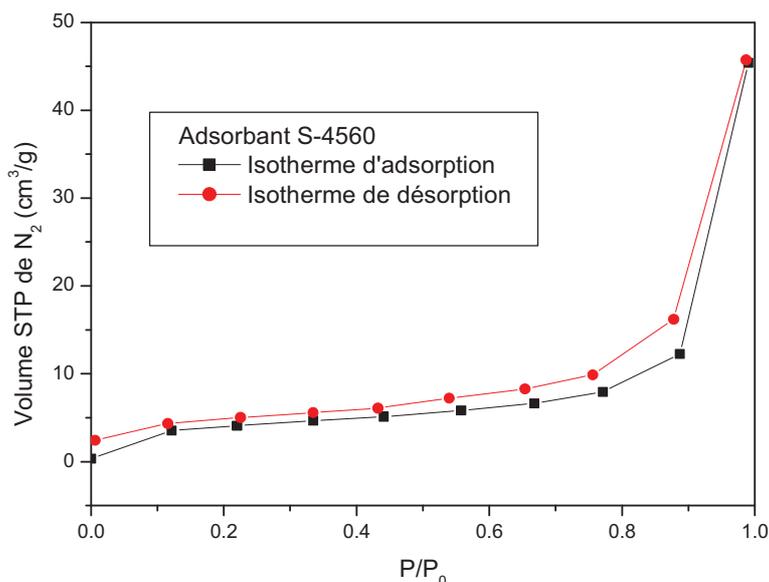


Figure V.A.13 Isotherme d'adsorption- désorption de N₂ de l'adsorbant S-4512

Il peut être remarqué d'après les allures des courbes des figures V.A.11, 12 et 13), et selon la classification de l'IUPAC (voir chapitre I) que les adsorbants fabriqués dans ce travail présentent des isothermes de type II qui est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Les trois isothermes obtenues montrent que les adsorbants obtenus sont macroporeux à la surface où la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Il est observé que la quantité de N₂ adsorbée est plus importante que la quantité adsorbée dans le cas de la boue brute. Ceci indique un développement probable de la surface spécifique durant le processus de carbonisation. Lorsque le rapport P/P₀ est proche de l'unité, une augmentation plus rapide de l'adsorption peut être observée, due au phénomène de condensation capillaire dans les méso et les macropores.

Le calcul de la surface spécifique à partir de la théorie de BET a donné des surfaces de 8.48, 13.67 et 12.39 m²/g pour le S-4530, S-4560 et S-4512 respectivement. Ci-dessous les représentations linéaires trouvées :

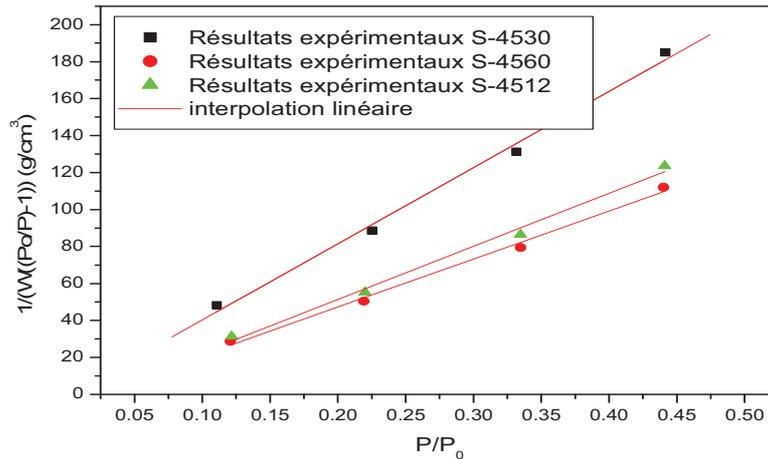


Figure V.A.14 Forme linéaire de l'isotherme de BET d'adsorption de N_2 sur les adsorbants S-4530, S-4560 et S-4512 pour la branche de $0.05 < P/P_0 < 0.45$

La surface spécifique de la boue brute est de $0.96 \text{ m}^2/\text{g}$ et d'une manière générale, une nette amélioration dans la surface spécifique des adsorbants carbonisés est constatée, d'où l'intérêt de ce processus de carbonisation. La figure V.A.15 montre le développement de la surface spécifique des adsorbants préparés par carbonisation à 450°C , avec le temps de la carbonisation. La surface spécifique varie de $0.96 \text{ m}^2/\text{g}$ (boue brute) à $12.96 \text{ m}^2/\text{g}$ durant un temps de carbonisation de 120 min. La valeur maximale pour la surface spécifique est $13.67 \text{ m}^2/\text{g}$ obtenue pour un temps de carbonisation égal à 60 min.

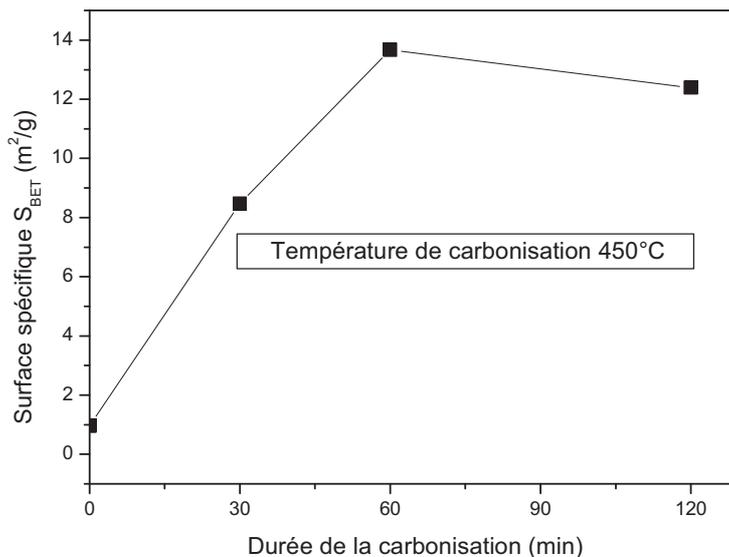


Figure V.A.15 Evolution de la surface spécifique avec la durée de carbonisation.

Les principaux résultats concernant la distribution des tailles des pores obtenus par l'application de la méthode BJH ont été regroupés sur le tableau V.A.8 suivant:

Tableau V.A.8 : Répartition poreuse des adsorbants préparés par carbonisation (T=450°C).

Echantillon	Volume poreux cumulatif (cm ³ /g)	Médiane du diamètre des pores (nm)	Pourcentage des mésopores (%)	Pourcentage des macropores (%)
Boue brute	0.0315	102	32.28 %	67.72 %
SB-4530	0.1469	138	22.58 %	77.42 %
SB-4560	0.2092	82	32.23 %	67.77 %
SB-4512	0.2147	89	32.73 %	67.27 %

Ces résultats permettent de mieux comprendre l'effet de la carbonisation sur la structure poreuse des trois adsorbants préparés à 450 °C où un développement du volume poreux avec le temps de carbonisation peut être constaté ainsi qu'une structure majoritairement macroporeuse.

V.A.2.3 Analyses chimiques de surface des adsorbants carbonisés

a- pH en solution et pH_{PZC}

Les analyses chimiques de surface des adsorbants préparés par carbonisation ont permis de déterminer le pH en solution et le pH_{PZC}. Les résultats du pH en solution et du pH_{PZC} pour l'ensemble de ces adsorbants regroupés sur le tableau V.A.9 montrent que l'ensemble des adsorbants sont à caractère basique, et que cette basicité évolue avec la température et le temps de carbonisation.

Tableau V.A.9 : pH en solution et pH_{PZC} des adsorbants préparés par carbonisation

Adsorbant	Température (°C)	Durée (min)	pH en solution	pH _{PZC}
S-4530	450	30	8.09	7.62
S-4560	450	60	8.18	7.51
S-4512	450	120	8.25	7.49
S-6530	650	30	9.14	8.37
S-6560	650	60	9.59	8.69
S-6512	650	120	9.92	8.75
S-8530	850	30	11.66	10.98
S-8560	850	60	11.93	11.23
S-8512	850	120	12.15	11.63

La figure V.A.16 montre bien qu'à température constante le temps de carbonisation n'a pas un grand effet sur le pH en solution, contrairement à la température où la solution devient de plus en plus basique.

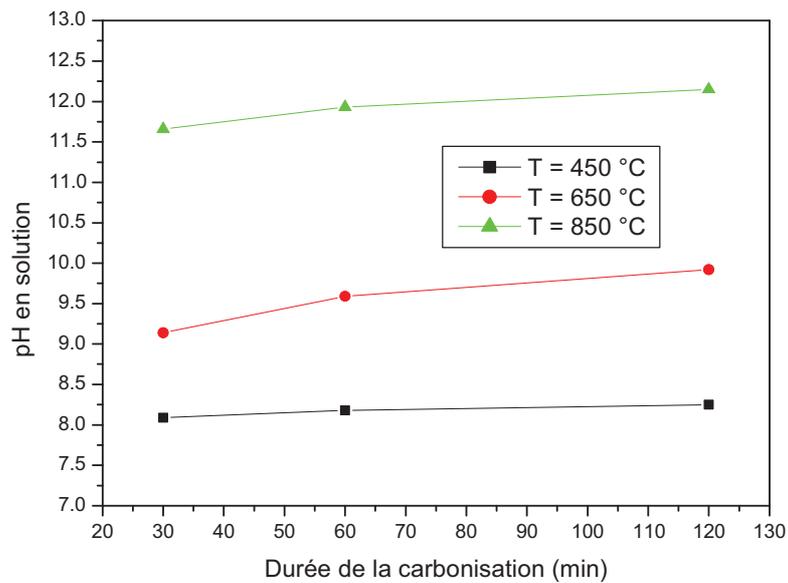


Figure V.A.16 Effet de la durée de carbonisation sur le pH en solution des adsorbants.

Certains auteurs ont attribué [20] l'augmentation de la basicité des adsorbants à base de boue avec la température de carbonisation à l'élimination des groupements oxygénés acides contenus dans la fraction organique de la boue. D'autres auteurs [15,16] ont attribué ce phénomène à l'augmentation du taux de cendres qui contiennent des substances minérales et des oxydes de métaux de nature alcaline.

b- Groupements fonctionnels de surface

Afin de compléter les analyses chimiques de surfaces des adsorbants préparés par carbonisation, des mesures ont été effectuées selon la méthode de Boehm pour déterminer les quantités de groupements basiques et acides de surface, et plus précisément pour ces derniers la proportion de groupements phénoliques, lactoniques et carboxyliques.

Les quantités des groupements fonctionnels ainsi que les valeurs du pH_{PZC} sont reportées dans le Tableau V.A.10 suivants :

Tableau V.A.10 : Groupements de surface des adsorbants préparés par carbonisation

Adsorbant	Groupements fonctionnels de surface (mmol/g)					pH _{PZC}
	Acides				Basiques	
	Carboxyles	Phénols	Lactones	Total	Total	
Boue brute	0.61	0.05	0.69	1.35	4.25	7.31
S-4530	0.5	0.4	0	0.9	4.5	7.62
S-4560	0.6	0.25	0.35	1.2	4.45	7.51
S-4512	0.62	0.68	0	1.3	4.5	7.49
S-6530	0.71	0	0.29	1	4.6	8.37
S-6560	0.71	0.19	0	0.9	4.75	8.69
S-6512	0.64	0	0.16	0.8	4.75	8.75
S-8530	n.d	n.d	n.d	0.2	4.95	10.98
S-8560	n.d	n.d	n.d	0.4	4.95	11.23
S-8512	n.d	n.d	n.d	0.2	4.98	11.63

D'après les résultats du tableau ci-dessus, il est noté une forte présence des groupements basiques à la surface de tous les adsorbants. Cette présence est légèrement influencée par l'augmentation de la température de carbonisation, contrairement au cas de la présence des groupements acides qui sont plus sensibles, diminuant significativement avec l'augmentation de la température de carbonisation, d'où la grande difficulté à les quantifier.

D'autre part les résultats obtenus ne sont pas en accord avec les conclusions tirées de la littérature et présentées dans le chapitre 'Généralités sur les adsorbants' et où il est affirmé que ce sont les groupements carboxyliques qui se décomposent aux plus basses températures (entre 200 et 300°C) suivi des groupements lactoniques (au voisinage de 400°C) et finalement la décomposition des groupements phénoliques (entre 673°C et 773°C), contrairement aux résultats de cette étude montrés dans le tableau V.A.10 et qui montrent que la quantité des groupements carboxyliques reste stable jusqu'à la température de 650°C, excluant toute décomposition à basse température. Toujours selon les résultats du tableau V.A.10, il est remarqué que le changement des groupements phénoliques et la lactoniques en fonction de la température est aléatoire d'où la difficulté d'avancer une quelconque explication évidente.

D'après ces résultats il peut aussi être constaté que l'augmentation de la basicité de la surface des adsorbants en fonction de la température de carbonisation est due essentiellement à la diminution de la quantité des groupements acides et ce en plus du fait que la relation proposée entre les valeurs de pH_{PZC} et les proportions en fonctions acides et basiques, est raisonnablement respectée.

V.A.3 Caractérisation des adsorbants préparés par activation chimique

Deux adsorbants à base de boue ont été préparés par activation chimique utilisant l'acide sulfurique H_2SO_4 (SBA) et la soude NaOH (SBN), respectivement.

V.A.3.1 Analyse physico-chimique globale des adsorbants activés chimiquement

L'effet de l'activation chimique sur la composition globale des deux adsorbants SBA et SBN a été examiné et les résultats obtenus sont montrés sur le tableau V.A.11 suivant:

Tableau V.A.11 : La composition chimique globale des adsorbants préparés par carbonisation

Adsorbant	Degré d'activation (%)	Taux d'humidité H (%)	Matières Volatiles MV(%)	Taux de Cendres Cdr (%)	Carbone Fixe CF (%)
SBA Activé par H_2SO_4	58.33	2.01	27.84	61.84	10.32
SBN Activé par NaOH	21.56	2.88	20.60	74.25	5.15

D'après ces résultats il est observé que le degré d'activation de l'adsorbant SBA est supérieur à celui de l'adsorbant SBN. Concernant la composition le SBA est plus riche en matières volatiles et en carbone fixe que le SBN qui lui par contre contient plus de cendres. Ces résultats en plus des valeurs obtenues concernant le degré d'activation, permettent de conclure que le SBA peut être un adsorbant meilleur que le SBN.

V.A.3.2 Analyse morphologique des adsorbants activés chimiquement

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77K du SBA et SBN, donnent la variation du volume STP d'azote adsorbé-désorbé (cm^3/g) en fonction de la pression relative (P/P_0) et sont montrés sur les figures V.A.17 et V.A.18 suivantes:

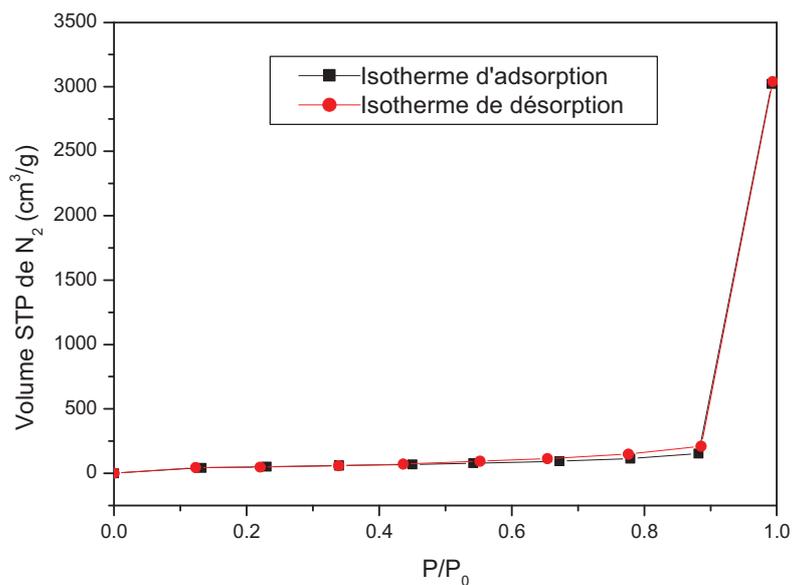


Figure V.A.17 Isotherme d'adsorption- désorption de N₂ du SBA (H₂SO₄)

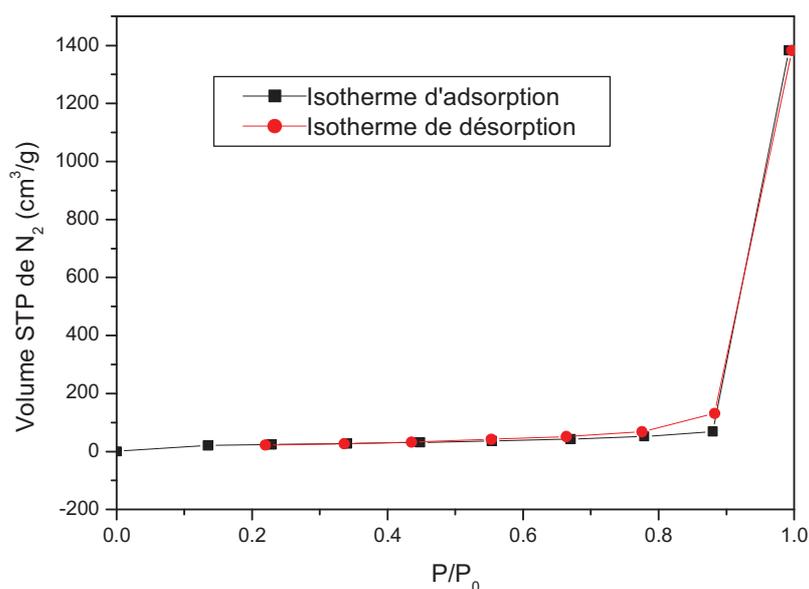


Figure V.A.18 Isotherme d'adsorption- désorption de N₂ du SBN (NaOH)

Le calcul de la surface spécifique à partir de la théorie de BET a donné des valeurs de 75.52 et 166.20 m²/g pour le SBN et le SBA respectivement, indiquant une grande amélioration de la porosité après activation chimique qui a été plus efficace avec l'acide sulfurique que la soude.

Les valeurs des surfaces spécifiques obtenues sont bien inférieures à celles des charbons actifs ($500\text{--}2000\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), cela peut être dû essentiellement au taux de cendres très élevé des adsorbants obtenus qui est plus de 60%, comparé à celui des charbons actifs qui ne dépasse pas les 5% [20]. La performance du processus d'activation peut aussi expliquer cette différence.

Pour mieux comprendre l'effet de l'activation chimique sur la structure poreuse des deux adsorbants, la distribution des tailles des pores obtenus par l'application de la méthode BJH a été déterminée et les résultats sont présentés sur le tableau V.A.12.

Tableau V.A.12 : Répartition poreuse des adsorbants activés chimiquement SBA et SBN

Echantillon	Volume poreux cumulé (cm^3/g)	Médiane du diamètre des pores (nm)	Pourcentage des mésopores (%)	Pourcentage des macropores (%)
Boue brute	0.0315	102	32.28	67.72
SBA	0.443	62	29.00	71.00
SBN	0.242	267	21.30	87.70

D'après les résultats du tableau ci-dessus (Tableau V.A.12), il est remarqué que le volume poreux du SBA ($0.443\text{ cm}^3/\text{g}$) est plus important que celui du SBN ($0.242\text{ cm}^3/\text{g}$). Dans le cas du SBA l'activation à l'acide sulfurique a conduit au développement de nouvelles macropores avec un diamètre moyen de 62 nm, valeur très proche du domaine des mésopores. Pour le SBN l'activation à la soude a conduit à un support macroporeux où les pores sont nettement plus larges.

V.A.3.3 Analyses chimiques de surface des adsorbants activés chimiquement

a- pH en solution, pH_{PZC} et groupements fonctionnels de surface

Les analyses chimiques de surface des adsorbants activés chimiquement ont permis de déterminer le pH en solution, le pH_{PZC} et de quantifier les groupements fonctionnels de surface par le titrage de Boehm. Les résultats de ces analyses sont regroupés sur le tableau suivant (Tableau V.A.13) :

Les résultats du tableau V.A.13 montrent que l'activation chimique avec l'acide sulfurique a conduit à un changement radical de la nature des groupements fonctionnels de surface. En réalité la surface du SBA est riche en groupements acides (2.875 mmol/g) dont 80% sont des groupements phénoliques. Pour le SBN la surface est plutôt riche en groupements basiques.

Tableau V.A.13 : Analyses chimiques de surface des adsorbants activés chimiquement.

Paramètre	SBA Activation avec H ₂ SO ₄	SBN Activation avec NaOH
pH en solution	5.54	10.85
pH _{PZC}	4.66	9.50
Groupements basiques (mmol/g)	0.204	4.95
Groupements acides (mmol/g)	2.875	0.25
Groupements carboxyliques (mmol/g)	0.38	-
Groupements phénoliques (mmol/g)	2.257	-
Groupements lactoniques (mmol/g)	0.22	-

Le pH_{PZC} du SBA est 4.66 signifiant qu'elle est chargée positivement si pH<4.66 et négativement si pH>4.66. Le pH_{PZC} du SBN est 9.50, de la même façon on peut dire qu'elle est chargée positivement si pH<9.50 et est négativement si pH>9.50.

b- Caractérisation des adsorbants activés chimiquement par IRTF

Les spectres obtenus, représentés sur les figures V.A.19 et V.A.20, ont été enregistrés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde compris entre 400 et 4000 cm⁻¹.

L'examen des spectres IR des deux adsorbants fait apparaître des bandes d'absorption qui sont discutés comme suit:

Le spectre IR de l'adsorbant acide SBA présente des pics moins intenses que ceux de la boue brute. En réalité les pics à 2924 et 2854 cm⁻¹ sont nettement moins intenses, dû à la décomposition des chaines d'hydrocarbures aliphatiques durant le processus d'activation à température élevée. Un nouveau pic est détecté à 1516 cm⁻¹ et est assigné à la vibration d'élongation C=C. D'autre part le déplacement du pic détecté à 1034 cm⁻¹ (pour la boue brute) à 1103 cm⁻¹ (pour le SBA) est attribué aux vibrations d'élongation Si-O, d'où l'effet du processus d'activation à l'acide sulfurique sur la structure même de la fraction inorganique de la boue.

Le spectre IR de l'adsorbant basique SBN présente des pics plus intenses que ceux de la boue brute. Le pic le plus intense est enregistré à 1029 cm⁻¹ et vu le taux de cendres élevée de notre adsorbants, peut être attribué aux vibrations de déformation Si-O-C et/ou Si-O-Si. D'autre part le spectre IR du SBN ne présente aucun pic à 2924 et 2854 cm⁻¹, dû à la décomposition (totale) des chaines d'hydrocarbures aliphatiques durant le processus d'activation à température élevée.

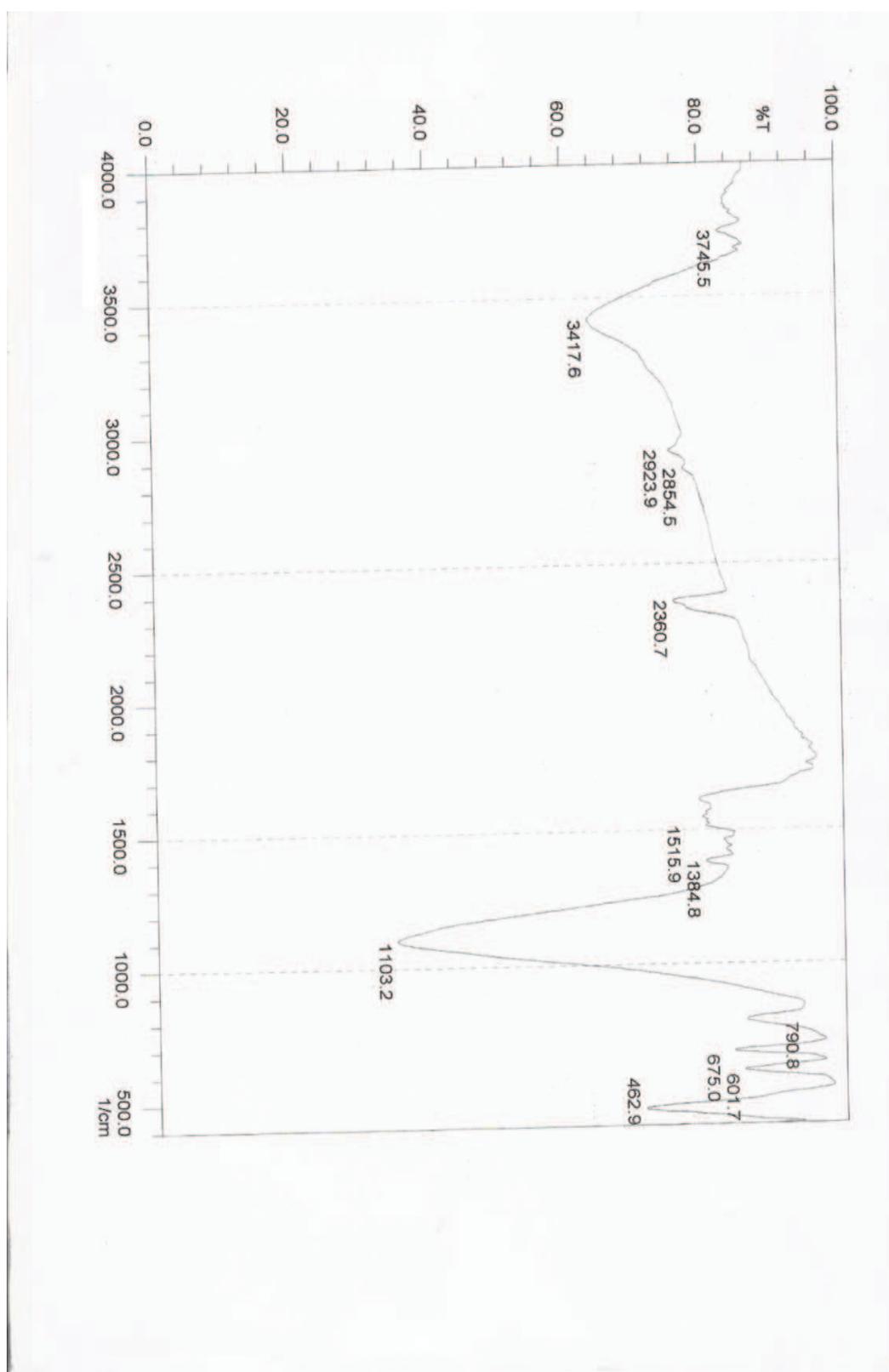


Figure V.A.19 Spectre IR de l'adsorbant « SBA » activé par le H_2SO_4

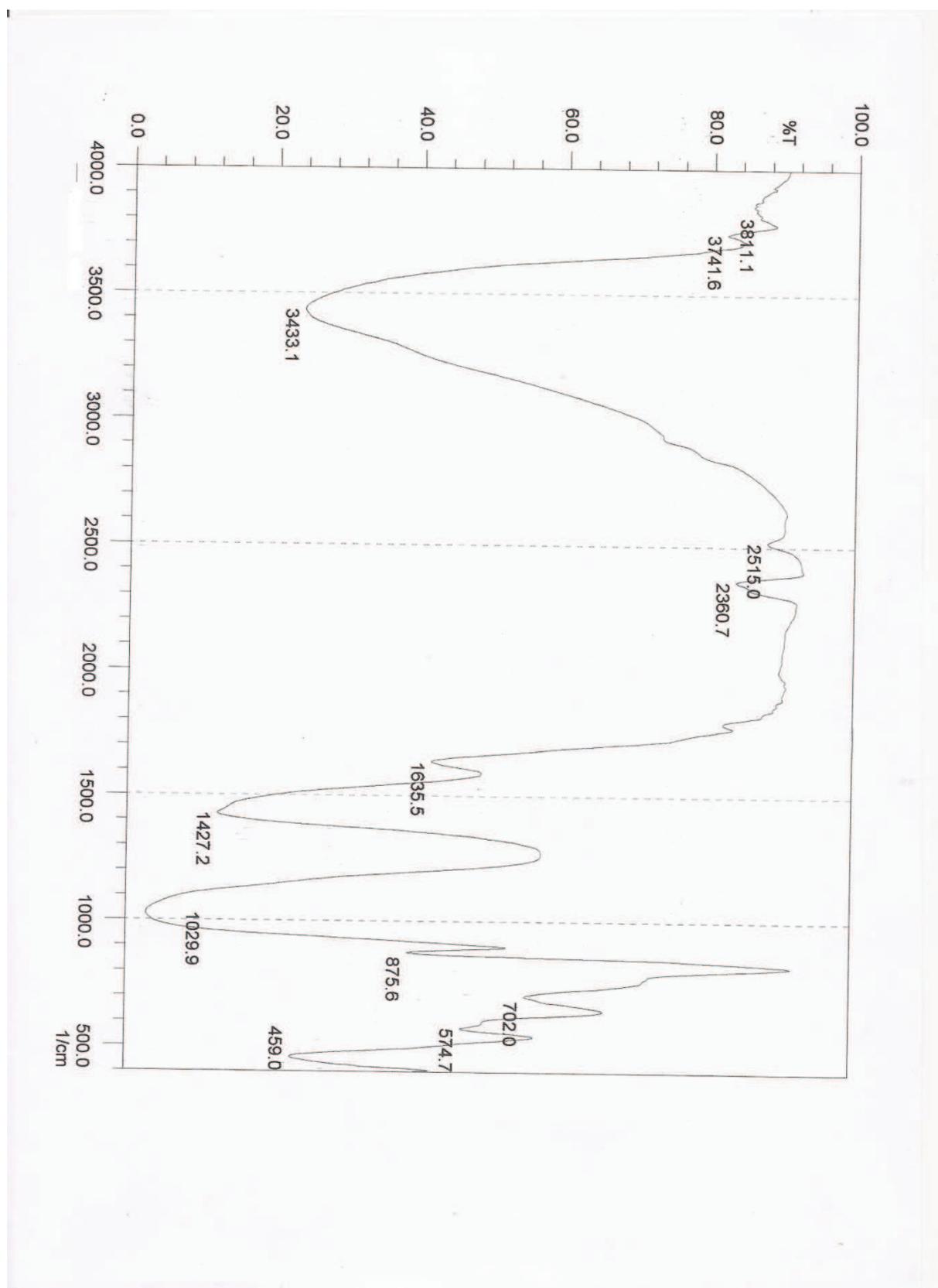


Figure V.A.20 Spectre IR de l'adsorbant « SBN » activé par le NaOH

Le tableau ci-dessous (tableau V.A.14) regroupe les principales bandes décelées sur les spectres IR des deux adsorbants acide et basique et aussi rappelle les résultats de la boue brute.

Tableau V.A.14 : Principales bandes d'absorption IR des adsorbants activés chimiquement

Nombre d'Onde (cm ⁻¹)			groupements probables	Ref.
Boue brute	SBA	SBN		
3417	3417	3433	Elongation OH	[7, 8, 9]
2924	2924	-	Elongation C-H	[8]
2862	2854	-	Elongation C-H	[8]
1647	-	-	Elongation N-H (amides)	[8, 10]
-	1516		Elongation C=C	[8, 13]
-	1385	1365	Déformation C-H	[21]
1431		1427	Elongation C-H de CH ₂ et CH ₃	[8, 13]
-	1103	-	Déformation Si-O	[21]
1034	-	1029	Elongation C-O	[8, 12, 13]
			Déformation Si-O-C et/ou Si-O-Si	[13]
790	790	-	-CH du cycle aromatique	[12]
532	-	574	Déformation Si-O-Al _{VI}	[14]
467	463	459	Déformation Si-O-Mg _{VI}	[14]

SECTION B : Résultats de l'élimination des polluants organiques par adsorption sur la boue activée chimiquement

V.B.1 Introduction

Cette seconde section est consacrée à la présentation et l'interprétation de résultats issus des essais en batch de l'élimination de deux polluants organiques pris en considération dans cette étude c'est-à-dire le phénol et le 2-chlorophénol par adsorption sur le SBA, qui est un adsorbant à base de boue résiduaire préparé au cours de cette étude par activation chimique à l'acide sulfurique H_2SO_4 .

Cette section porte essentiellement sur :

- Une première partie présentant les résultats de l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur la rétention du phénol et du 2-chlorophénol.
- Une seconde partie qui traite les isothermes d'adsorption ainsi que leurs tests sur les systèmes considérés.
- Une troisième partie faisant l'objet de l'étude cinétique de l'adsorption.
- Une quatrième partie réservée à la détermination des paramètres thermodynamiques.
- Une cinquième partie consacrée à l'évaluation des performances de l'adsorption.

V.B.2 Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption des différents polluants

Afin d'examiner l'efficacité de l'adsorbant à base de boue résiduaire « SBA » activé chimiquement par l'acide sulfurique dans différentes conditions opératoires, l'influence de certains paramètres physico-chimiques tels que: le temps de contact, la masse d'adsorbant, la concentration initiale, le pH, etc. sur la capacité d'adsorption a été considérée.

L'étude de l'adsorption des différents polluants implique, de toute évidence, le suivi de la variation de la quantité adsorbée (et/ou rendement) en fonction du temps de contact et par la suite la détermination du temps d'équilibre, qui constitue un facteur déterminant de l'avancement du processus d'adsorption.

La quantité du polluant adsorbée par gramme d'adsorbant, ou autrement appelée capacité d'adsorption, est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{V.1})$$

Avec :

q_e : quantité du polluant adsorbée à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg/l)

C_e : Concentration résiduelle du polluant à l'équilibre (mg/l)

V : Volume total de l'adsorbat (l)

m : masse de l'adsorbant (g)

Le pourcentage d'élimination du polluant (rendement) est exprimé comme suit :

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{V.2})$$

V.B.2.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale

L'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du phénol et du 2-chlorophénol (2-CP) est étudié à trois différentes concentrations initiales (50, 100 et 200 mg/l). Les résultats obtenus sont représentés sur les figures V.B.1 et V.B.2

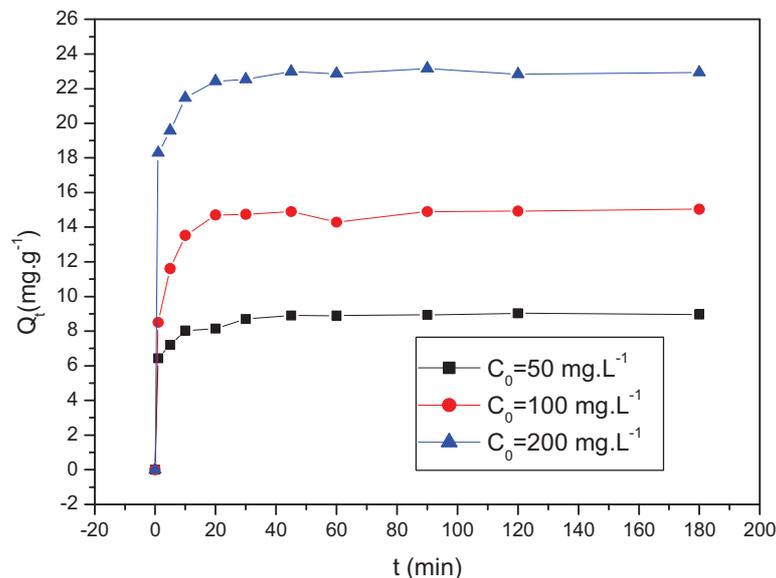


Figure V.B.1 Effet du temps de contact sur l'adsorption du phénol ($pH_{initial} = 7$, dose de l'adsorbant = 5 g/l, $T = 20^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation = 300 tpm)

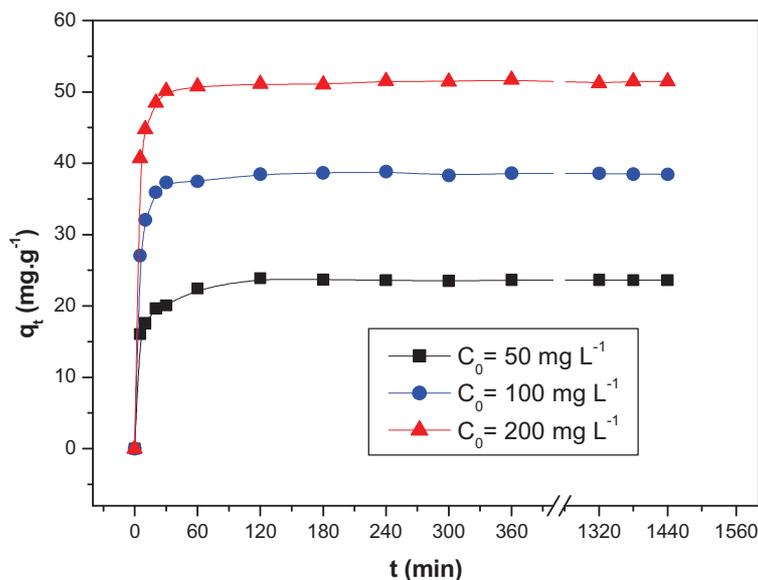


Figure V.B.2 Effet du temps de contact sur l'adsorption du 2-chlorophénol ($pH_{initial} = 7$, dose de l'adsorbant = 2 g/l, $T = 20^{\circ}C$, vitesse d'agitation = 300 tpm)

D'après les figures V.B.1 et V.B.2 on observe que l'équilibre est atteint au bout de 30 min pour le phénol et une heure pour le 2-chlorophénol. Une forte adsorption du phénol et du 2-CP est observée dès les premières minutes de contact, ensuite la vitesse d'adsorption commence à diminuer lentement jusqu'à stabilisation à une valeur limite maximale au temps d'équilibre, les quantités retenues deviennent ainsi invariables, d'où un processus d'adsorption extrêmement rapide. En réalité 77 et 70% de la capacité d'adsorption du phénol et du 2-CP est atteinte durant les premières minutes, respectivement.

Les figures V.B.1 et V.B.2 montrent aussi que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Dans le cas du phénol la capacité d'adsorption augmente de 9 à 23 mg/g avec l'augmentation de la concentration initiale du phénol de 50 à 200 mg/l, dans le cas du 2-CP est pour les mêmes concentrations initiales la capacité d'adsorption du 2-CP augmente de 23.65 à 51.73 mg/g.

V.B.2.2 Effet de la masse de l'adsorbant (détermination de la dose optimale)

L'effet de la masse de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption q_e et le pourcentage de l'élimination (R%) du phénol et du 2-CP est représenté sur les figures V.B.3 et 4 respectivement.

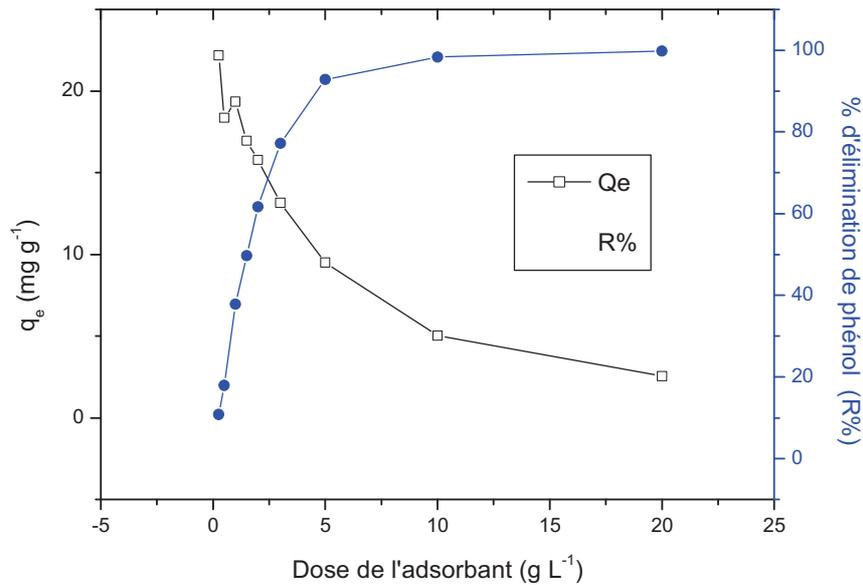


Figure V.B.3 Effet de la masse de l'adsorbant, cas du phénol ($pH_{initial} = 7$, $C_0 = 50$ mg/l, $T = 20^\circ\text{C}$, temps > 3h, vitesse d'agitation = 300 tpm)

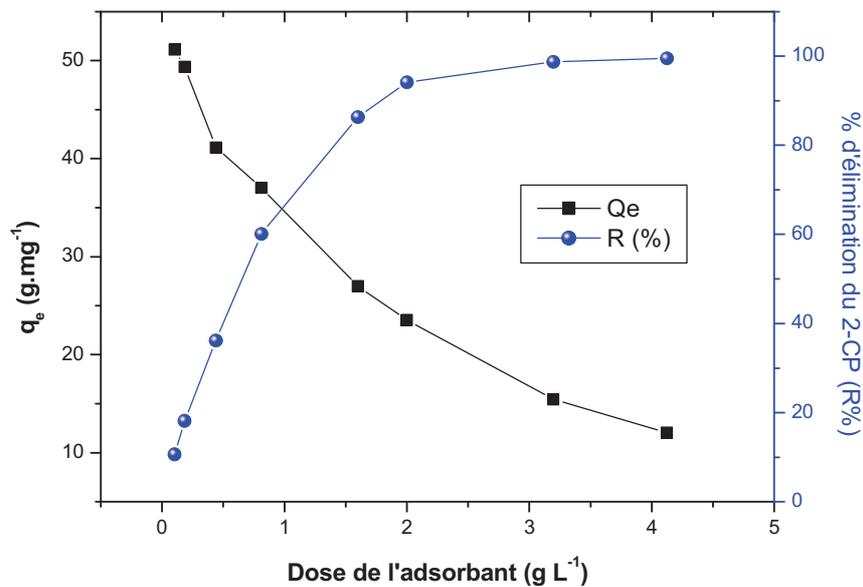


Figure V.B.4 Effet de la masse de l'adsorbant, cas du 2-CP ($pH_{initial} = 7$, $C_0 = 50$ mg/l, $T = 20^\circ\text{C}$, temps > 3h, vitesse d'agitation = 300 tpm)

La figure V.B.3 montre qu'avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant de 0.25 à 20 g/l, le pourcentage d'élimination du phénol (R%) augmente de 10.84 % à 99.76%, tandis que la capacité d'adsorption diminue de 22.18 à 2.55 mg/g. Au voisinage de 5.0 g/l de la dose d'adsorbant, il y a absence d'un changement significatif dans le pourcentage d'élimination du

phénol R%, mais la capacité d'adsorption q_e chute rapidement. Considérons le changement de q_e et R%, il a été trouvé que 5.0 g/l est la dose optimale de l'adsorbant dans le cas d'élimination du phénol. Cette valeur (5.0 g/l) sera utilisée dans le reste de ce travail expérimental.

La figure V.B.4 montre qu'avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant de 0.1 à 4.0 g/l, le pourcentage d'élimination du 2-CP R% augmente de 10.0 % à 99.51%, tandis que la capacité d'adsorption q_e montre le contraire. Pour le 2-CP, au voisinage de 2.0 g/l de la dose d'adsorbant, il y a absence de changement significatif dans R%, mais la capacité d'adsorption q_e chute rapidement, d'où la valeur optimale de la dose de l'adsorbant de 2.0 g/l dans le cas d'élimination du 2-CP. Cette valeur de (2.0 g/l) sera utilisée dans le restant du travail, y compris pour la détermination des isothermes et l'étude cinétique.

V.B.2.3 Effet du pH

Le pH de la solution est l'un des paramètres les plus importants pour la détermination des propriétés d'un adsorbant donné, de par l'effet de ce paramètre sur la charge de la surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'adsorbat. En réalité le phénol et le 2-CP sont des acides faibles avec des pKa de 10 et 8.56, respectivement. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pKa ($pH < pKa$) le phénol et le 2-CP sont, tous les deux, sous la forme moléculaire, dans le cas contraire c'est-à-dire le pH de la solution est supérieur au pKa ($pH > pKa$) le phénol et le 2-CP sont désassociés, sous la forme ionique (phénolate pour le phénol et 2-chlorophénolate pour le 2-CP).

La variation du pourcentage de la forme moléculaire du phénol et du 2-CP en fonction du pH de la solution peut être calculée comme suit :

$$P_m(\%) = \frac{100}{1 + 10^{(pH-pKa)}} \quad (V.3)$$

Avec :

$P_m(\%)$: le pourcentage du phénol ou du 2-CP moléculaire dans la solution.

pH : pH de la solution

pKa : pKa du phénol ou du 2-CP.

Les pourcentages moléculaires et ioniques du phénol et du 2-CP, calculés à l'aide de l'équation précédente, en fonction du pH de la solution sont représentés graphiquement sur les figures V.B.5 et V.B.6 respectivement.

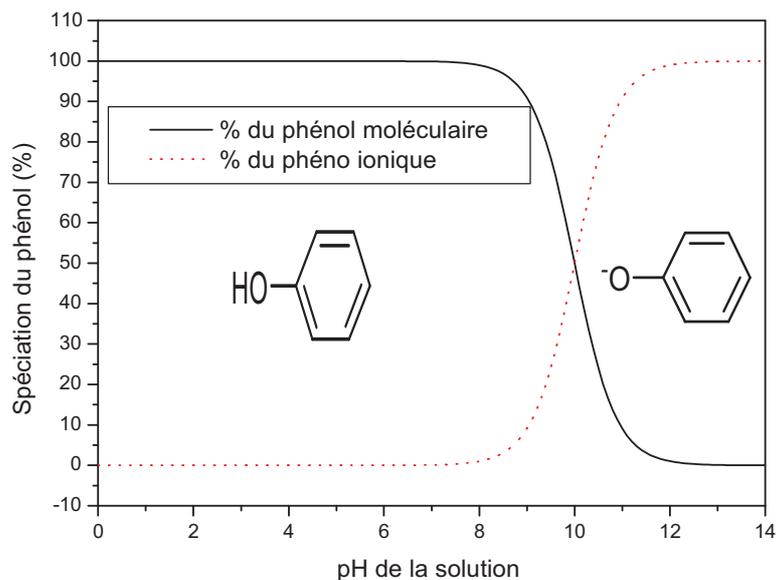


Figure V.B.5 diagramme des espèces chimiques du phénol, en fonction du pH

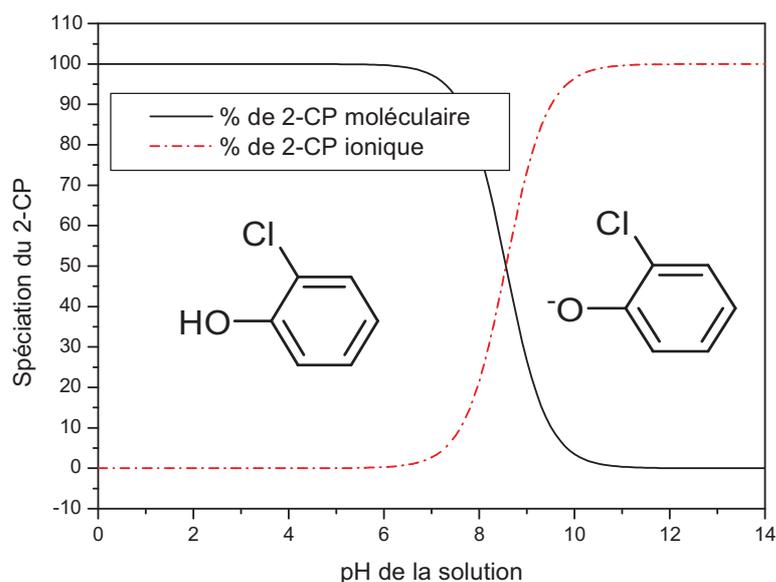


Figure V.B.6 diagramme des espèces chimiques du 2-CP, en fonction du pH

Les figures V.B.5 et V.B.6 montrent que le phénol et le 2-CP sont essentiellement sous forme moléculaire lorsque le $\text{pH} < \text{pK}_a$ et essentiellement sous forme ionique (phénolate et 2-chlorophénolate) lorsque le $\text{pH} > \text{pK}_a$. Dans le cas où le $\text{pH} = \text{pK}_a$ le pourcentage de la forme moléculaire est égale au pourcentage de la forme ionique.

Dans cette étude l'effet du pH de la solution sur le pourcentage d'élimination du phénol et du 2-CP a été examiné en changeant sa valeur initiale dans la solution entre 2 et 13 pour le phénol et entre 3 et 12 pour le 2-CP. Pour mieux comprendre la relation entre les trois paramètres (pH de la solution, spéciation de l'adsorbat et pourcentage d'élimination) les pourcentages moléculaires du phénol ou du 2-CP ainsi que les pourcentages d'élimination en fonction du pH final de la solution (pH à l'équilibre), ont été portés sur les mêmes figures V.B.7 et V.B.8. D'après ces figures il est clairement montré que les pourcentages d'élimination du phénol et du 2-CP sont indépendants du pH lorsque le $\text{pH} < \text{pK}_a$ (donc le phénol et le 2-CP sont sous la forme moléculaire), donnant une élimination maximale constante de l'ordre de 80% pour ce domaine. Lorsque le $\text{pH} > \text{pK}_a$ les pourcentages d'élimination des deux polluants commencent à décroître rapidement avec l'élévation du pH jusqu'à atteindre leur valeur minimale ($R < 25\%$) et ce lorsque les pourcentages de la forme moléculaire des deux polluants est pratiquement négligeable.

La diminution du pourcentage d'élimination ($R\%$) des deux polluants pour le cas où $\text{pH} > \text{pK}_a$ peut être attribuée à la présence des forces de répulsion électrostatiques entre la surface de l'adsorbant chargée négativement ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$) et la forme ionique des deux polluants [22].

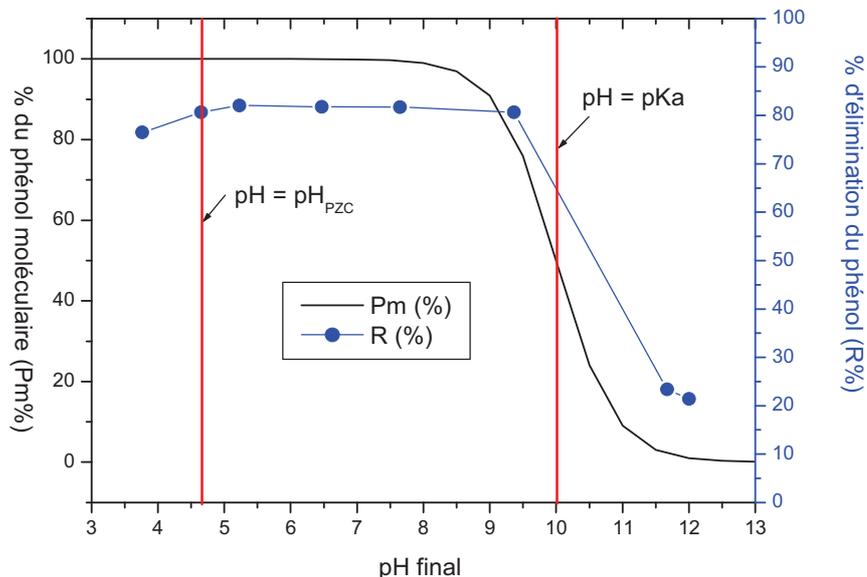


Figure V.B.7 Effet du pH de la solution sur la spéciation et l'élimination du phénol ($C_0 = 100$ mg/l, $T = 20^\circ\text{C}$, temps $> 3h$, vitesse d'agitation = 300 tpm)

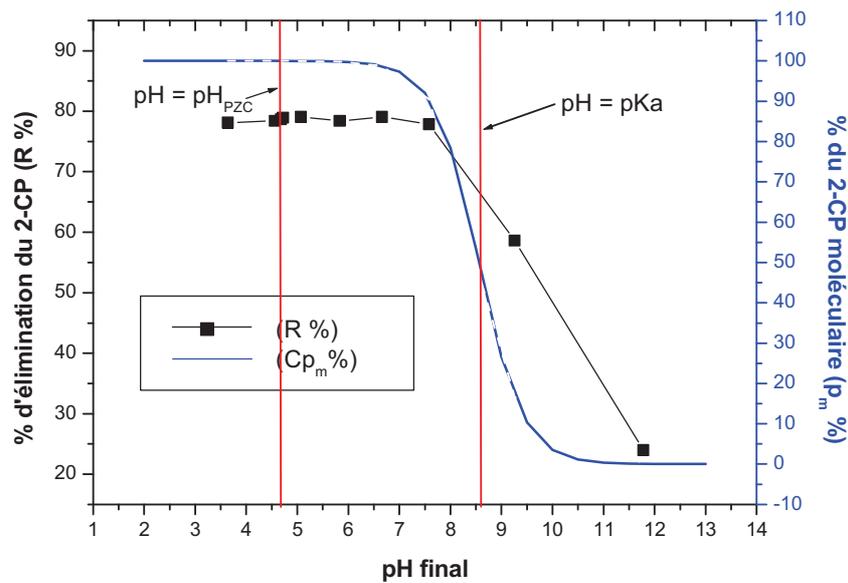


Figure V.B.8 Effet du pH de la solution sur la spéciation et l'élimination du 2-CP ($C_0 = 100$ mg/l, $T = 20^\circ\text{C}$, temps > 3 h, vitesse d'agitation = 300 tpm)

Une autre explication de la diminution de la capacité d'adsorption du phénol et du 2-CP lorsque le $\text{pH} > \text{pKa}$ (c'est à dire diminution de la capacité d'adsorption de la forme ionique) est donnée par Zhang (2013) [23] où il a affirmé que la forme ionique des phénols est plus soluble en solution aqueuse induisant des forces d'interactions plus fortes entre les anions de l'eau et les phénols ioniques et donc ne pouvant pas vaincre facilement ces forces avant l'amorce de l'adsorption [24].

Lorsque la forme moléculaire des deux polluants est négligeable, le pourcentage d'élimination (R%) est faible mais significatif, 21 % pour le phénol et 24% pour le 2-CP, indiquant qu'une chimisorption est impliquée dans le processus global d'adsorption, confirmant les résultats similaires rapportés par Namasivayam et Kavitha (2003) [25].

V.B.2.4 Effet de la force ionique des sels

L'étude de l'influence de la force ionique des sels sur la capacité d'adsorption des polluants organiques est importante vu que les eaux usées à traiter contiennent des quantités importantes de sels minéraux. Dans le présent travail l'effet de deux sels le NaCl et le CaCl₂ sur la capacité d'adsorption du 2-CP a été testé sous différentes concentrations initiales de NaCl et CaCl₂ variant de 0.1 à 1.0 mol/l. Les résultats obtenus sont portés sur la figure V.B.9.

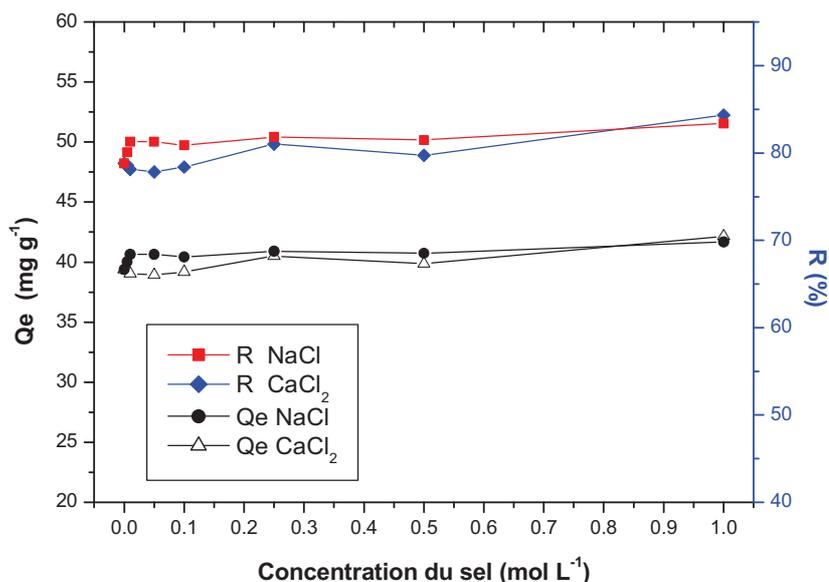


Figure V.B.9 Effet de la force ionique des sels sur l'adsorption du 2-CP ($C_0 = 100$ mg/l, $T = 20^\circ\text{C}$, $pH_{initial}$ libre, temps > 3 h, vitesse d'agitation = 300 tpm)

La figure V.B.9 montre que la présence des sels dans la solution n'a pas d'effet sur les performances de l'adsorbant et ce est probablement dû à l'absence du phénomène d'adsorption compétitif entre les polluants organiques et les ions Na^+ et Ca^{++} .

V.B.3 Etude des isothermes d'adsorption

Il est rappelé qu'une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée q_e (mg/g) sur un solide en fonction de sa concentration C_e (mg/L) à l'équilibre ($q_e = f(C_e)$) et à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités telles que mole d'adsorbant par masse de solide ou masse d'adsorbant par masse de solide.

Différents modèles d'isothermes d'adsorption ont été présentés en détail dans le premier chapitre de ce manuscrit.

V.B.3.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques. L'isotherme de Langmuir est difficilement exploitable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation suivante [26] :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{V.4})$$

Cinq formes linéaires (voir chapitre I) de cette expression existent dans la littérature, différant dans la façon de calculer les constantes q_m et K_L . La représentation graphique de ces formes linéaires pour phénol et le 2-CP ainsi que la forme non-linéaire sur une gamme de concentration entre 20 et 200 mg/l, a permis d'avoir les résultats suivants :

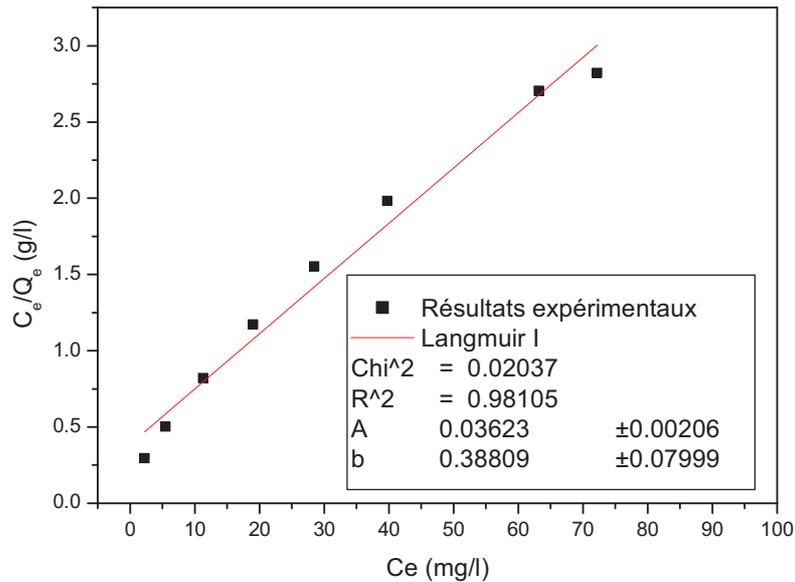


Figure V.B.10 Isotherme linéaire de Langmuir I, adsorption du phénol

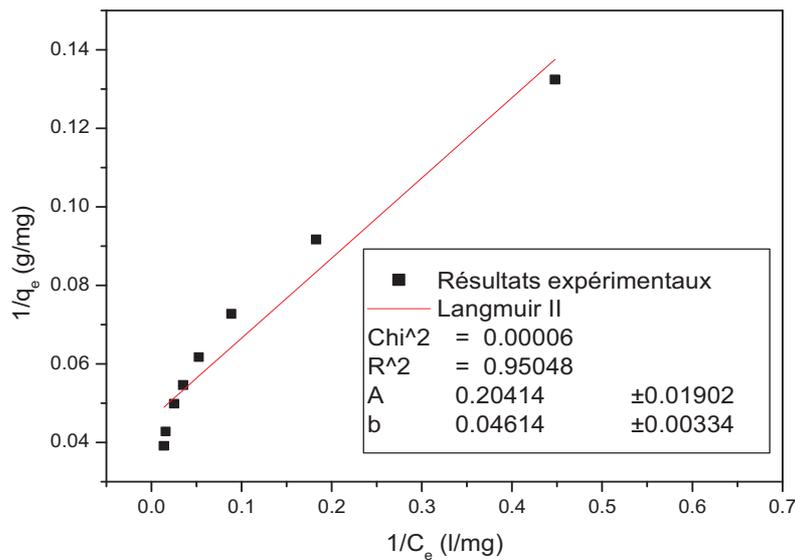


Figure V.B.11 Isotherme linéaire de Langmuir II, adsorption du phénol

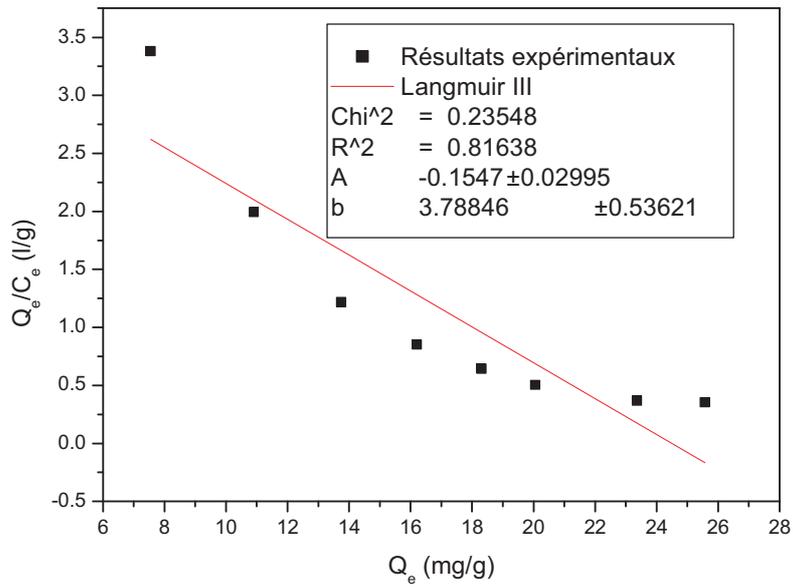


Figure V.B.12 Isotherme linéaire de Langmuir III, adsorption du phénol

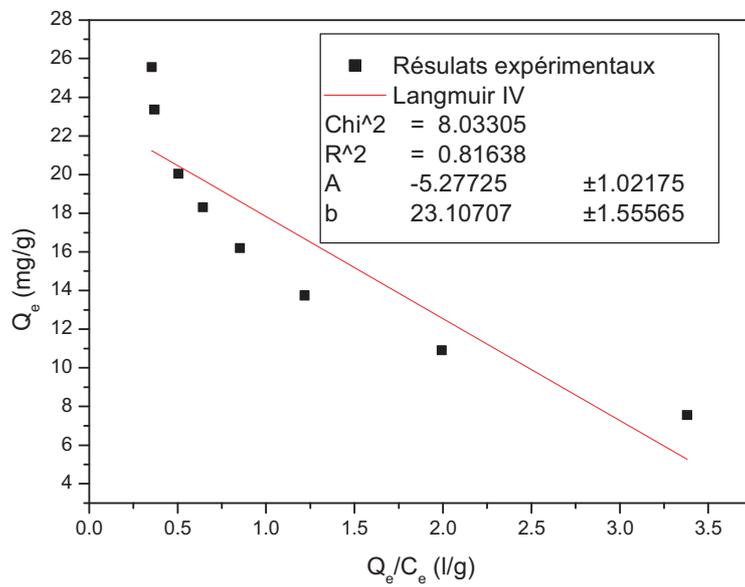


Figure V.B.13 Isotherme linéaire de Langmuir IV, adsorption du phénol

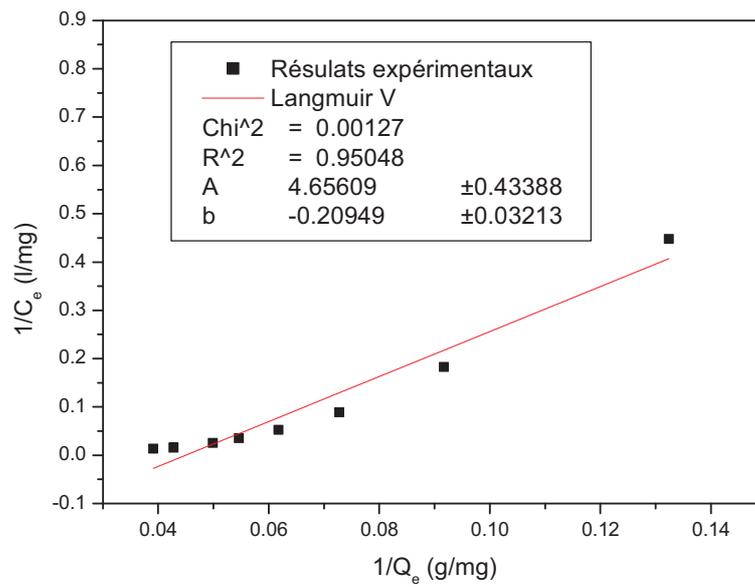


Figure V.B.14 Isotherme linéaire de Langmuir V, adsorption du phénol

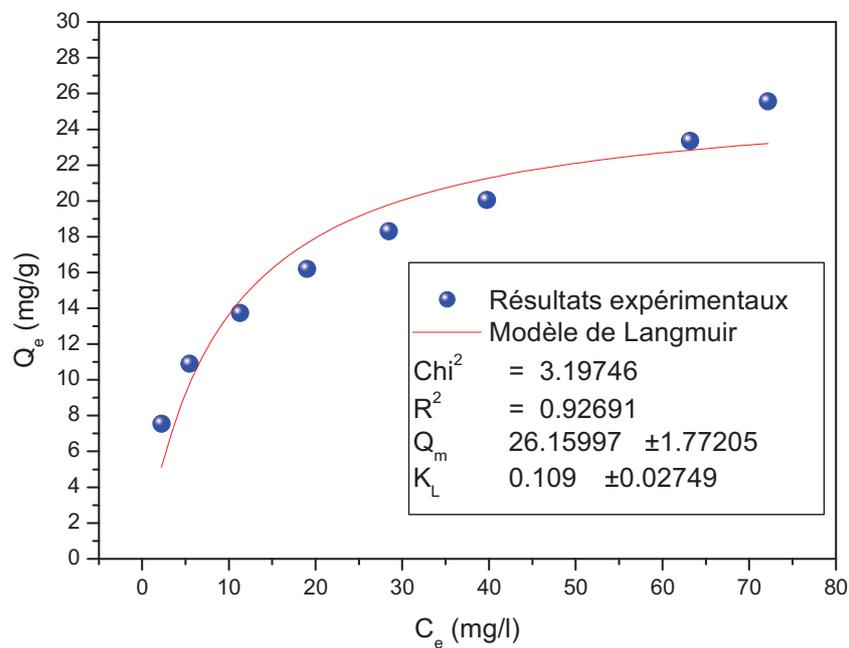
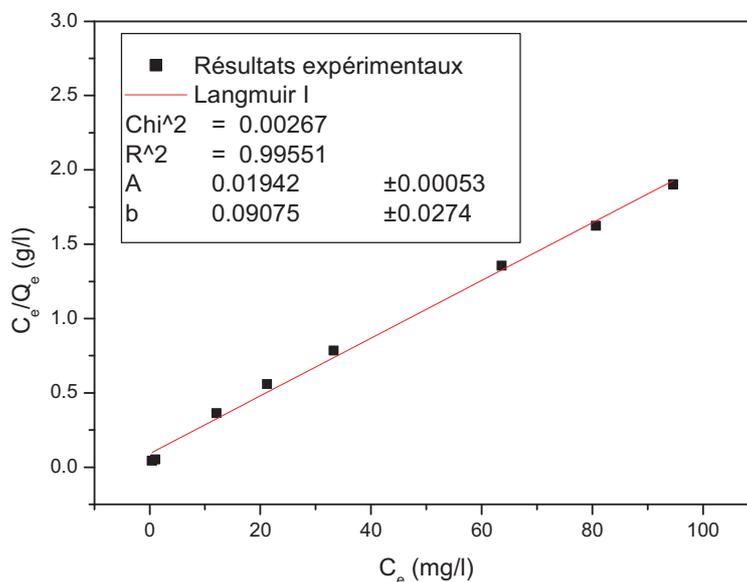


Figure V.B.15 Isotherme non-linéaire de Langmuir, adsorption du phénol

Tableau V.B.1 : Paramètres du modèle de Langmuir obtenus en utilisant ses différentes formes linéaires et la forme non-linéaire pour le phénol.

Modèle	Constantes			Facteur de corrélation R^2
	Equation	q_m (mg/g)	K_L (l/mg)	
Langmuir I	$C_e/q_e = (1/K_L \cdot q_m) + C_e/q_m$	27.601	0.093	0.9810
Langmuir II	$1/q_e = 1/q_m + (1/q_m \cdot K_L) \cdot 1/C_e$	21.673	0.226	0.9505
Langmuir III	$q_e/C_e = -K_L q_e + K_L q_m$	24.489	0.155	0.8164
Langmuir IV	$q_e = -(1/K_L)(q_e/C_e) + q_m$	23.107	0.189	0.8164
Langmuir V	$1/C_e = K_L q_m (1/q_e) - K_L$	22.226	0.209	0.9505
Langmuir non-linéaire	$q_e/q_m = K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)$	26.106	0.109	0.9269

**Figure V.B.16** Isotherme linéaire de Langmuir I, adsorption du 2-CP

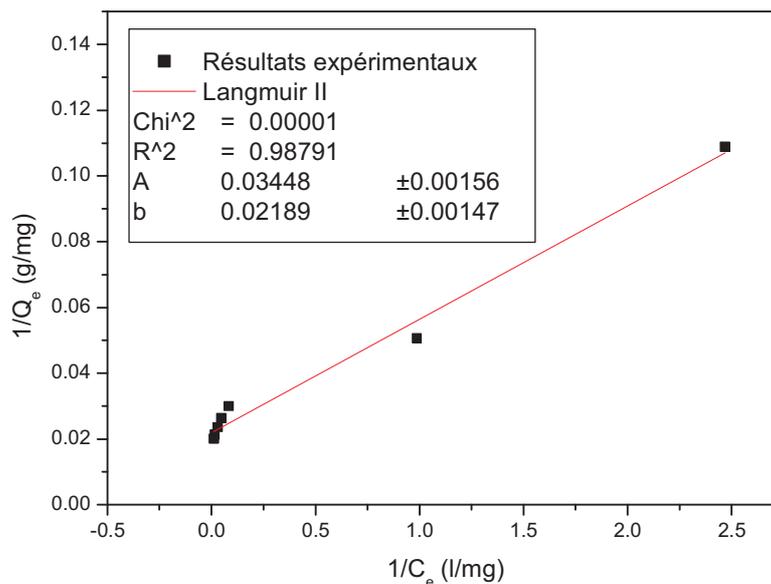


Figure V.B.17 Isotherme linéaire de Langmuir II, adsorption du 2-CP

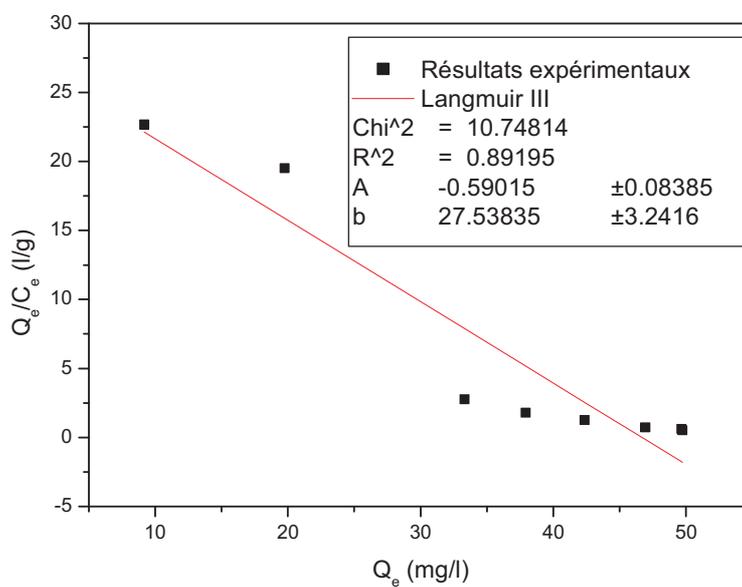


Figure V.B.18 Isotherme linéaire de Langmuir III, adsorption du 2-CP

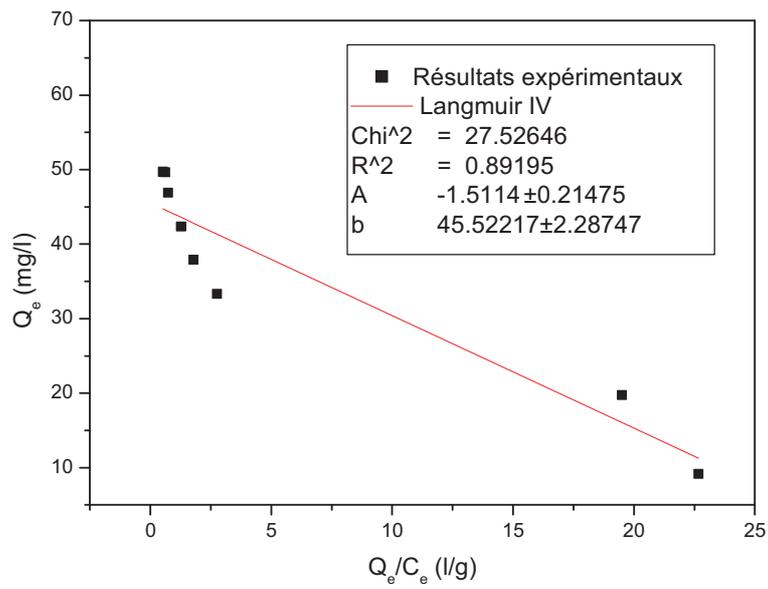


Figure V.B.19 Isotherme linéaire de Langmuir IV, adsorption du 2-CP

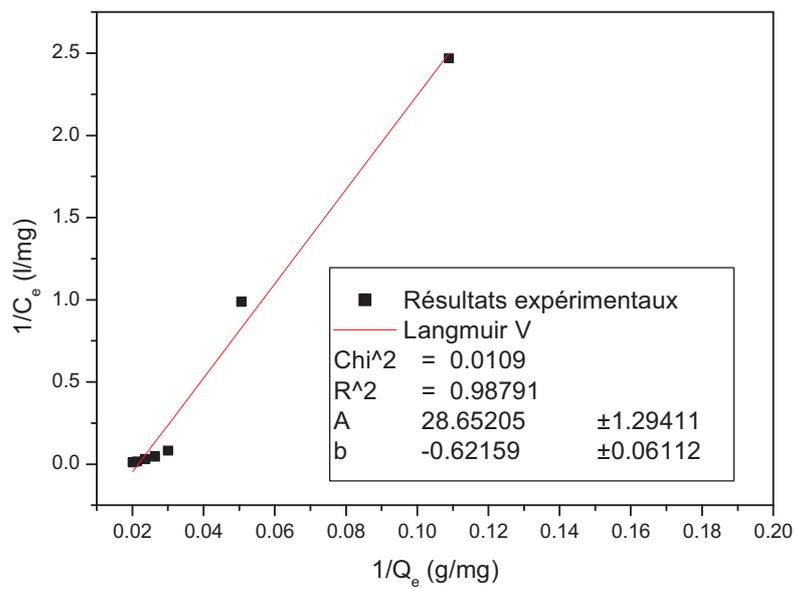


Figure V.B.20 Isotherme linéaire de Langmuir V, adsorption du 2-CP

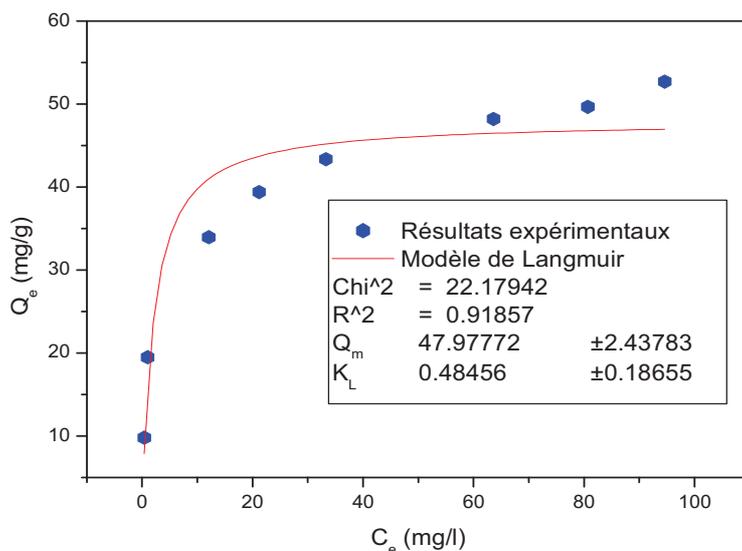


Figure V.B.21 Isotherme non-linéaire de Langmuir, adsorption du 2-CP

Tableau V.B.2 : Paramètres du modèle de Langmuir obtenus en utilisant ses différentes formes linéaires et la forme non-linéaire pour le 2-chlorophénol.

Modèle	Constantes			Facteur de corrélation R^2
	Equation	q_m (mg/g)	K_L (l/g)	
Langmuir I	$C_e/q_e = (1/K_L \cdot q_m) + C_e/q_m$	51.493	0.214	0.9955
Langmuir II	$1/q_e = 1/q_m + (1/q_m \cdot K_L) \cdot 1/C_e$	45.683	0.635	0.9879
Langmuir III	$q_e/C_e = -K_L q_e + K_L q_m$	46.663	0.590	0.8919
Langmuir IV	$q_e = -(1/K_L)(q_e/C_e) + q_m$	45.522	0.662	0.8919
Langmuir V	$1/C_e = K_L q_m (1/q_e) - K_L$	46.095	0.622	0.9879
Langmuir non-linéaire	$q_e/q_m = K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)$	47.978	0.485	0.9186

D'après les résultats des tableaux V.B.1 et V.B.2, il peut être conclu que la première forme linéaire du modèle de Langmuir est la plus appropriée pour la description des équilibres d'adsorption du phénol et du 2-CP sur le SBA, avec des facteurs de corrélation de 0.9810 et 0.9955, respectivement.

V.B.3.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich proposé pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide est représenté par une équation à deux paramètres (K_F et n) et consiste en une

distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et est caractérisé par une adsorption en sites localisés. Il convient aussi de mentionner que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées et est exprimé comme suit:

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (\text{V.5})$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée par gramme de solide.

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption.

K_F et n : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + 1/n \ln(C_e) \quad (\text{V.6})$$

Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ donne une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

L'application des équations (V.5) et (V.6) aux données expérimentales des isothermes d'adsorption du phénol et du 2-CP a permis d'avoir les représentations graphiques suivantes :

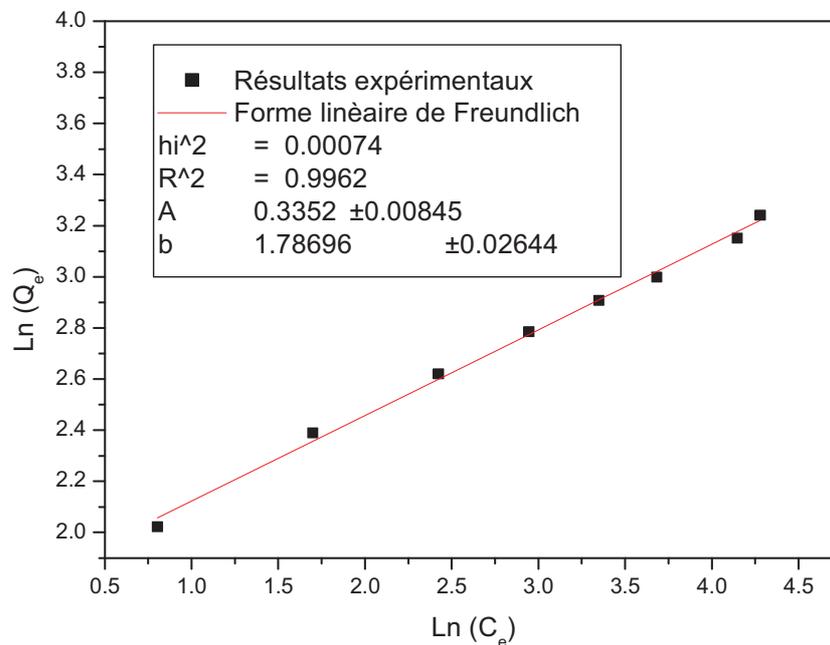


Figure V.B.22 Isotherme linéaire de Freundlich, adsorption du phénol

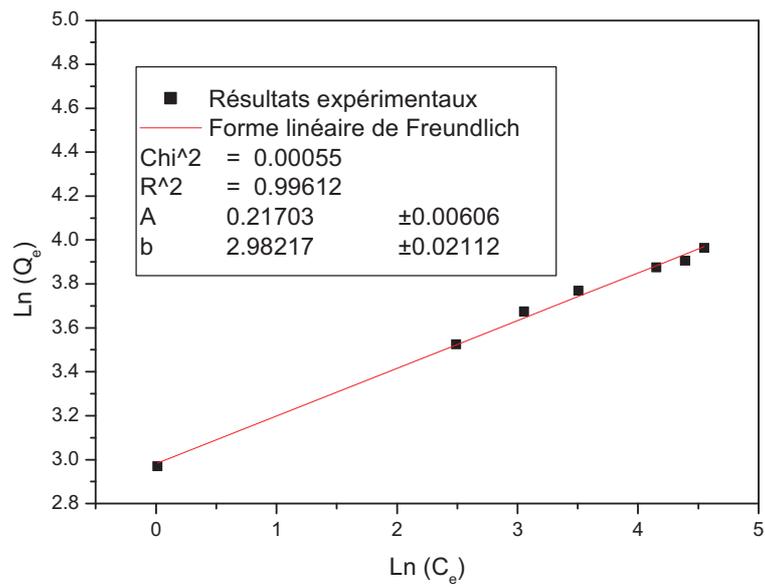


Figure V.B.23 Isotherme linéaire de Freundlich, adsorption du 2-CP

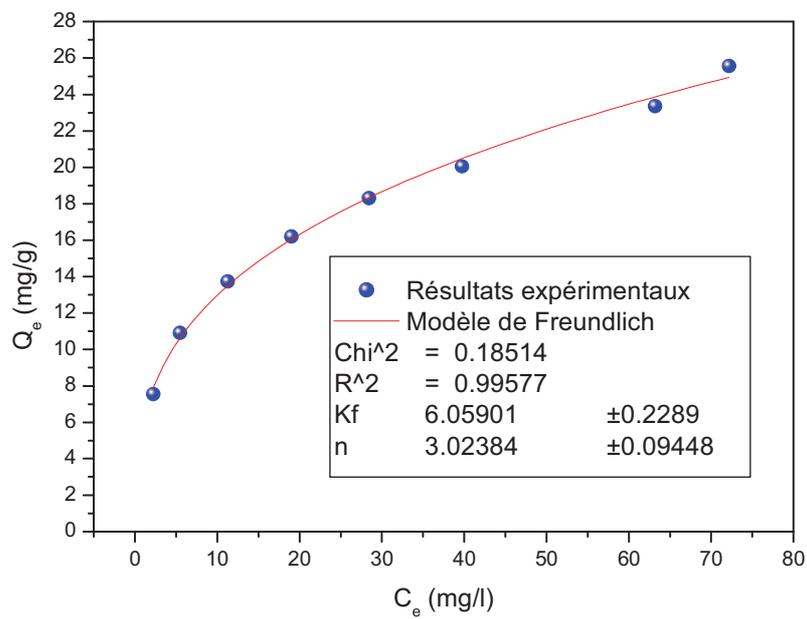


Figure V.B.24 Isotherme non-linéaire de Freundlich, adsorption du phénol

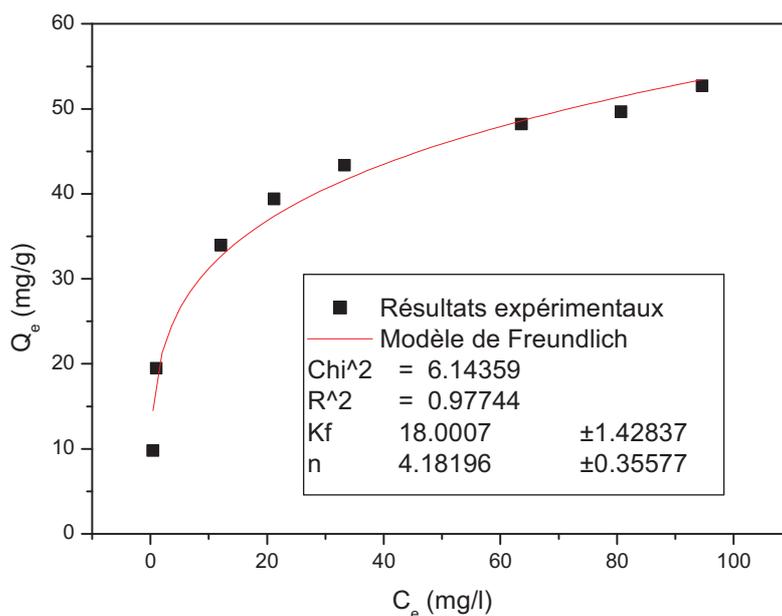


Figure V.B.25 Isotherme non-linéaire de Freundlich, adsorption du 2-CP

Tableau V.B.3 : Paramètres du modèle de Freundlich linéaire et non linéaire pour les deux polluants, le phénol et le 2-CP

Modèle	Système	Constantes		Facteur de corrélation R^2
		K_F ($\text{mg g}^{-1}(\text{l mg}^{-1})^{1/n}$)	$1/n$	
Freundlich Non-linéaire	Phénol-SBA	6.059	0.331	0.9958
Freundlich linéaire	Phénol-SBA	5.971	0.335	0.9962
Freundlich Non-linéaire	2CP-SBA	18.001	0.239	0.977
Freundlich linéaire	2CP-SBA	19.731	0.217	0.9961

D'après les résultats du tableau V.B.3, on peut conclure que la forme linéaire du modèle de Freundlich est la plus appropriée pour la description des équilibres d'adsorption du phénol et du 2-CP sur le SBA ($R^2 = 0.9962$ et 0.9961) respectivement.

V.B.3.3 Comparaison entre les deux isothermes (Langmuir et Freundlich)

Comme le montre les tableaux (V.B.1, V.B.2 et V.B.3) ci-dessus, les données d'équilibre de l'adsorption du phénol et du 2-CP obéissent mieux au modèle de Freundlich, dans sa forme linéaire, confirmant par conséquent la réalisation de l'adsorption de ces deux polluants en plusieurs couches et sur une surface hétérogène.

Sur les figures V.B.26 et V.B.27 ci-dessous nous voyons clairement que la forme non-linéaire de l'isotherme de Freundlich décrit mieux que la forme non-linéaire de l'isotherme de Langmuir l'équilibre d'adsorption du phénol et du 2-CP respectivement. D'autre part les isothermes d'adsorption du phénol et du 2-CP sur le SBA sont de type H3 selon la classification de Gilles (voir Figure I-4) présentée dans le premier chapitre et d'après la littérature les isothermes de type H sont mieux modélisées par le modèle de Freundlich.

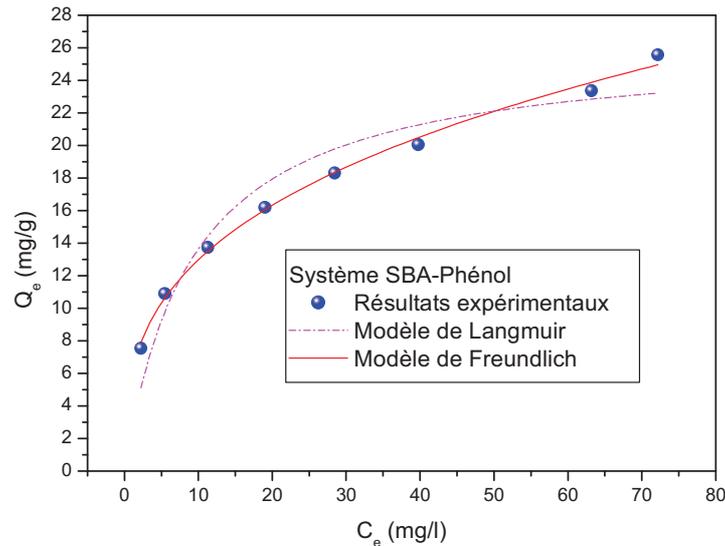


Figure V.B.26 Isothermes non-linéaire de Langmuir et de Freundlich, adsorption du Phénol

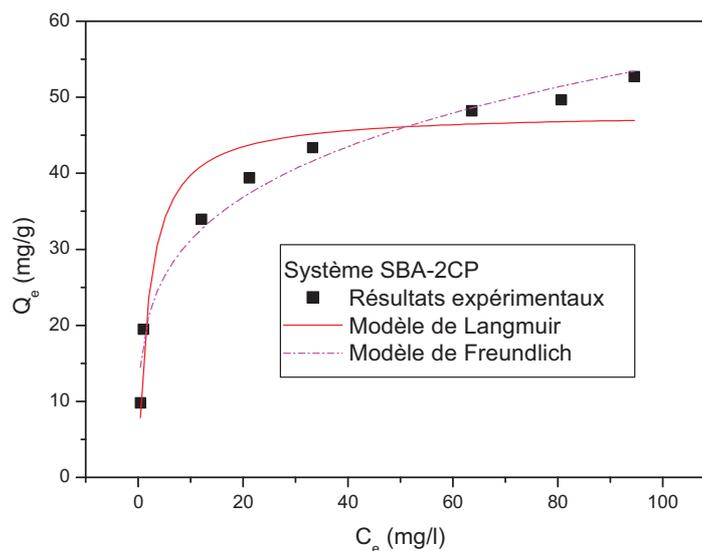


Figure V.B.27 Isothermes non-linéaire de Langmuir et de Freundlich, adsorption du 2-CP

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par une constante sans dimension, communément appelée « facteur de séparation » (R_L) et définie dans le premier chapitre. Ce coefficient est généralement utilisé pour évaluer la faisabilité de l'adsorption.

Le calcul du facteur de séparation a été effectué pour phénol et le 2-Chlorphénol. Les figures V.B.28 et V.B.29 ci dessous montrent sa variation avec la concentration initiale C_0 du Phénol et du 2-CP. Les valeurs de R_L obtenues sont comprises entre 0.05 et 0.21 pour le phénol et 0.02 et 0.19 pour le 2-CP, indiquant ainsi que cette adsorption est favorable. Aussi plus la concentration initiale C_0 augmente, R_L s'approche de zéro, et l'adsorption devient donc plus favorable aux concentrations initiales élevées en phénol et en 2-CP. Le facteur de séparation indique aussi que l'adsorption du 2-CP sur le SBA est plus favorable que l'adsorption du phénol sur le même adsorbant, confirmant les résultats de la littérature rapportés notamment par Hamdaoui et Naffrechoux (2007) [27] et Moreno-Castilla (2004) [28] et concernant l'adsorption du phénol et du 2-CP sur le charbon actif et sur d'autres adsorbants.

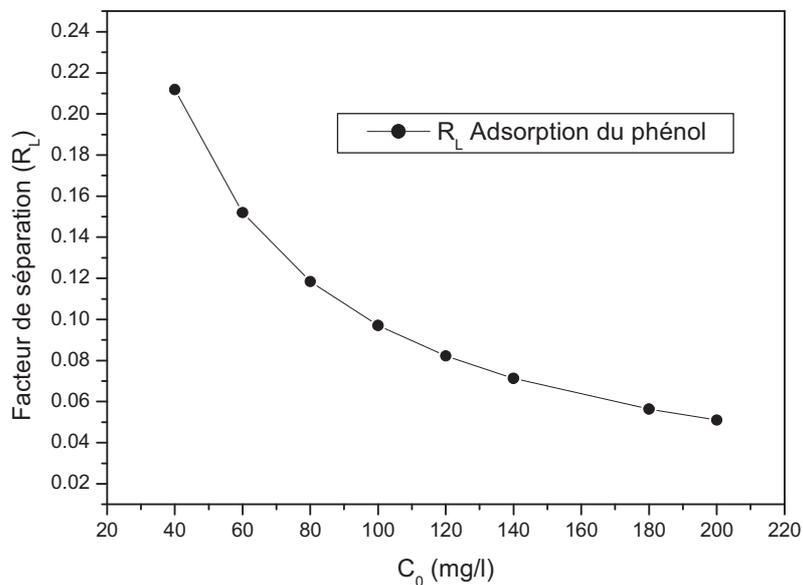


Figure V.B.28 Facteur de séparation R_L pour l'adsorption du phénol

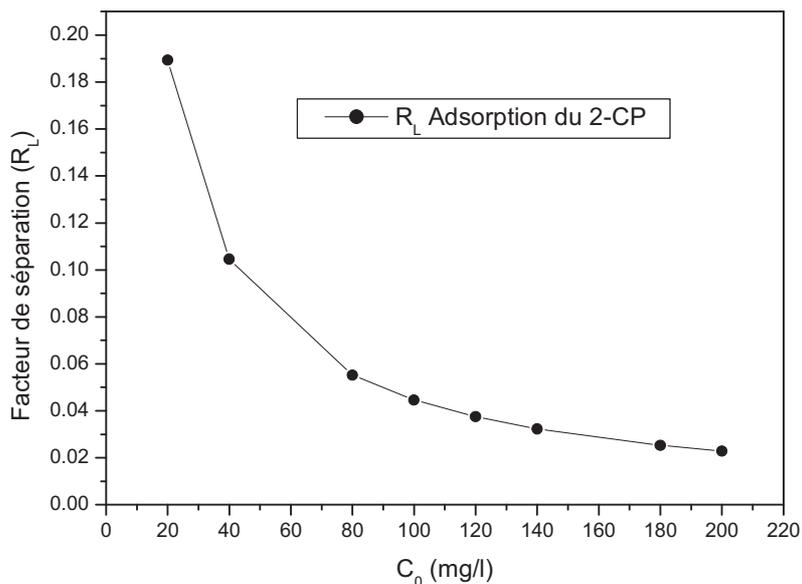


Figure V.B.29 Facteur de séparation R_L pour l'adsorption du 2-CP

Pour le modèle de Freundlich, l'intensité de l'adsorption peut être évaluée par le paramètre n comme suggéré par Hamdaoui et Naffrechoux (2007) [27] (voir Tableau I.2). Les valeurs trouvées pour le phénol et le 2-CP sont de 2.98 et 4.61, respectivement, donc supérieures à 2 pour les deux polluants, ce qui permet d'affirmer que le SBA constitue un bon adsorbant pour leur élimination. La valeur de n dans le cas du 2-CP (4.61) est supérieure à celle du phénol (2.98) indiquant que l'adsorption du 2-CP sur le SBA est plus facile. Ceci concorde aussi avec l'interprétation donnée se basant sur les valeurs du coefficient de séparation R_L obtenus par le modèle de Langmuir.

La capacité d'adsorption du phénol sur le SBA ($q_m = 27.601$ mg/g) est inférieure à celle du 2-CP ($q_m = 51.493$ mg/g) ce qui confirme qualitativement les résultats de la littérature [27] où il a été trouvé que la capacité d'adsorption du phénol sur un charbon actif est toujours inférieure à celle des chlorophénols sur le même charbon actif et aussi que la capacité d'adsorption des dérivés phénoliques chlorés augmente avec le degré de chloration du phénol selon une relation de proportionnalité directe entre le coefficient de partage eau/octanol ($\text{Log } K_{OW}$) et la capacité d'adsorption ($\text{Log } K_{OW} = 1.46$ pour le phénol et 2.16 pour le 2-CP).

L'explication de ces tendances d'adsorption nécessite la détermination de la nature des interactions entre adsorbats et adsorbant. Moreno-castela (2006) [28] a rapporté que l'adsorption des phénols sur le charbon actif peut impliquer des forces de dispersion entre les

électrons π des dérivés phénoliques et les électrons π de la surface du charbon actif. Cette conclusion peut être appliquée à l'interprétation de l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du degré de chloration. En réalité, le groupe Chloro est un attracteur d'électrons et, par conséquent, la densité électronique dans le cycle aromatique diminue au fur et à mesure que le nombre des groupes chloro augmente.

V.B.4 Etude de la cinétique d'adsorption

V.B.4.1 Les modèles cinétiques

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluants adsorbée en fonction du temps. L'étude cinétique des données expérimentales permet une description des mécanismes de fixation et fournit des informations relatives au mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide, en particulier par le calcul de la vitesse d'adsorption, des coefficients de transfert de masse, des coefficients de diffusion, etc.

A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être aussi modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles qui sont assez utilisés, parmi lesquels figurent les modèles de pseudo premier ordre (PFO) et de pseudo deuxième ordre (PSO) et le modèle de la diffusion intraparticulaire (IPD). Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité et simplicité et aussi pour leur bonne capacité à décrire les résultats expérimentaux.

a- Modèle cinétique du pseudo premier ordre (PFO)

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [29]. Ce modèle a été établi par Lagergreen (1898), pour qui la loi de la vitesse est donnée par l'équation suivante [29, 30]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (V.7)$$

Avec:

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre (min^{-1});

q_t : la capacité d'adsorption (quantité fixée) au temps t (mg/g);

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g);

L'intégration et l'application des conditions initiales de l'équation (V.7) donnent :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{V.8})$$

Cette relation doit être vérifiée pour une cinétique du pseudo premier ordre.

L'applicabilité de ce modèle est testée en réalisant un tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps qui doit donner une droite de pente k_1 et d'ordonnée à l'origine q_e , qui sont obtenus graphiquement.

Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à tout l'intervalle de temps de contact, mais il est généralement applicable au début du processus d'adsorption.

b- Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre (PSO)

L'équation du pseudo deuxième ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des solutés sur les adsorbants. Elle a été établie par Ho et Mckay (1999) [32] et est donnée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{V.9})$$

k_2 : constante de vitesse d'une cinétique d'adsorption du pseudo 2^{ème} ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (V.9) et l'application des conditions initiales $q_t=0$ à $t=0$ conduisent à la relation :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{V.10})$$

La vitesse initiale d'adsorption est définie par le produit : $h = k_2 q_e^2$

Si le modèle est applicable aux données, une courbe de t/q_t en fonction du temps donnera une droite où k_2 et q_e théorique peuvent être obtenus à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente respectivement.

L'application des équations V.8 et V.10 aux données expérimentales relatives aux deux systèmes adsorbat-adsorbant étudiés (phénol-SBA et 2CP-SBA), a permis d'avoir les résultats suivants :

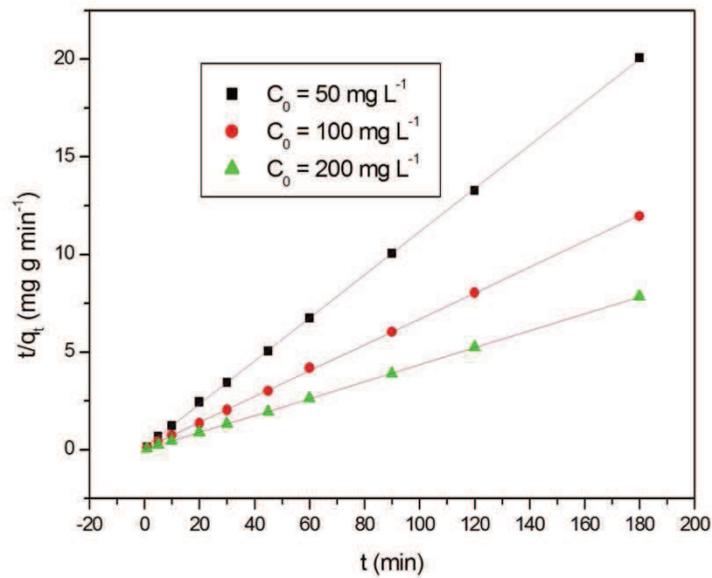


Figure V.B.30 Cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du phénol

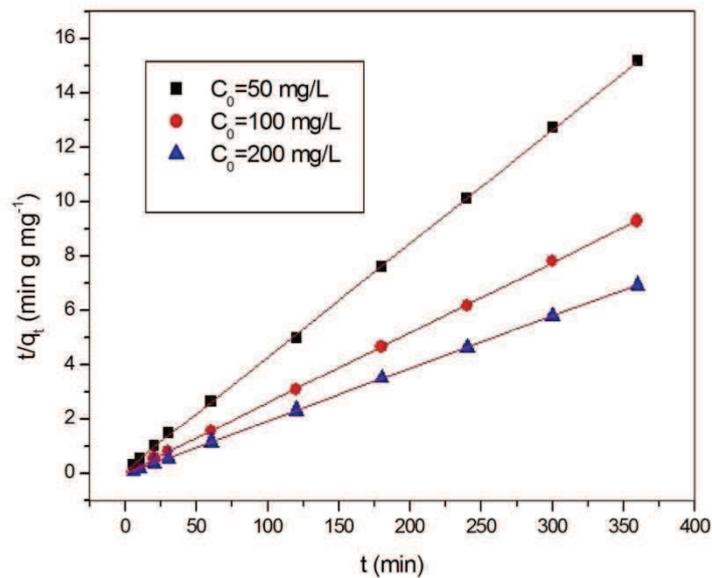


Figure V.B.31 Cinétique du pseudo deuxième ordre pour l'adsorption du 2-CP

Les valeurs des constantes de vitesse (k_i) et des coefficients de corrélation (R^2), obtenues à l'aide des modèles cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-deuxième-ordre sont listés sur le Tableau V.B.4 pour le phénol et sur le Tableau V.B.5 pour le 2-CP.

Tableau V.B.4 : Paramètres des modèles PFO et PSO pour l'adsorption du phénol

C ₀ (mg.L ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	Modèle PFO			Modèle PSO			
		k ₁ (min ⁻¹)	q _e cal (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	k ₂ q _e (min ⁻¹)	q _e cal (mgg ⁻¹)	R ²
50	9	0.13	8.90	0.8805	0.0978	0.88	9.05	0.9999
100	15	0.07	10.19	0.5971	0.0560	0.85	15.09	0.9998
200	23	0.16	64.00	0.8430	0.0920	2.11	23.02	0.9999

Tableau V.B.5 : Paramètres des modèles PFO et PSO pour l'adsorption du 2-CP

C ₀ (mg.L ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	Modèle PFO			Modèle PSO			
		k ₁ (min ⁻¹)	q _e cal (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _e cal (mgg ⁻¹)	k ₂ q _e (min ⁻¹)	R ²
50	23.650	0.030	8.615	0.9873	0.0126	23.900	0.30	0.9998
100	38.826	0.027	6.987	0.8546	0.0164	38.790	0.64	0.9999
200	51.728	0.023	6.290	0.7645	0.0132	51.813	0.69	0.9999

D'après ces résultats il est constaté que les données expérimentales et celles obtenues par le modèle du PFO sont assez divergentes, d'où les plus faibles valeurs enregistrées pour les coefficients de régression R², écartant donc le modèle pseudo-premier-ordre qui est inadéquat pour décrire les réactions d'adsorption du phénol et du 2-CP sur l'adsorbant à base de boue SBA. Les résultats de ces tableaux (tableaux V.B.4 et V.B.5) montrent une très bonne adéquation des cinétiques d'adsorption du phénol et du 2-CP avec le modèle de la cinétique du pseudo-deuxième ordre PSO, avec des coefficients de corrélations proches de l'unité.

c- Modèle de la cinétique de la diffusion intraparticulaire (IPD)

Les deux modèles de cinétique précédents (PFO et PSO) ne peuvent pas identifier le mécanisme d'adsorption et justement le modèle de diffusion intraparticulaire IPD a été développé par Weber et Morris (1963) [33] afin de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans le phénomène d'adsorption.

Selon Cheung et al. (2007) [34], le mécanisme d'adsorption implique généralement trois étapes et le processus d'adsorption est contrôlé par l'une ou une combinaison de ces étapes. La première étape concerne le transfert de matière à travers le film de la couche limite

externe de liquide qui entoure l'extérieur de la particule solide. La deuxième étape est l'adsorption sur un site à la surface (interne ou externe) et l'énergie dépend de la nature des liaisons (physique ou chimique), cette étape est souvent supposée être extrêmement rapide. La troisième étape est la diffusion des molécules d'adsorbat dans un site d'adsorption, soit par un processus de diffusion dans les pores remplis de liquide ou par un mécanisme de diffusion dans la surface du solide.

Le modèle de diffusion intraparticulaire IPD peut être représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_i t^{0.5} + C_i \quad (\text{V.10})$$

L'équation précédente est empirique avec la quantité adsorbée q_t variant proportionnellement avec $t^{0.5}$ plutôt qu'avec t , k_i étant la vitesse de diffusion intraparticulaire exprimée en ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{0.5}$) obtenue en traçant q_t en fonction de $t^{0.5}$. Selon Wu et al. (2009) [29] la modélisation des résultats expérimentaux selon ce modèle peut présenter une multi linéarité (généralement deux à trois étapes) correspondant à l'existence des étapes successives, décrites ci-dessus, dans le mécanisme d'adsorption. Par ailleurs, si seule la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus, une seule droite est obtenue et qui passe par l'origine Ho (2003) [35]. Plus l'ordonnée à l'origine est grande, plus le phénomène de diffusion externe joue aussi un rôle dans le contrôle du processus d'adsorption.

Les tracés de q_t en fonction de $t^{0.5}$ pour différentes concentration initiales de phénol et de 2-CP son illustrés sur les figures V.B.32 et V.B.33 respectivement.

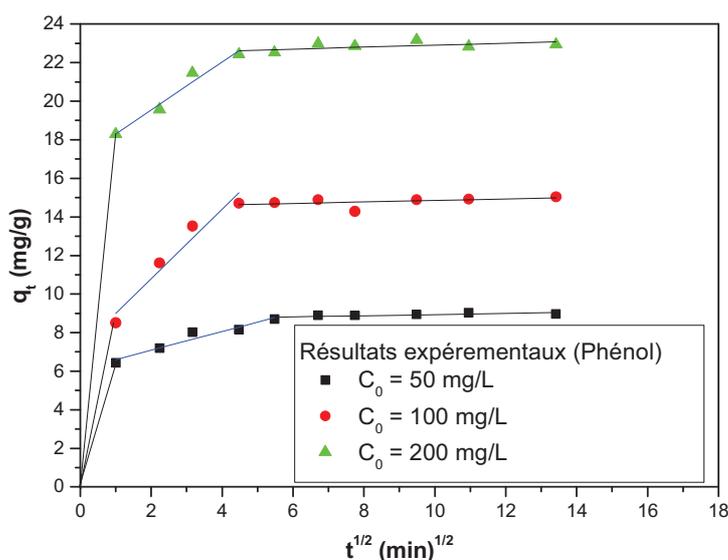


Figure V.B.32 Modèle de la cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Phénol

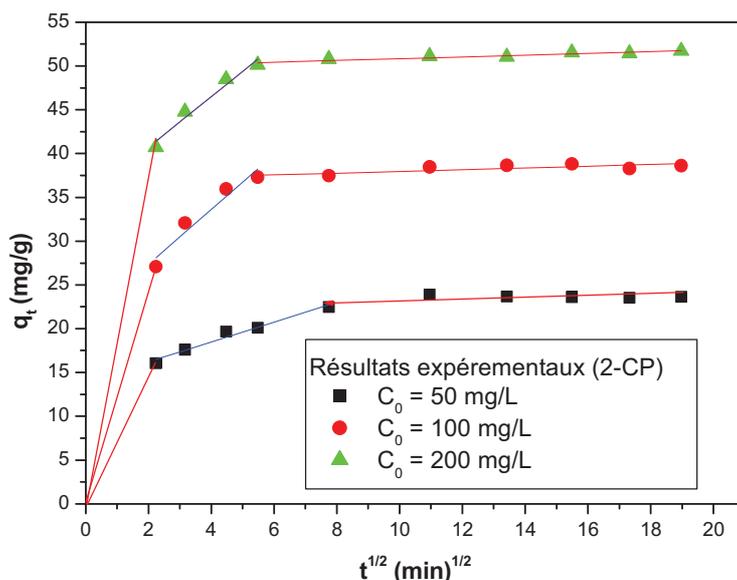


Figure V.B.33 *Modèle de la Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du 2-CP*

Les tracés présentent trois droites indiquant que trois étapes ont eu lieu. La première région est attribuée à la diffusion (du phénol et du 2-CP) à travers la solution ou à travers le film de la couche limite à la surface externe de l'adsorbant. La deuxième région décrit l'adsorption progressive, où la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante. La troisième étape décrit un état d'équilibre entre l'adsorption et la désorption. Cela confirme que le processus de diffusion intraparticulaire n'est pas le seul processus impliqué dans l'adsorption du phénol et du 2-CP sur le SBA, si c'était le cas alors une seule droite aurait été obtenue et qui passerait par l'origine [35].

D'autre part, il peut être déduit que la vitesse d'adsorption du phénol et du 2-CP est contrôlée par trois processus. Sachant que, la pente de chaque partie linéaire k_i donne une indication sur la vitesse d'adsorption et que la valeur de la pente la plus faible correspond à un processus d'adsorption assez lent. Les figures V.B.32-33 ainsi que les valeurs des k_i montrées dans le tableau V.B.6 montrent que dans la première étape la diffusion du phénol et du 2-CP de la solution à la surface externe de l'adsorbant est instantanée (pente élevée). La deuxième partie (pente modérée) est une étape rapide mais progressive qui correspond à la diffusion intraparticulaire. La troisième étape (pente presque nulle) décrit la saturation de l'adsorbant et donc la cinétique d'adsorption est très lente. La valeur de la constante C contient des informations relatives à l'épaisseur de la couche limite et elle augmente de la

deuxième étape à la troisième étape avec l'augmentation de la concentration initiale des polluants, cela pourrait être dû à l'effet de couche limite (Tableau V.B.6). En réalité et selon Ahmad et al. (2014) [36] l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite engendre une diminution du transfert de matière externe qui augmente la probabilité d'un transfert de matière interne. D'après Bellir et al. (2013) [37], les grandes valeurs de C_2 suggèrent que la diffusion à la surface joue un rôle plus important dans la limitation de la vitesse d'adsorption.

Tableau V.B.6 : paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire dans le cas de l'adsorption du phénol et du 2-CP sur le SBA.

Adsorption du Phénol									
	1 ^{ère} étape			2 ^{ème} étape			3 ^{ème} étape		
C_0 (mg/l)	k_1	C_1	R^2	k_2	C_2	R^2	k_3	C_3	R^2
50	6.432	-	-	0.4874	6.10932	0.938	0.03002	8.63747	0.615
100	8.506	-	-	1.80062	7.19522	0.951	0.03866	14.46551	0.541
200	18.291	-	-	1.24585	17.05139	0.968	0.05182	22.38801	0.678
Adsorption du 2-chlorophénol (2-CP)									
	1 ^{ère} étape			Deuxième étape			Troisième étape		
C_0 (mg/l)	k_1	C_1	R^2	k_2	C_2	R^2	k_3	C_3	R^2
50	16.054	-	-	1.1313	13.95512	0.972	0.07073	22.48059	0.336
100	27.079	-	-	3.11625	21.14778	0.939	0.09846	36.98084	0.661
200	40.723	-	-	2.88725	34.95287	0.967	0.10219	49.81022	0.900

D'autre part et d'une façon plus simple, les valeurs de k_1 représentent les quantités adsorbées en (mg/g) d'une façon instantanée (à $t \approx 0$) par la diffusion à travers la couche limitée externe. Les quantités adsorbées d'une façon instantanée représentent plus de 70% des quantités adsorbées durant le processus global, le reste peut être attribué à la diffusion intraparticulaire.

V.B.5 Etude thermodynamique de l'adsorption du phénol

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Pour réaliser

l'étude thermodynamique de l'adsorption du phénol, il est indispensable d'examiner l'effet de la température sur l'efficacité du processus.

V.B.5.1 Etude de l'effet de la température

L'effet de la température a été évalué dans le cas de l'adsorption du phénol sur le SBA pour trois différentes températures (20, 30 et 55°C) tout en maintenant les autres paramètres constants. L'effet de la température sur la capacité d'adsorption du phénol sur le SBA est étudié par la construction des isothermes d'adsorption du phénol pour les trois précédentes températures (Figure V.B.32).

La figure V.B.34 montre que la capacité d'adsorption du phénol diminue avec l'augmentation de la température du système, indiquant que le processus d'adsorption du phénol sur le SBA est exothermique. Cette conclusion sera confirmée par le calcul de l'enthalpie d'adsorption.

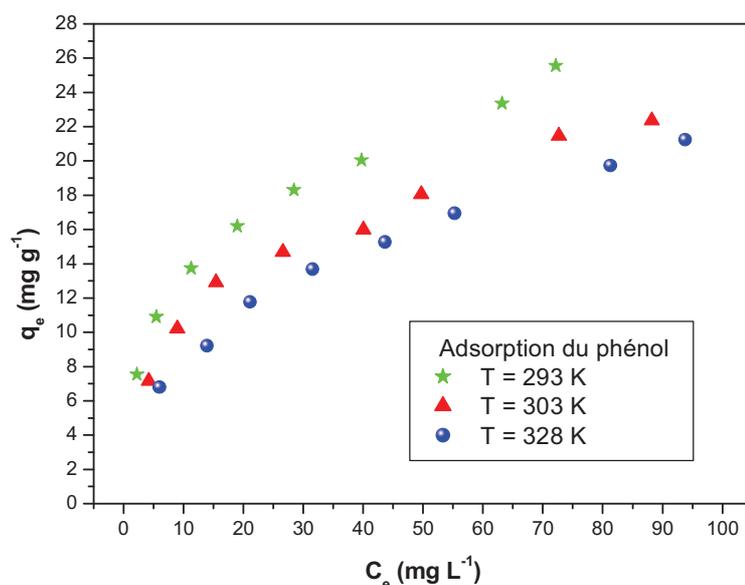


Figure V.B.34 Effet de la température sur la capacité d'adsorption du phénol ($T=20, 30$ et 55 °C)

Les isothermes d'adsorption du phénol ont été modélisées à différentes températures par les modèles de Langmuir et Freundlich. Les résultats sont représentés sur la figure V.B.34 et les paramètres des deux modèles sont regroupés dans le tableau V.B.6.

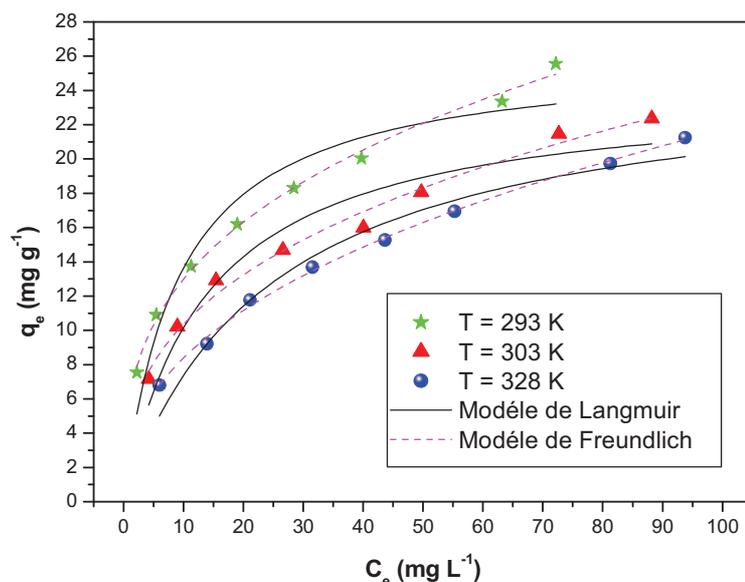


Figure V.B.35 Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol par les modèles de Langmuir et de Freundlich ($T=20, 30$ et 55 °C)

D'après la figure V.B.33 précédente, le modèle de Freundlich représente mieux nos résultats expérimentaux et cela en dépit de la variation de la température du système.

Tableau V.B.7 : Détermination des paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du phénol à différentes température (20, 30 et 55 °C)

Modèle	293 K	303 K	328 K
Langmuir			
q_m (mg/g)	26.159 ± 1.772	24.147 ± 1.603	25.391 ± 1.642
K_L (l/mg)	0.1093 ± 0.0271	0.0725 ± 0.0166	0.0408 ± 0.0074
K_L (l/mol)	10286	6822.975	3839.688
R_L	$0.044 < R_L < 0.313$	$0.064 < R_L < 0.408$	$0.109 < R_L < 0.551$
R^2	0.927	0.936	0.964
Freundlich			
K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{l mg}^{-1})^{1/n}$)	6.059 ± 0.229	4.581 ± 0.319	3.239 ± 0.112
n	3.024 ± 0.094	2.823 ± 0.143	2.422 ± 0.054
R^2	0.996	0.989	0.998

Les facteurs de corrélation élevés du modèle de Freundlich confirment que l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sont mieux décrits par le modèle de Freundlich que par le modèle de Langmuir. Les valeurs du coefficient de séparation R_L , obtenus à partir du modèle de Langmuir ont une tendance à augmenter en fonction de la température mais sont toujours comprises entre 0 et 1 ce qui confirme que l'adsorption est favorable même à une température élevée. D'autre part le coefficient adimensionnel n du modèle de Freundlich diminue légèrement avec l'augmentation de la température, signifiant que l'adsorption est plus intense à température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$). La valeur de n est toujours supérieure à 2, d'où la bonne capacité de rétention de l'adsorbant vis-à-vis de l'élimination du phénol même à des températures plus élevées que la température ambiante.

Les résultats obtenus montrent que le phénol est mieux adsorbé à température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$) qu'à haute température. Ceci est adéquat pour le cas du traitement des effluents domestiques d'eau usée où la température de l'eau est inférieure à 20°C .

V.B.5.2 Détermination des paramètres thermodynamiques

L'étude de l'effet de la température permet d'accéder aux paramètres thermodynamiques tels que ΔH° , ΔG° et ΔS° relatifs au processus d'adsorption du phénol sur le l'adsorbant SBA.

D'après la littérature plusieurs méthodes sont utilisées pour la détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption pour les systèmes (liquide-solide).

Le point commun pour l'ensemble de ces méthodes est le calcul du changement de l'énergie libre standard du système d'adsorption à l'équilibre ΔG° . Dans tous les cas ΔG° est calculé par la relation de Van't Hoff [38] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$$

$$\text{Sachant que : } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\text{Il vient que : } \ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Avec :

ΔG° : Variation de l'énergie libre standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ΔH° : Variation de l'enthalpie standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ΔS° : Variation de l'entropie standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

R : Constante des gaz parfait ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T : Température absolue (Kelvin)

K_c : Constante d'équilibre thermodynamique (adimensionnelle)

Donc la connaissance de la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique K_c (au moins pour trois différentes températures), permet de calculer facilement la valeur de ΔG° pour chaque température. La détermination de ΔH° et ΔS° peut s'effectuer graphiquement par le tracé de $\text{Ln}K_c$ en fonction de l'inverse de la température T^{-1} (diagramme de Van't Hoff). Le tracé de $\text{Ln}K_c$ vs T^{-1} donne une droite dont l'ordonnée à l'origine représente $(\Delta S^\circ/R)$ et la pente représente $(\Delta H^\circ/R)$.

Bien que la démarche pour la détermination des paramètres thermodynamiques s'avère assez facile, le problème majeur réside dans la détermination de la constante d'équilibre thermodynamique K_c .

Dans ce qui suit les différentes méthodes de calcul de la constante d'équilibre thermodynamique « K_c » les plus cités dans la littérature sont présentées, ainsi que les résultats obtenus par chaque méthode dans le cas de l'adsorption du phénol sur le SBA. A la fin une comparaison entre les résultats des différentes méthodes, faite essentiellement sur la base de l'évaluation de l'erreur absolue commise lors du calcul des différents paramètres, est donnée.

a- Détermination de K_c à partir des constantes d'équilibres des isothermes d'adsorption (méthode de Ho et McKay)

Cette méthode est proposée par Ho et McKay (1999) [39] et est utilisée par plusieurs auteurs : Ghosh & Bhattacharyya (2002) [40], Annadurai et al. (2008) [41], Bayramoglu et al. (2009) [42], Liu et al. (2010) [43], He et al. (2010) [44], Gupta et al. (2011) [45] et Foo & Hameed (2012) [46]. La constante d'équilibre thermodynamique K_c est supposée égale à la constante d'équilibre K_L du modèle de Langmuir. La valeur de K_L à l'état de référence est prise par de nombreux auteurs, égale à 1 ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Par contre, Bilgil (2006) [47] a suggéré que la constante K_c doit être déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption la plus représentative des résultats expérimentaux à l'équilibre, l'isotherme de Redlich-Peterson ($K_c = K_{RP}$), dans son cas.

D'autre part, Rozada et al. (2005) [48] et Shih et al. (2012) [49] ont suggéré que la constante d'équilibre de l'isotherme de Freundlich ($K_c = K_F$) peut être utilisée directement.

De leur part, Ajmal et al. (1989) [50] ont proposé de tracer les diagrammes de Van't Hoff ($\ln K_L$ vs $1/T$) et ($\ln K_F$ vs $1/T$) et la constante K_c sera prise à partir du tracé de la droite qui donnera le coefficient de corrélation le plus élevé. D'après leur étude le tracé de ($\ln K_L$ vs $1/T$) a donné plus de linéarité, malgré que l'isotherme de Freundlich a mieux représenté leurs résultats expérimentaux à l'équilibre d'adsorption.

Dans notre cas nous nous sommes limités au calcul de K_c à partir de la constante K_L de l'isotherme de Freundlich. Le diagramme de Van't Hoff de $\ln K_L$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du phénol est représenté sur la figure V.B.36 et les différents paramètres thermodynamiques sont regroupés sur le tableau V.B.8.

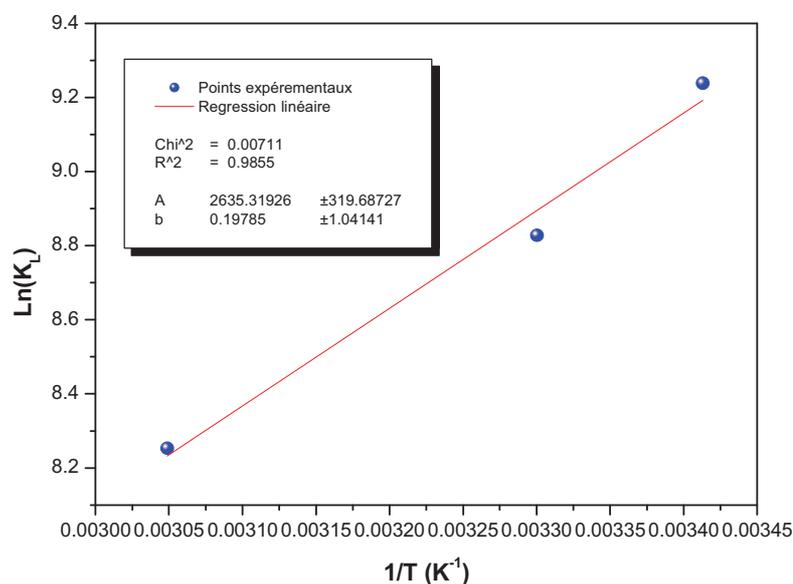


Figure V.B.36 Diagramme de Van't Hoff ($\ln K_L$ vs $1/T$)

Tableau V.B.8 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du phénol sur le SBA (méthode de Ho et McKay)

Constante thermodynamique	Température (K)		
	293	303	328
K_L (L.mol ⁻¹)	10286	6822.975	3839.688
ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	-22.505±2.550	-22.239±1.561	-22.506±0.961
ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	-21.910±2.658		
ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	0.933±8.646		

b- Détermination de K_c Par le calcul du coefficient de distribution K_d (méthode de Biggar et al.)

Cette méthode a été proposée par Biggar et al. (1972) [51] et a été utilisée par Niwas et al. (2000) [52] et Li et al. (2005, 2012) [53,54], en définissant la constante d'équilibre thermodynamique K_c comme suit:

$$K_c = \frac{a_s}{a_e} = \frac{v_s C_s}{v_e C_e}$$

Avec :

a_s : Activité de la solution adsorbée à l'équilibre.

a_e : Activité de la soluté dans la solution à l'équilibre.

C_s : Quantité de l'adsorbant adsorbé par gramme de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g), c'est-à-dire la capacité d'adsorption q_e .

C_e : Concentration résiduelle de l'adsorbant dans la solution à l'équilibre (mg/l ou mmol/l).

v_s : Coefficient d'activité du soluté dans la phase solide (adsorbé).

v_e : Coefficient d'activité du soluté dans la phase fluide (solution).

A l'équilibre d'adsorption la concentration de l'adsorbant dans la solution diminue et tend vers zéro, et les coefficients d'activité seront proches de l'unité. Donc l'équation précédente sera réduite à :

$$K_c = \frac{a_s}{a_e} = \frac{C_s}{C_e}$$

Les valeurs de K_c (pour les différentes températures) sont obtenues en traçant $\ln(C_s/C_e)$ en fonction de C_s et en extrapolant C_s à zéro. Pour chaque température l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue (par interpolation linéaire des moindres carrés) indique la valeur de K_c .

La variation de $\ln(C_s/C_e)$ en fonction de C_s (pour les trois différentes températures) est représentée sur la figure V.B.37, le diagramme de Van't Hoff $\ln K_c$ vs $(1/T)$ sur la figure V.B.38 et les différents paramètres thermodynamiques sont regroupés sur le tableau V.B.9.

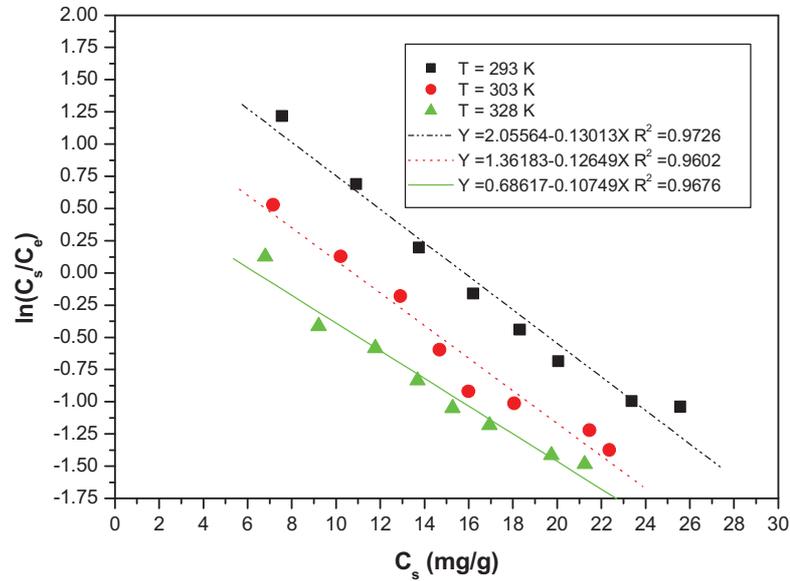


Figure V.B.37 La variation de $\ln(C_s/C_e)$ en fonction de C_s (pour les trois températures : $T=293, 303$ et 328 K)

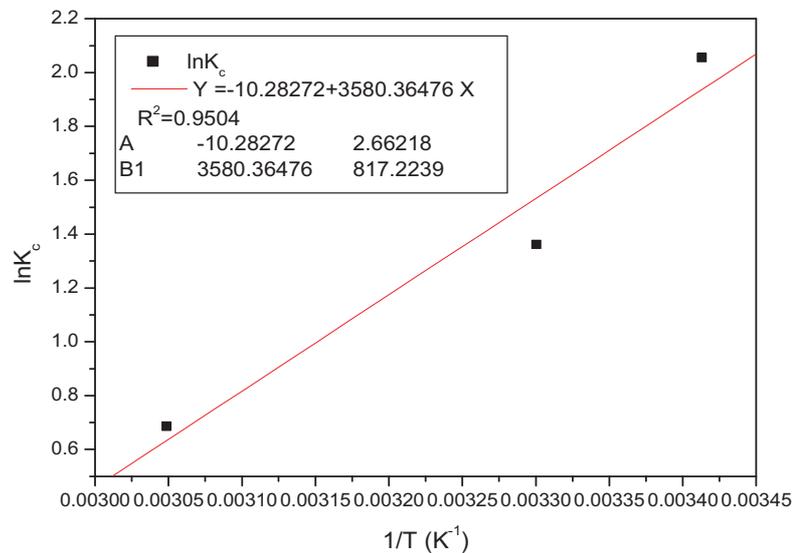


Figure V.B.38 Diagramme de Van't Hoff ($\ln K_c$ vs $1/T$)

Tableau V.B.9 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du phénol sur le SBA (méthode de Biggar et al.)

Constante thermodynamique	Température (K)		
	293	303	328
K_c (L.g ⁻¹)	7.8118	3.9275	1.9861
ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	-5.007±0.389	-3.446±0.427	-1.871±0.330
ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	-30.093±6.794		
ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-86.512±22.140		

c- Détermination de K_c Par le calcul du coefficient de distribution K_d (méthode de Saleem et al.)

Cette méthode a été proposée par Saleem et al. (1992) [55] et citée dans la littérature par de nombreux auteurs : Khan & Khan (1995) [56], Romero-Gonzalez et al. (2005) [57], Sari et al. (2008) [58], Rahchamani et al (2011) [59], Velghe et al. (2012) [60] et Pigatto et al. (2013) [61]. La constante d'équilibre K_c est supposée égale au coefficient de distribution K_d .

$$\text{Avec : } K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

Où :

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g ou mmol/g)

C_e : Concentration de l'adsorbant à l'équilibre (mg/L ou mmol/L)

K_d : Coefficient de distribution de l'adsorption (L.g⁻¹)

Contrairement à la méthode précédente, celle ci peut fournir les paramètres thermodynamiques en chaque point de l'équilibre.

Le diagramme de Van't Hoff est schématisé sur la figure V.B.39 ci-dessous, tandis que les différents paramètres thermodynamiques, obtenus par l'application de la méthode de Saleem et al. pour une concentration initiale ($C_0= 40$ mg/l) sont regroupés sur le tableau V.B.10.

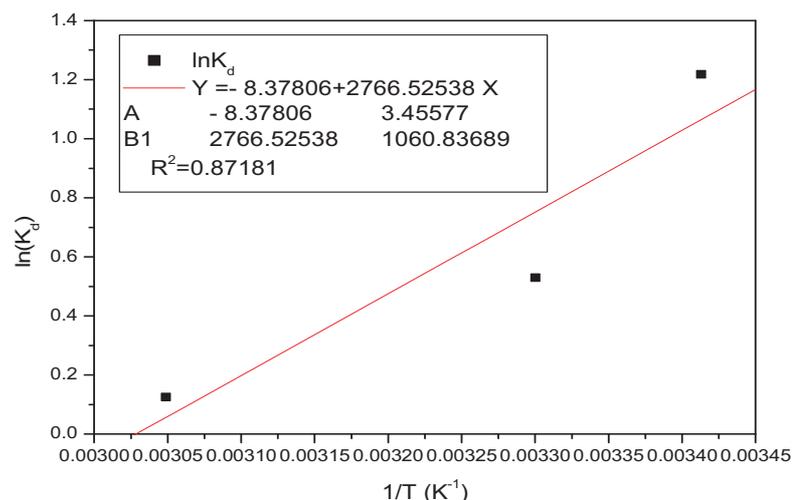


Figure V.B.39 Diagramme de Van't Hoff ($\ln K_d$ vs $1/T$) ($C_0=40\text{mg/L}$)

Tableau V.B.10 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du phénol sur le SBA (méthode de Saleem et al.)

Constante thermodynamique	Température (K)		
	293	303	328
K_d (L.g ⁻¹)	3.38067	1.6978	1.13367
ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	-8.235	-4.277	-3.091
ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	-23.001±8.820		
ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-69.655±28.733		

d- Détermination de K_c à partir de la concentration de l'adsorbant dans la phase fluide et dans la phase liquide (méthode de Namasivayam et Ranganathan)

Cette méthode a été proposée par Namasivayam & Ranganathan (1993) [62] et utilisé par Namasivayam & Yamuna (1995) [63], Bereket et al. (1997) [64], Malkoc et Nuhoglu (2007) [65], Han et al. (2009) [66], Ahmaruzzaman & Laxmi Gayatri (2010) [67] et Belala et al. (2011) [68]. La constante d'équilibre thermodynamique a été calculée à partir du rapport de la concentration à l'équilibre de l'adsorbant dans l'adsorbant C_s (phase solide) et la concentration résiduelle à l'équilibre de l'adsorbant dans la solution C_e (phase fluide).

$$\text{Donc : } K_c = \frac{C_{ad,e}}{C_e}$$

Avec :

$C_{ad,e}$: Concentration à l'équilibre de l'adsorbat dans la phase solide (mg/l)

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/l)

Théoriquement la méthode de Namasivayam et Ranganathan peut fournir les paramètres thermodynamiques en chaque point de l'équilibre, mais les deux auteurs ont suggéré de déterminer les paramètres thermodynamiques à la concentration initiale la plus faible utilisée dans le travail expérimental.

Le diagramme de Van't Hoff ($\ln K_c$ vs $1/T$) est porté sur la figure V.B.40 et les différents paramètres thermodynamiques, obtenus par la méthode Namasivayam & Ranganathan, sont regroupés sur le tableau V.B.11.

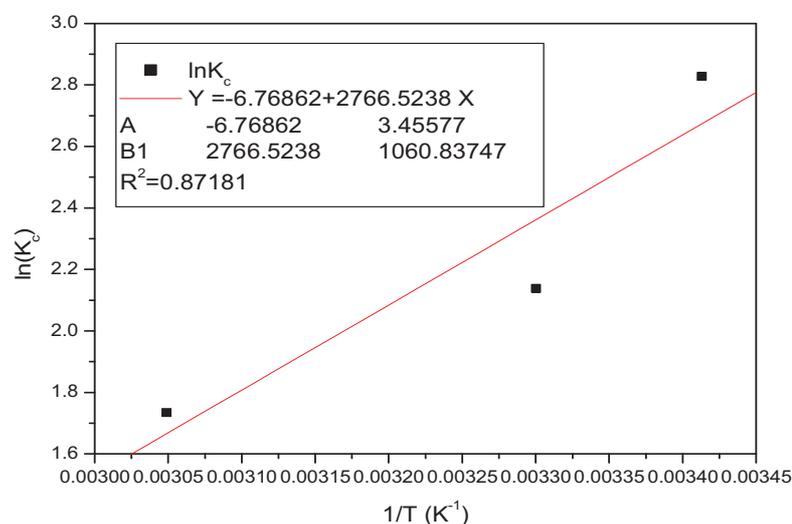


Figure V.B.40 Diagramme de Van't Hoff $\ln K_c$ vs $1/T$ ($C_0=40$ mg/L)

Tableau V.B.11 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du phénol sur le SBA (méthode de Namasivayam & Ranganathan)

Constante thermodynamique	Température (K)		
	293	303	328
K_c (adimensionnel)	16.90334	8.48897	5.66833
ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	- 6.888	- 5.388	- 4.731
ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	-23.001±8.820		
ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-56.274±28.733		

e- Détermination de K_c à partir de la constante n de l'isotherme de Freundlich (méthode Bell & Tsezos)

Bell & Tsezos (1987) [69] ont proposé d'utiliser la constante n de l'isotherme de Freundlich, habituellement utilisée pour évaluer l'intensité de l'adsorption pour le calcul de la constante d'équilibre thermodynamique K_c .

Avec : $n = \ln(K_c)$

Donc : $\Delta G^\circ = -R.T.n$

Dans la littérature cette méthode est utilisée par plusieurs auteurs pour la détermination des paramètres thermodynamiques de l'adsorption : Juang et al. (1999) [70], Wang et al. (2004) [71], Ming (2006) [72] et Yanli & Dongguang (2010) [73].

Le diagramme de Van't Hoff ($\ln K_c$ vs $(1/T)$) est porté sur la figure V.B.41 et les différents paramètres thermodynamiques, obtenus par la méthode Bell & Tsezos, sont regroupés sur le tableau V.B.12.

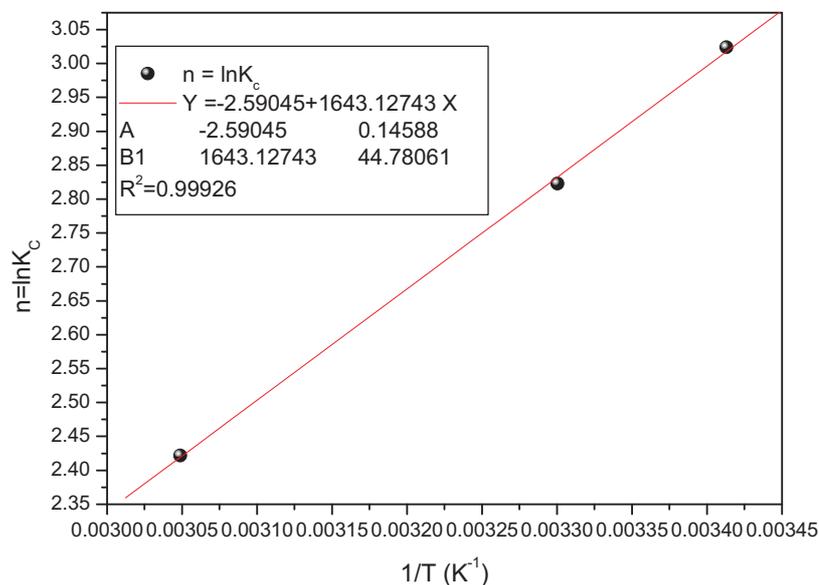


Figure V.B.41 Diagramme de Van't Hoff (n vs $1/T$)

Tableau V.B.12 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du phénol sur le SBA (méthode de Bell et Tsezos)

Constante thermodynamique	Température (K)		
	293	303	328
n (adimensionnel)	3.024±0.094	2.823±0.143	2.422±0.054
ΔG° (KJ.mol ⁻¹)	-7.366±0.229	-7.111±0.360	-6.605±0.147
ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	-13.661±0.372		
ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	-21.533±1.214		

f- Comparaison entre les différents résultats obtenus

Pour mieux comparer les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues par les cinq différentes méthodes, tous les résultats obtenus sont montrés sur le tableau V.B.13 où on remarque que dans l'ensemble une certaine homogénéité existe entre les différentes valeurs issues des différentes méthodes. Pour les trois paramètres thermodynamiques les résultats obtenus ont le même ordre de grandeur sauf pour le paramètre ΔG° obtenu par la méthode de Ho & McKay où les valeurs sont nettement supérieures. L'estimation de l'erreur absolue commise durant le calcul des différents paramètres est acceptable sauf dans le cas du calcul de ΔS° par la méthode de Ho & McKay où l'erreur est supérieure au résultat, donc ce résultat de ΔS° ne sera pas pris en considération.

Tableau V.B.13 : Récapitulatif des paramètres thermodynamiques obtenus par les différentes méthodes

Méthode	Paramètres thermodynamiques				
	$-\Delta G^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)			$-\Delta H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	$-\Delta S^\circ$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
	293 K	303 K	328 K		
Ho et McKay	22.505±2.550	22.239±1.561	22.506±0.961	21.910±2.658	-0.933±8.646 *
Biggar et al.	5.007±0.389	3.446±0.427	1.871±0.330	30.093±6.794	86.512±22.140
Saleem et al.	8.235	4.277	3.091	23.001±8.820	69.655±28.733
Namasivayam et Ranganathan	6.888	5.388	4.731	23.001±8.820	56.274±28.733
Bell et Tsezos	7.366±0.229	7.111±0.360	6.605±0.147	13.661±0.372	21.533±1.214

Les valeurs de ΔG° obtenus sont toutes négatives cela montrent que le processus d'adsorption du phénol sur le SBA est un processus spontané et thermodynamiquement possible. On remarque aussi que plus la température augmente plus la valeur absolue de ΔG°

diminue, cela montre que l'adsorption est plus spontanée à basse température. En général, et d'après Su et al. (2012) [74] la gamme de valeurs de l'énergie libre (ΔG°) pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJ/mol, tandis que pour la chimisorption est comprise entre -80 et -400 kJ/mol. Les valeurs de ΔG° obtenues par les cinq méthodes sont comprises entre -23 kJ/mol et -3 kJ/mol, indiquant que l'adsorption du phénol sur le SBA est une physisorption.

Les valeurs négatives de l'enthalpie standard ΔH° confirment que l'adsorption du phénol sur le SBA est un processus exothermique. Concernant la nature de l'adsorption les valeurs de ΔH° obtenues sont comprises entre -30 kJ/mol et -13 kJ/mol. D'après Murzin & Salmi (2005) [75] pour une chimisorption la valeur de ΔH° est comprise entre 30 et 70 kJ/mol pour les molécules et entre 100 et 400 kJ/mol pour les atomes et que la valeur de ΔH° pour une physisorption est inférieure à 35 kJ/mol. Ceci montre que le processus de l'adsorption du phénol sur le SBA est de nature physique. D'autre part et selon la chaleur d'adsorption des différentes forces (Tableau V.B.14) déterminée par Von Oepen et al. (1991) [76], les mécanismes d'adsorption du phénol sur le SBA sont principalement attribués à la liaison du phénol par liaison hydrogène avec l'adsorbant et aux attractions dipolaires entre les molécules du phénol et d'eau.

Tableau V.B.14 : Chaleur d'adsorption équivalente aux différentes forces.

Chaleur d'adsorption (kJ/mol)	Nature des forces ou des liaisons
4-10	Forces de répulsion de Van der Waals
≈ 3	Action hydrophobe
2-40	Liaison hydrogène
≈ 40	Echange d'ions
2-29	Attraction dipolaire
>60	Liaisons chimiques

Les valeurs négatives de l'entropie standard ΔS° trouvées montrent clairement que l'arrangement des molécules de phénol est plus ordonné sur la surface de l'adsorbant.

V.B.6 Evaluation de la qualité de l'adsorbant SBA

D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères tels que [77] :

- La capacité d'adsorption ;
- La cinétique d'adsorption ;
- La sélectivité ;
- La régénération ;
- Le coût de fabrication
- Les propriétés mécaniques et chimiques.

Pour évaluer la qualité de l'adsorbant à base de boue (SBA) préparé par activation chimique avec l'acide sulfurique, seules la capacité et la cinétique d'adsorption ont été considérées.

V.B.6.1 Evaluation de la capacité d'adsorption

Les industriels cherchent toujours des nouveaux adsorbants possédant une grande capacité d'adsorption, car plus celle-ci est grande et plus la performance sera importante et moins le coût d'investissement sera élevé.

Tableau V.B.15 : Evaluation des performances de l'adsorbant SBA

Polluant	Adsorbant	q_m (mg/g)	Référence
Phénol	Boue activé avec H₂SO₄ (SBA)	26.16	Présent travail (publié) [78]
Phénol	CA commercial Filtrasorb-400	205.1	Roostaei and Tezel (2004) [79]
Phénol	Cendres de bois	5.4	Daifullah et Girgis (1998) [80]
Phénol	Boue résiduaire carbonisée	5.56	Otero et al (2003) [81]
Phénol	Boue rouge	59.2	Gupta et al (2004) [82]
Phénol	Charbon de « Samla »	13.3	Ahmaruzzaman et Sharma (2005) [83]
Phénol	Cendres de betterave	23.83	Srivastava et al (2006) [84]
Phénol	Bentonite activé thermiquement	1.30	Al-Asheh et al (2003) [85]
2-CP	Boue activé avec H₂SO₄ (SBA)	47.98	Présent travail (publié) [6]
2-CP	Cendres volantes de charbon	0.8-1.0	Kao et al (2000) [86]
2-CP	Charbon actif commercial	380.2	Aksu & Yener (2001) [87]
3-CP	Cendres volantes	20	Akgerman & Zardkoohi (1996) [88]
4-CP	Charbon de « Samla »	50	Ahmaruzzaman et Sharma (200) [39]
4-CP	Bentonite naturelle	10.63	Koumanova & Peeva (2002) [89]

Pour évaluer la capacité d'adsorption du SBA les résultats obtenus dans le cas d'élimination du phénol et du 2-CP ont été comparés avec ceux de la littérature. Les résultats sont regroupés sur le Tableau V.B.15 où il peut être constaté que la capacité pour éliminer le phénol et le 2-CP est acceptable, comparativement à la capacité d'autres adsorbants de la même catégorie c'est-à-dire les adsorbants à faible coût. Cependant la capacité d'adsorption de notre adsorbant (le SBA) reste faible par rapport à celle du charbon actif commercial.

V.B.6.2 Evaluation de la cinétique d'adsorption

La recherche de meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption a conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter la rétention horaire et de diminuer l'investissement. De ce fait, un bon adsorbant doit donc posséder non seulement une grande capacité d'adsorption mais aussi des propriétés cinétiques satisfaisantes (c'est-à-dire une grande vitesse d'adsorption).

Pour un procédé d'adsorption, le temps opérationnel est la durée nécessaire pour approcher l'équilibre (généralement admettant qu'il y a équilibre lorsque $q_t/q_e = 0.95$). Le temps opérationnel est un paramètre important à l'échelle industrielle car il est lié directement au dimensionnement du procédé.

Le temps opérationnel peut être déterminé directement par la constante k_1 si la cinétique d'adsorption est de pseudo premier ordre [90]. Dans le cas où la cinétique d'adsorption est du pseudo deuxième ordre (notre cas) le temps opérationnel peut être déterminé par le rapport k_2q_e [91].

Tseng et al (2010) [91] ont proposé un classement pour les processus d'adsorption et cela suivant la valeur de k_2q_e (voir Tableau V.B.16).

Tableau V.B.16 : Classification des processus d'adsorption suivant « k_2q_e »

Valeur de k_2q_e (min^{-1})	Classification du processus
$k_2q_e < 0.01$	Processus lent
$0.01 < k_2q_e \leq 0.1$	Processus relativement rapide
$0.1 < k_2q_e \leq 0.8$	Processus rapide
$k_2q_e > 0.8$	Processus extrêmement rapide

Les résultats concernant la modélisation de la cinétique d'adsorption du phénol et du 2-CP par le modèle PSO (voir Tableaux V.B.4 et V.B.5), montrent clairement que le rapport

k_2q_e est compris entre 0.85 et 2.11 pour le phénol ($0.85 \leq k_2q_e \leq 2.11$) et entre 0.3 et 0.69 pour le 2-CP ($0.30 \leq k_2q_e \leq 0.69$). Ce résultat permet de dire que le processus d'adsorption est un processus extrêmement rapide dans le cas du phénol et un processus rapide dans le cas du 2-CP.

Tableau V.B.17 : Valeur du paramètre k_2q_e du modèle PSO dans le cas de l'adsorption des dérivés phénoliques sur des différents adsorbants.

polluant	Adsorbant	k_2q_e (min^{-1})	processus	Référence
Phénol	Déchets ménagers	0.00354	Lent	Xiaoli et Youcai (2006) [92]
Phénol	Chitine (10°C)	0.0495	Rel. rapide	Dursun et Kalayci (2005) [93]
Phénol	Chitine (40°C)	0.0781	Rel. rapide	Dursun et Kalayci (2005) [93]
2-CP	Déchets ménagers	0.0919	Rel. rapide	Xiaoli et Youcai (2006) [92]
Phénol	CA végétale	0.113	Rapide	Juang et al. (2000) [94]
4-CP	CA	0.200	Rapide	Radhika et Palanivelu (2006) [95]
3-CP	CA végétale	0.204	Rapide	Juang et al. (2000) [94]
Phénol	CA Commercial	0.206	Rapide	Srivastava et al. (2006) [84]
4-CP	Résine XAD-4 (35°C)	0.217	Rapide	Bilgili (2006) [96]
4-CP	Zéolite-HDTMA	0.234	Rapide	Kuleyin (2007) [97]
Phénol	Zéolite-HDTMA	0.249	Rapide	Kuleyin (2007) [97]
Phénol	Zéolite-BDTDA	0.297	Rapide	Kuleyin (2007) [97]
2-CP	SBA	0.300	Rapide	Présent travail (publié) [78]
4-CP	Résine XAD-4 (35°C)	0.306	Rapide	Bilgili (2006) [96]
4-CP	CA	0.320	Rapide	Tseng et Tseng (2005) [98]
Phénol	CA de la cane à sucre	0.370	Rapide	Juang et al. (2000) [94]
4-CP	CA Commercial	0.479	Rapide	Radhika et Palanivelu (2006) [95]
4-CP	CA Commercial	0.651	Rapide	Xiaoli et Youcai (2006) [92]
Phénol	CA « balle de riz » (50°C)	0.790	Rapide	Kennedy et al (2007) [99]
Phénol	SBA	0.850	Ext. rapide	Présent travail (publié) [6]
4-CP	CA Commercial	0.863	Ext. rapide	Radhika et Palanivelu (2006) [95]
Phénol	CA « balle de riz » (40°C)	0.884	Ext. rapide	Kennedy et al (2007) [99]
2,4-DCP	CA Commercial	0.977	Ext. rapide	Xiaoli et Youcai (2006) [92]
Phénol	CA « balle de riz » (30°C)	0.984	Ext. rapide	Kennedy et al (2007) [99]

Le tableau V.B.17 regroupe quelques valeurs du rapport k_2q_e pour l'adsorption des phénols issus de la littérature.

Les résultats mentionnés sur le tableau V.B.17 montrent qu'un seul processus d'adsorption des phénols est classé comme un processus lent avec un rapport $k_2q_e = 0.00354 \text{ min}^{-1}$, évidemment un rapport k_2q_e faible implique un temps opérationnel long signifiant que

le processus d'adsorption n'est pas économique même si l'adsorbant a une bonne capacité d'adsorption. Aussi la majorité des processus d'adsorption des phénols sont des processus rapides et d'autres extrêmement rapides.

Références bibliographiques :

- [1] Thipkhunthod, P., Meeyoo, V., Rangsunvigit, P., Kitiyanan, B., Siemanond, K., & Rirksomboon, T. (2005). Predicting the heating value of sewage sludges in Thailand from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, 84(7), 849-857.
- [2] Rouquerol, F., Luciani, L., Llewellyn, P., Denoyel, R., & Rouquerol, J. (2003). Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 2(P1050), p1050-1.
- [3] Dhaouadi, H., & M'Henni, F. (2008). Textile mill effluent decolorization using crude dehydrated sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*, 138(1), 111-119.
- [4] Monsalvo, V. M., Mohedano, A. F., & Rodriguez, J. J. (2011). Activated carbons from sewage sludge: application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. *Desalination*, 277(1), 377-382.
- [5] Rio, S., Faur-Brasquet, C., Coq, L. L., Courcoux, P., & Cloirec, P. L. (2005). Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation—application to air and water treatments. *Chemosphere*, 58(4), 423-437.
- [6] Bousba, S., & Meniai, A. H. (2013). Adsorption of 2-Chlorophenol onto Sewage Sludge based Adsorbent: Equilibrium and Kinetic Study, *Chemical Engineering Transactions*, 35, 859-864
- [7] Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., & Ren, L. (2014). Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresour. Technol.*, 164, 47-54.
- [8] Droussi, Z., D'orazio, V., Provenzano, M. R., Hafidi, M., & Ouattmane, A. (2009). Study of the biodegradation and transformation of olive-mill residues during composting using FTIR spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Journal of hazardous materials*, 164(2), 1281-1285.
- [9] Iqbal, M., Saeed, A., & Zafar, S. I. (2009). FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd²⁺ and Pb²⁺ removal by mango peel waste. *Journal of hazardous materials*, 164(1), 161-171.
- [10] Demirbas, A. (2004). Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 243-248.
- [11] Pan, J., Li, G., Chen, Z., Chen, X., Zhu, W., & Xu, K. (2009). Alternative block polyurethanes based on poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) and poly(ethylene glycol). *Biomaterials*, 30(16), 2975-2984.

- [12] Zhang, B., Xiong, S., Xiao, B., Yu, D., & Jia, X. (2011). Mechanism of wet sewage sludge pyrolysis in a tubular furnace. *International journal of hydrogen energy*, 36(1), 355-363.
- [13] Chia, C. H., Gong, B., Joseph, S. D., Marjo, C. E., Munroe, P., & Rich, A. M. (2012). Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM-EDX. *Vibrational Spectroscopy*, 62, 248-257.
- [14] Bellir, K. (2013). Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales : application dans l'imperméabilisation des CET. (Thèse de doctorat, université Constantine 3, Algérie)
- [15] Chen, T., Zhang, Y., Wang, H., Lu, W., Zhou, Z., Zhang, Y., & Ren, L. (2014). Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresource technology*, 164, 47-54.
- [16] Méndez, A., Tarquis, A. M., Saa-Requejo, A., Guerrero, F., & Gascó, G. (2013). Influence of pyrolysis temperature on composted sewage sludge biochar priming effect in a loamy soil. *Chemosphere*, 93(4), 668-676.
- [17] Yuan, H., Lu, T., Zhao, D., Huang, H., Noriyuki, K., Chen, Y. (2013). Influence of temperature on product distribution and biochar properties by municipal sludge pyrolysis. *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 15 (3), 357-361.
- [18] De Filippis P., Di Palma L., Petrucci E., Scarsella M., Verdone N. (2013). Production and Characterization of Adsorbent Materials from Sewage Sludge by Pyrolysis, *Chemical Engineering Transactions*, 32, 205-210
- [19] Patnukao, P., & Pavasant, P. (2008). Activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresource technology*, 99(17), 8540-8543.
- [20] Stambach, M. R., Kraaz, B., Hagenbucher, R., & Richarz, W. (1989). Pyrolysis of sewage sludge in a fluidized bed. *Energy & fuels*, 3(2), 255-259.
- [21] Mistry, B. (2009). *A Handbook of Spectroscopic Data Chemistry: UV, IR, PMR, CNMR and Mass Spectroscopy*. Oxford Book Company.
- [22] Khalid, M., Joly, G., Renaud, A., & Magnoux, P. (2004). Removal of phenol from water by adsorption using zeolites. *Industrial & engineering chemistry research*, 43(17), 5275-5280.
- [23] Zhang, J. (2013). Phenol Removal from Water with Potassium Permanganate Modified Granular Activated Carbon. *Journal of Environmental Protection*, 4, 411.
- [24] Mohamed, E. F. (2011). Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation. (Thèse de Doctorat, université de Toulouse, France)

- [25] Namasivayam, C., & Kavitha, D. (2003). Adsorptive removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbon. *Journal of hazardous materials*, 98(1), 257-274.
- [26] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- [27] Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1), 381-394.
- [28] Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42(1), 83-94.
- [29] Wu, F. C., Tseng, R. L., & Juang, R. S. (2001). Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. *Environmental technology*, 22(6), 721-729.
- [30] Sarkar, D., & Chattoraj, D. K. (1993). Activation parameters for kinetics of protein adsorption at silica-water interface. *Journal of colloid and interface science*, 157(1), 219-226.
- [31] Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, 10(5), 716-724.
- [32] Ho, Y. S., & McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34(3), 735-742.
- [33] Weber, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89(17), 31-60.
- [34] Cheung, W. H., Szeto, Y. S., & McKay, G. (2007). Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*, 98(15), 2897-2904
- [35] Ho, Y. S. (2003). Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water Research*, 37(10), 2323-2330.
- [36] Ahmad, M. A., Puad, N. A. A., & Bello, O. S. (2014). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. *Water Resources and Industry*, 6, 18-35.
- [37] Bellir, K., Lehocine, M. B., & Meniai, A. H. (2013). Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite. *Desalination and Water Treatment*, 51(25-27), 5035-5048.
- [38] Chilamkurthi, S., Sevillano, D. M., Albers, L. H., Sahoo, M. R., Verheijen, P. J., van der Wielen, L. A., ... & Ottens, M. (2014). Thermodynamic description of peptide adsorption on mixed-mode resins. *Journal of Chromatography A*, 1341, 41-49.

- [39] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- [40] Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295-300.
- [41] Annadurai, G., Ling, L. Y., & Lee, J. F. (2008). Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of hazardous materials*, 152(1), 337-346.
- [42] Bayramoglu, G., Gursel, I., Tunali, Y., & Arica, M. Y. (2009). Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets. *Bioresource technology*, 100(10), 2685-2691.
- [43] Liu, Q. S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J. P., & Li, N. (2010). Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157(2), 348-356.
- [44] He, J., Hong, S., Zhang, L., Gan, F., & Ho, Y. S. (2010). Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite. *Fresenius Environmental Bulletin*, 19(11), 2651-2656.
- [45] Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., & Nayak, A. (2011). A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 891-901.
- [46] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2012). Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. *Bioresource technology*, 104, 679-686.
- [47] Bilgili, M.S., 2006. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by XAD-4 resin: isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *J. Hazard. Mater.* 137,157-164.
- [48] Rozada, F., Otero, M., Parra, J. B., Morán, A., & García, A. I. (2005). Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres: Characterization and utilization for the removal of pollutants from water. *Chemical Engineering Journal*, 114(1), 161-169.
- [49] Shih, Y. H., Su, Y. F., Ho, R. Y., Su, P. H., & Yang, C. Y. (2012). Distinctive sorption mechanisms of 4-chlorophenol with black carbons as elucidated by different pH. *Science of the Total Environment*, 433, 523-529.
- [50] Ajmal, M., Hussain Khan, A., Ahmad, S., & Ahmad, A. (1998). Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Water Research*, 32(10), 3085-3091.

- [51] Biggar, J. W., & Cheung, M. W. (1973). Adsorption of picloram (4-amino-3, 5, 6-trichloropicolinic acid) on Panoche, Ephrata, and Palouse soils: a thermodynamic approach to the adsorption mechanism. *Soil Science Society of America Journal*, 37(6), 863-868.
- [52] Niwas, R., Gupta, U., Khan, A. A., & Varshney, K. G. (2000). The adsorption of phosphamidon on the surface of styrene supported zirconium (IV) tungstophosphate: a thermodynamic study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 164(2), 115-119.
- [53] Li, Y. H., Di, Z., Ding, J., Wu, D., Luan, Z., & Zhu, Y. (2005). Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb^{2+} on carbon nanotubes. *Water Research*, 39(4), 605-609
- [54] Li, Y., Du, Q., Liu, T., Sun, J., Jiao, Y., Xia, Y., ... & Wu, D. (2012). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene. *Materials Research Bulletin*, 47(8), 1898-1904.
- [55] Saleem, M. M. R. J., Afzal, M., Qadeer, R., & Hanif, J. (1992). Selective adsorption of uranium on activated charcoal from electrolytic aqueous solutions. *Separation science and technology*, 27(2), 239-253.
- [56] Khan, S. A., & Khan, M. A. (1995). Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste Management*, 15(4), 271-282.
- [57] Romero-Gonzalez, J., Peralta-Videa, J. R., Rodriguez, E., Ramirez, S. L., & Gardea-Torresdey, J. L. (2005). Determination of thermodynamic parameters of Cr (VI) adsorption from aqueous solution onto Agave lechuguilla biomass. *The Journal of chemical thermodynamics*, 37(4), 343-347.
- [58] Sari, A., Mendil, D., Tuzen, M., Soylak, M., 2008. Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal* 144, 1e9.
- [59] Rahchamani, J., Mousavi, H. Z., & Behzad, M. (2011). Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies. *Desalination*, 267(2), 256-260.
- [60] Velghe, I., Carleer, R., Yperman, J., Schreurs, S., & D'Haen, J. (2012). Characterisation of adsorbents prepared by pyrolysis of sludge and sludge/disposal filter cake mix. *Water research*, 46(8), 2783-2794.
- [61] Pigatto, G., Lodi, A., Finocchio, E., Palma, M. S., & Converti, A. (2013). Chitin as biosorbent for phenol removal from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 70, 131-139.

- [62] Namasivayam, C., & Ranganathan, K. (1993). Waste Fe (III)/Cr (III) hydroxide as adsorbent for the removal of Cr (VI) from aqueous solution and chromium plating industry wastewater. *Environmental Pollution*, 82(3), 255-261.
- [63] Namasivayam, C., & Yamuna, R. T. (1995). Adsorption of chromium (VI) by a low-cost adsorbent: biogas residual slurry. *Chemosphere*, 30(3), 561-578.
- [64] Bereket, G., Arog, A. Z., & Özel, M. Z. (1997). Removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II), and Zn (II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187(2), 338-343.
- [65] Malkoc, E., & Nuhoglu, Y. (2007). Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr (VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(10), 1020-1029.
- [66] Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z., & Tang, M. (2009). Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal*, 145(3), 496-504.
- [67] Ahmaruzzaman, M., & Laxmi Gayatri, S. (2010). Batch adsorption of 4-nitrophenol by acid activated jute stick char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 173-180.
- [68] Belala, Z., Jeguirim, M., Belhachemi, M., Addoun, F., & Trouvé, G. (2011). Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination*, 271(1), 80-87
- [69] Bell, J. P., & Tsezos, M. (1987). Removal of hazardous organic pollutants by biomass adsorption. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 191-198.
- [70] Juang, R. S., SHIAU, J. Y., & Shao, H. J. (1999). Effect of temperature on equilibrium adsorption of phenols onto nonionic polymeric resins. *Separation science and technology*, 34(9), 1819-1831.
- [71] Wang, Z., Shi, Z., Shi, R., Fan, Y., & Yan, Y. Z. (2004). Studies on Thermodynamic Properties of Adsorption of Theophylline by Phenolic Resin Adsorbents. *CHEMICAL RESEARCH IN CHINESE UNIVERSITIES*, 20(3), 373-376.
- [72] Ming, Z. W., Long, C. J., Cai, P. B., Xing, Z. Q., & Zhang, B. (2006). Synergistic adsorption of phenol from aqueous solution onto polymeric adsorbents. *Journal of hazardous materials*, 128(2), 123-129.
- [73] Yanli, Z., & Dongguang, L. (2010). Adsorption of pyridine on post-crosslinked fiber. *J Sci Ind Res*, 69, 73-6.
- [74] Su, J., Lin, H. F., Wang, Q. P., Xie, Z. M., & Chen, Z. L. (2011). Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite. *Desalination*, 269(1), 163-169.

- [75] Murzin, D. Y., & Salmi, T. (2005). *Catalytic kinetics*. Elsevier.
- [76] Von Oepen, B., Kördel, W., & Klein, W. (1991). Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere*, 22(3), 285-304.
- [77] Meunier F., Sun L.M., Baron G. (2005). *Adsorption – Procédés et applications. Opérations unitaires de traitement*. Technique de l'Ingénieur, J2731.
- [78] Bousba S., Meniai A.H. (2014). Removal of phenol from water by adsorption onto sewage sludge based adsorbent. *Chemical Engineering Transactions*, 40, 235-240.
- [79] Roostaei, N., Tezel, F.H. (2004). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *J. Environ. Manag.* 70, 157–164
- [80] Daifullah, A. A. M., & Girgis, B. S. (1998). Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. *Water research*, 32(4), 1169-1177.
- [81] Otero, M., Rozada, F., Calvo, L. F., Garcia, A. I., & Moran, A. (2003). Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. *Dyes and Pigments*, 57(1), 55-65.
- [82] Gupta, V. K., Ali, I., & Saini, V. K. (2004). Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: an aluminum industry waste. *Environmental science & technology*, 38(14), 4012-4018.
- [83] Ahmaruzzaman, M., & Sharma, D. K. (2005). Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(1), 14-24.
- [84] Srivastava, V. C., Swamy, M. M., Mall, I. D., Prasad, B., & Mishra, I. M. (2006). Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272(1), 89-104.
- [85] Al-Asheh, S., Banat, F., & Abu-Aitah, L. (2003). Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Separation and Purification Technology*, 33(1), 1-10.
- [86] Kao, P. C., Tzeng, J. H., & Huang, T. L. (2000). Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash. *Journal of hazardous materials*, 76(2), 237-249
- [87] Aksu, Z., & Yener, J. (2001). A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste management*, 21(8), 695-702.
- [88] Akgerman, A., & Zardkoohi, M. (1996). Adsorption of phenolic compounds on fly ash. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(2), 185-187.

- [89] Koumanova, B., & Peeva-Antova, P. (2002). Adsorption of p-chlorophenol from aqueous solutions on bentonite and perlite. *Journal of hazardous materials*, 90(3), 229-234.
- [90] Wu, F. C., Tseng, R. L., Huang, S. C., & Juang, R. S. (2009). Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. *Chemical Engineering Journal*, 151(1), 1-9.
- [91] Tseng, R. L., Wu, K. T., Wu, F. C., & Juang, R. S. (2010). Kinetic studies on the adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 2, 4-dichlorophenol from water using activated carbons. *Journal of environmental management*, 91(11), 2208-2214.
- [92] Xiaoli, C., & Youcai, Z. (2006). Adsorption of phenolic compound by aged-refuse. *Journal of hazardous materials*, 137(1), 410-417.
- [93] Dursun, A. Y., & Kalayci, C. S. (2005). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto chitin. *Journal of hazardous materials*, 123(1), 151-157.
- [94] Juang, R. S., Wu, F. C., & Tseng, R. L. (2000). Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels. *Journal of colloid and interface science*, 227(2), 437-444.
- [95] Radhika, M., & Palanivelu, K. (2006). Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis. *Journal of hazardous materials*, 138(1), 116-124.
- [96] Bilgili, M. S. (2006). Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 157-164.
- [97] Kuleyin, A. (2007). Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. *Journal of hazardous materials*, 144(1), 307-315.
- [98] Tseng, R. L., & Tseng, S. K. (2005). Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(2), 428-437.
- [99] Kennedy, L. J., Vijaya, J. J., Kayalvizhi, K., & Sekaran, G. (2007). Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process. *Chemical Engineering Journal*, 132(1), 279-287.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le double contexte de la valorisation des boues résiduaire, issus du procédé de traitement biologique des eaux usées, par leur transformations en supports adsorbants moins coûteux et de l'utilisation des adsorbants développés pour l'élimination des polluants organiques de l'eau.

La bibliographie abondante confirme que le sujet est d'actualité et comporte une grande diversité de résultats issus d'un grand nombre de travaux de recherche et ce de par la grande variété dans la composition de la matière première qui est la boue résiduaire. Assez peu d'études se sont intéressées à l'influence des conditions de préparation des adsorbants sur leurs propriétés morphologiques et physico-chimiques, ou à l'effet de la nature des polluants organiques sur le pouvoir adsorbant des adsorbants à base de boue.

La contribution de la présente étude s'est donc portée d'une part sur l'étude de la préparation de nouveaux adsorbants à base de boue résiduaire issue de la station d'épuration de la ville de Constantine, ainsi que leur application pour l'élimination des polluants organiques de l'eau. Un premier groupe de neuf adsorbants ont été préparés par carbonisation sous différentes températures et différents temps de séjour pour évaluer l'effet de ces deux paramètres sur leurs propriétés morphologiques et physico-chimiques. Un deuxième groupe d'adsorbants ont été préparés par activation chimique avec la soude et l'acide sulfurique. L'adsorbant préparé par activation chimique à l'aide d' H_2SO_4 a montré de meilleures propriétés morphologiques, et donc a été testé point de vue capacité d'adsorption pour l'élimination du phénol et du 2-chlorophénol de l'eau.

Au terme de l'étude relative à la caractérisation de la boue résiduaire brute et des adsorbants, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- L'analyse de la composition chimique globale de la boue résiduaire brute utilisée a montré un pourcentage élevé de cendres (44%), constituant une contrainte pour l'obtention des adsorbants avec une surface spécifique élevée.

- Les mesures du pH en solution et du pH_{PZC} ont montré que la boue résiduaire est de nature basique et le titrage des groupements fonctionnels par la méthode de Boehm a révélé l'existence des groupements acides à la surface de la boue.
- La mesure de la surface spécifique de la boue par la méthode BET a montré que la boue est non-poreuse, avec une surface spécifique inférieure à $1\text{m}^2/\text{g}$.
- Pour les adsorbants préparés par carbonisation, le taux d'activation (burn-off) varie proportionnellement avec la température et la durée d'activation, similairement au cas des cendres et inversement au cas de matières volatiles.
- Les mesures du pH en solution et du pH_{PZC} des adsorbants préparés par carbonisation ont montré que la basicité des adsorbants augmente avec la température de carbonisation.
- Les groupements fonctionnels à la surface des adsorbants préparés par carbonisation sont de nature basique et la basicité des adsorbants est attribuée à la décomposition des groupements acides et à l'augmentation de la teneur en cendres en fonction de la température.
- Les trois adsorbants préparés par carbonisation à basse température (450°C) ont montré un développement acceptable de la surface spécifique et du volume poreux.
- Les deux adsorbants préparés par activation chimique à la soude SBN et à l'acide sulfurique SBA ont révélé des propriétés morphologiques meilleures par rapport à ceux préparés par carbonisation.
- La surface spécifique de l'adsorbant acide SBA ($166.20\text{ m}^2/\text{g}$) est supérieure à celle de l'adsorbant basique SBN ($75.52\text{ m}^2/\text{g}$).

Les résultats expérimentaux issus de l'application de l'adsorbant activé chimiquement à l'acide sulfurique SBA dans l'adsorption, en mode batch, du phénol et du 2-chlorophénol (2-CP), révèlent que :

- La rétention des deux polluants organiques sur le SBA, est extrêmement rapide, avec un taux d'élimination de l'ordre de 70% de la capacité totale atteint dès la mise en contact entre l'adsorbant et les polluants. Le support adsorbant présente donc un intérêt lors de son utilisation dans le domaine de traitement des rejets liquides.

- La présence des sels dans la solution (NaCl et CaCl₂) n'a aucun effet sur la capacité d'adsorption du 2-CP, cela favorise l'utilisation de l'adsorbant dans le traitement des eaux usées.
- La capacité d'adsorption du phénol et 2-CP est indépendante du pH lorsque le $\text{pH} < \text{pKa}$ (les deux espèces sont sous la forme moléculaire) et elle diminue rapidement lorsque le $\text{pH} > \text{pKa}$ (diminution de la forme moléculaire dans la solution).
- Pour les deux polluants étudiés, les isothermes d'adsorption ont été mieux décrites par le modèle de Freundlich, qui s'est avéré adéquat et s'applique correctement aux résultats expérimentaux, confirmant ainsi la réalisation de l'adsorption de ces deux polluants en plusieurs couches et sur une surface hétérogène.
- La forme linéaire du modèle de Freundlich et la première forme linéaire du modèle de Langmuir (Langmuir I) représentent mieux les données expérimentales que les formes non linéaires.
- L'adsorption du phénol et du 2-CP sur le SBA est favorable, l'adsorption du 2-CP est plus favorable que l'adsorption du phénol.
- Les capacités d'adsorption du phénol ($q_m = 26.16 \text{ mg/g}$) et du 2-CP ($q_m = 47.98 \text{ mg/g}$) sont acceptables, comparativement aux capacités des autres adsorbants. Cependant, la capacité d'adsorption de l'adsorbant à base de boue reste faible par rapport à celle du charbon actif commercial.
- La cinétique d'adsorption des deux polluants étudiés est du pseudo deuxième ordre PSO avec des coefficients de corrélation très proches de l'unité, en dépit de la variation des autres paramètres.
- L'application du modèle cinétique de la diffusion intraparticulaire IPD confirme que le processus de diffusion intraparticulaire n'est pas le seul impliqué dans l'adsorption du phénol et du 2-CP sur le SBA et que la diffusion à la surface est prépondérante dans le processus global d'adsorption.
- L'étude thermodynamique d'adsorption du phénol sur le SBA est réalisée selon cinq différentes méthodes dont les valeurs des paramètres thermodynamiques présentent une certaine cohérence permettant de tirer les mêmes conclusions suggérant que l'adsorption est physique et que le processus d'adsorption est spontanée et de nature exothermique.

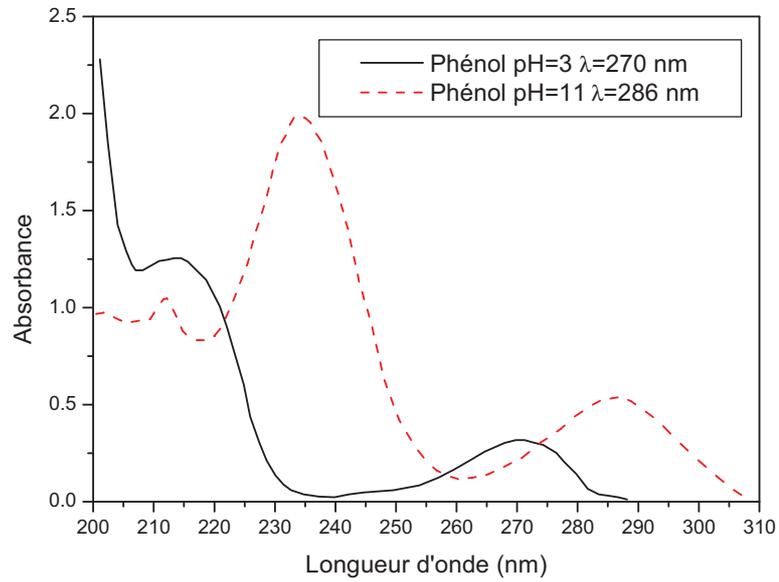
- Selon la classification de Tseng, le processus d'adsorption du phénol est extrêmement rapide et celui du 2-CP est un processus rapide. Cela prouve que l'adsorbant possède des propriétés cinétiques satisfaisantes pour être utilisé à l'échelle industrielle.

A la fin et compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus à travers cette étude, il peut être conclu que les adsorbants à base de boue testés pourraient être considérés comme des adsorbants à bon marché et efficaces pour le traitement des effluents toxiques contaminés par les polluants organiques.

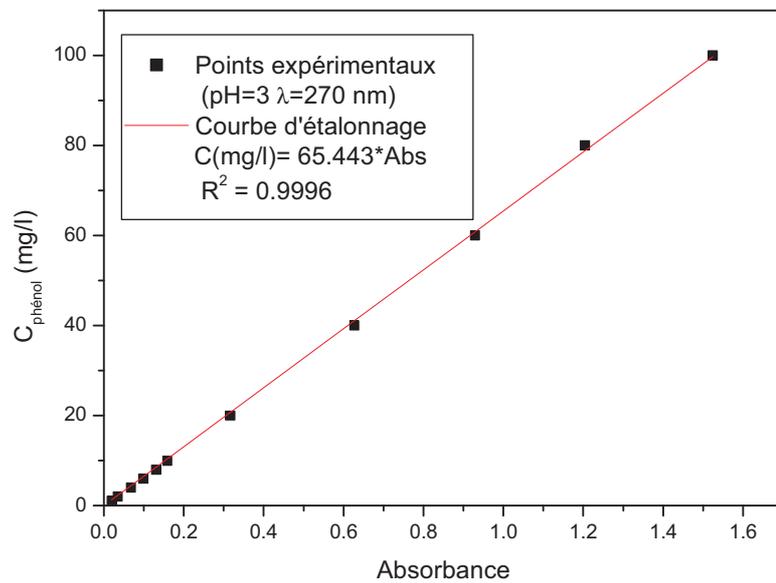
Bien que les résultats obtenus soient satisfaisants, le présent travail peut encore être développé plus. Il est envisagé comme perspectives d'étudier la capacité des adsorbants à retenir d'autres substances toxiques de l'eau, par exemple les métaux lourds et les colorants et aussi de tester d'autres agents d'activation chimique (KOH, $ZnCl_2$ et H_3PO_4). Il serait intéressant de faire des études sur la régénération de l'adsorbant considéré par les méthodes physiques ou chimiques. D'autre part, et vu que les adsorbants à base de boue et la boue résiduaire elle-même sont riches en cendres, il serait intéressant de tester le pouvoir catalytique de ces derniers pour l'oxydation des polluants organiques.

ANNEXE

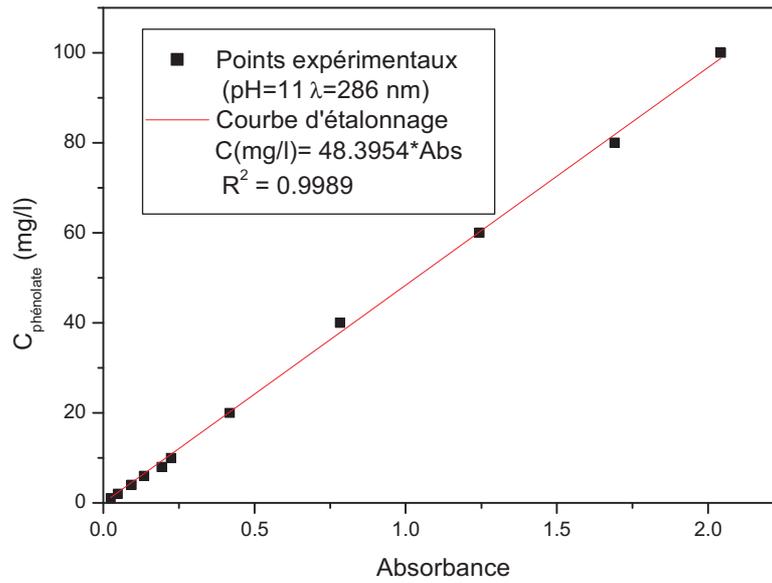
- Spectres UV et courbes d'étalonnage du phénol



Spectres UV du phénol moléculaire (pH=3) et du phénol ionique (pH=11)

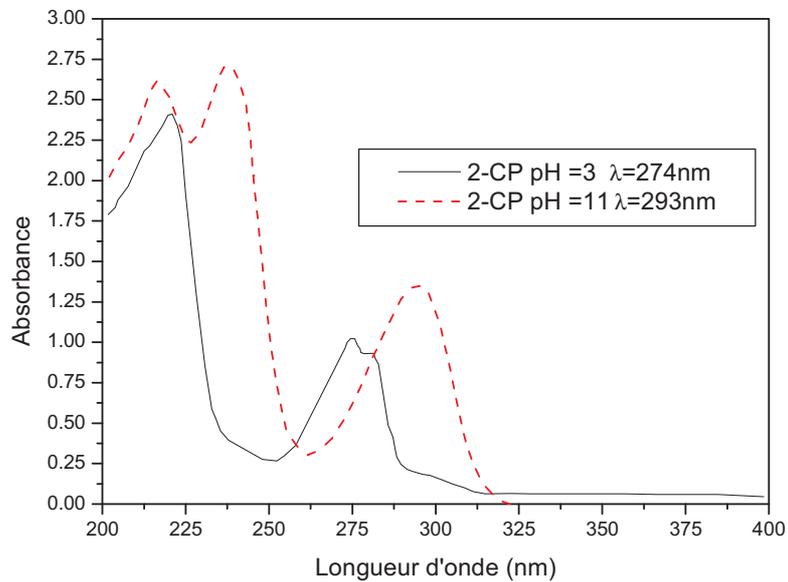


Courbe d'étalonnage du phénol moléculaire (pH=3, λ=270 nm)

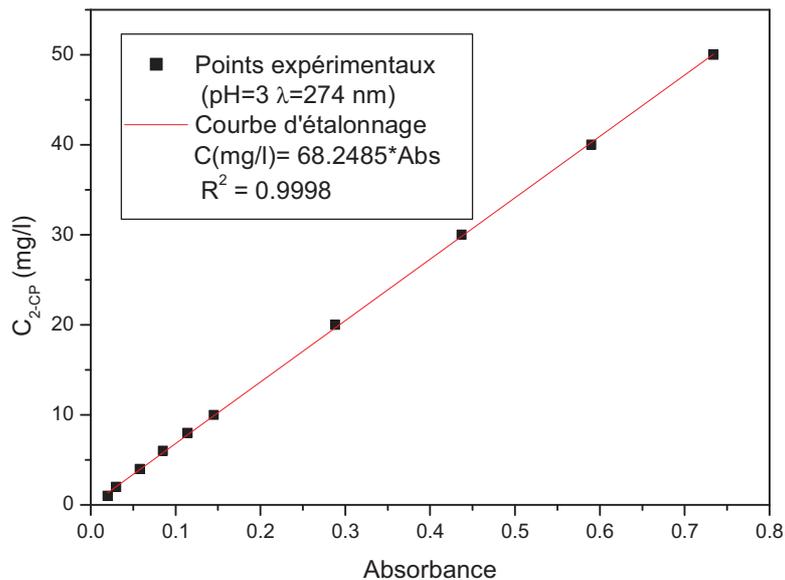


Courbe d'étalonnage du phénol ionique (pH=11, λ =286 nm)

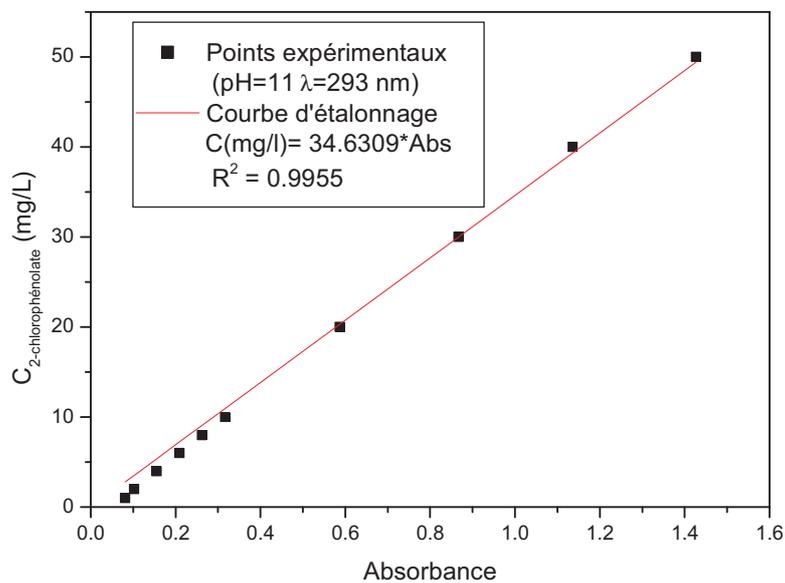
- Spectres UV et courbes d'étalonnage du 2-chlorophénol



Spectres UV du 2-chlorophénol moléculaire (pH=3) et du 2-chlorophénol ionique (pH=11)



Courbe d'étalonnage du 2-CP moléculaire (pH=3, λ =274 nm)



Courbe d'étalonnage du 2-chlorophénol ionique (pH=11, λ =293 nm)

RESUME

L'objectif de cette étude est de préparer des adsorbants à base de boue résiduaire de la station d'épuration de la ville de Constantine (STEP d'Ibn Ziad) et d'évaluer la capacité d'adsorption par rapport à certains polluants organiques, en solutions aqueuses, de celui présentant les meilleurs caractéristiques. Neuf adsorbants ont été préparés par carbonisation (pyrolyse) sous trois températures de pyrolyse 450, 650 et 850°C et en trois temps de pyrolyse de 30, 60 et 120 min. Deux adsorbants ont été préparés par activation chimique à l'aide de NaOH et H₂SO₄. Les caractéristiques chimiques et structurales des adsorbants ont été examinées par l'utilisation de l'analyse chimique globale (taux de cendres, matières volatiles et carbone fixe), de l'analyse chimique de surface (pH en solution, pH_{PZC}, titrage de Boehm et la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)) et de l'analyse morphologique (détermination de la surface spécifique de BET).

L'adsorption, en mode batch, du phénol et du 2-chlorophénol (2-CP) sur l'adsorbant préparé par activation chimique à l'acide sulfurique SBA a été étudiée sous différentes paramètres comme : le temps de contact, la concentration initiale du polluant, la dose de l'adsorbant et le pH de la solution. Le processus d'adsorption des deux polluants a été extrêmement rapide et l'adsorption de la forme moléculaire du phénol et du 2-CP a été indépendante du pH.

Afin de déterminer la meilleure isotherme d'adsorption, les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption ont été analysées par le moyen des deux modèles classiques d'isotherme : Langmuir et Freundlich qui a mieux représenté les résultats expérimentaux obtenus. Le coefficient n du modèle de Freundlich a confirmé que le SBA est un bon adsorbant pour l'élimination du phénol et du 2-CP.

Les modèles cinétiques du pseudo premier ordre PFO et pseudo-second ordre PSO ont été utilisés pour analyser les données cinétiques obtenues à trois concentrations (50, 100 et 200 mg/l). Le modèle cinétique du pseudo second-ordre a été trouvé en assez bonne concordance avec les résultats expérimentaux. L'application du modèle de la diffusion intraparticulaire IPD a permis de conclure que le processus de diffusion intraparticulaire n'est pas le seul impliqué dans l'adsorption du phénol et du 2-CP sur le SBA.

Les paramètres thermodynamiques déterminés dans le cas de l'adsorption du phénol suggèrent que l'adsorption est physique et que le processus d'adsorption est spontané et de nature exothermique.

L'adsorbant utilisé dans ce travail s'est montré comme un matériau performant dans l'élimination du phénol et du 2-chlorophénol de l'eau, et peut être utilisé avec succès dans le traitement des eaux usées.

Mots clés : Boue résiduaire; Adsorbants; caractérisation; polluants organiques; Carbonisation; Activation chimique ; Isotherme, Cinétique, Thermodynamique.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو إعداد المميزات من حمأة الصرف الصحي لمحطة معالجة مياه الصرف الصحي لمدينة قسنطينة (الموجودة ببلدية بن زياد) وتقييم امتزاز بعض الملوثات العضوية الموجودة في الماء على الممتزة المعدة التي أظهرت أحسن الخصائص. تم إعداد تسعة مميزات عن طريق الكربنة (الانحلال الحراري) تحت ثلاث درجات حرارة 450، 650 و 850 درجة مئوية، وثلاث فترات 30، 60 و 120 دقيقة. أعدنا اثنين من المميزات بواسطة التنشيط الكيميائي باستخدام هيدروكسيد الصوديوم وحمض الكبريت. وقد تم إنجاز الخصائص الكيميائية والهيكلية للمميزات عن طريق استخدام التحليل الكيميائي العام (معدل الرماد، المواد المتطايرة و الكربون الثابت)، وتحليل كيميائية السطح (pH، pH_{PZC} ، معايرة Boehm التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء في تحويل فورييه (FTIR) والتحليل المرفولوجي (تحديد السطح النوعي BET).

تم اختبار امتزاز ملوثين عضويين هما الفينول وثاني كلور الفينول على الممتزة المنشطة كيميائيا بواسطة حمض الكبريت وهذا تحت عدة ظروف مختلفة مثل: وقت الاتصال، والتركيز الأولي للملوثات ، جرعة المازة ، والبياش. النتائج بينت ان عملية امتزاز الملوثين هي سريعة للغاية ومستقلة عن البياش عندما يكون الملوثين على حالتها الجزيئية.

لتحديد أيسوثرم الامتزاز الصحيح، تم تحليل البيانات التجريبية للتوازن عن طريق اثنين من النماذج الكلاسيكية هما لنجميور وفرونديلتش. النتائج بينت ان نموذج فرونديلتش يمثل أفضل عملية الامتزاز. أكد المعامل ن لنموذج فرونديلتش أن الممتز المعد هو ممتز جيد لإزالة الفينول وثاني كلور الفينول.

استخدمت نماذج الحركة الزائفة من الدرجة الأولى والثانية لتحليل البيانات التي تم الحصول عليها من أجل دراسة حركية الامتزاز في ثلاث تركيزات (50 و 100 و 200 ملغ / ل). وجدنا أن هناك اتفاق جيد جدا بين نموذج الحركة الزائفة من الدرجة الثانية مع النتائج التجريبية. سمح لنا تطبيق نموذج الانتشار داخل الجسيمات أن نستنتج أن عملية الانتشار الداخلي ليست هي العملية الوحيدة المشاركة في عملية امتزاز الفينول و ثاني كلور الفينول على الممتزة المنشطة بواسطة حمض الكبريت.

تحديد عوامل الديناميكا الحرارية في حالة امتزاز الفينول تشير إلى أن الامتزاز هو عملية فيزيائية تلقائية وناشرة للحرارة.

الممتزة المختبرة في هذا العمل، أظهرت أنها تستطيع أن تكون مادة فعالة لإزالة الفينول وثاني كلور الفينول من الماء، ويمكن أن تستخدم بنجاح في علاج مياه الصرف الصحي.

الكلمات الرئيسية: حمأة الصرف ؛ المميزات؛ توصيف؛ الملوثات العضوية؛ الكربنة؛ التفعيل الكيميائي؛ حركية ؛ أيسوثرم ؛ الديناميكا الحرارية.

Abstract

The aim of this study is to prepare adsorbents from sewage sludge which was collected from a wastewater treatment plant (WWTP) of the city of Constantine, and evaluate the adsorption of some organic pollutants in aqueous solutions, onto the prepared adsorbents. Nine adsorbents were prepared by carbonization (pyrolysis) under three pyrolysis temperatures 450, 650 and 850 °C and three pyrolysis times 30, 60 and 120 min. Two adsorbents were prepared by chemical activation using NaOH and H₂SO₄. The chemical and structural characteristics of adsorbents were accomplished by the use of the overall chemical analysis (ash, volatile matter and fixed carbon), chemical surface analysis (solution pH, pH_{PZC}, Boehm titration and infrared spectroscopy in Fourier transform (FTIR)) and morphological analysis (determination of the specific surface BET).

Batch adsorption of phenol and 2-chlorophenol (2-CP) onto the adsorbent prepared by chemical activation with sulfuric acid (SBA) was studied under different parameters such as: the contact time, the initial concentration of the pollutant, the adsorbent dose of and the the solution pH. The adsorption of the two pollutants process was extremely fast and the adsorption of the molecular form of phenol and 2-CP was independent of pH.

To determine the correct adsorption isotherm, the experimental data of the adsorption equilibrium were analyzed by means of two classical models: Langmuir and Freundlich. The experimental results were best represented by Freundlich model. The coefficient n of Freundlich model confirmed that the SBA was a good adsorbent for the removal of phenol and 2-CP from water.

Kinetic models of pseudo-first order PFO and pseudo-second order PSO were used to analyze the kinetic data obtained at three concentrations (50, 100 and 200 mg / l). The kinetic model of the pseudo-second order was found in very good agreement with experimental results. The application of the intraparticle diffusion model IPD confirmed that the process of intraparticle diffusion is not the only one involved in the adsorption of phenol and 2-CP on the SBA.

Thermodynamic parameters were determined in the case of phenol adsorption and suggest that the adsorption is physical in nature and the process is spontaneous and exothermic.

The adsorbent used in this work showed that it can effectively be a performing material for the removal of phenol and 2-chlorophenol from water, and can be used successfully in the wastewater treatment.

Keywords: Sewage sludge; Adsorbents; Characterization; Organic pollutants; Carbonization; Chemical activation; Isothermes, Kinetics, Thermodynamic.