

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURET DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DE CONSTANTINE 3
FACULTE DE GENIE DES PROCEDES**

THESE

En vue de l'obtention

**DOCTORAT EN SCIENCES
EN GENIE DES PROCEDES**

Présentée par

ZAMOUCHE Meriem

**Etude et caractérisation de
certains
matériaux comme adsorbants**

Devant le Jury :

**Mr A-H. MENIAI
Mr M. BENCHEIKH
LEHOCINE**

**Mme N. DEBBACHE
Mme N. DAAS
Mme O.LOUAER
Mr K.DERBAL**

Mme S.ARRIS

**Pr. Univ. Constantine 3
Pr. Univ. Constantine 3**

**Pr. Univ. Constantine
MCA. Univ. Annaba
MCA. Univ. Constantine 3
MCA. l'Ecole polytechnique de
Constantine
MCA. Univ. Constantine 3**

**Président
Directeur**

**Examineur
Examineur
Examinatrice
Examineur**

Invitée

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier l'effet de l'activation thermique et chimique, de la boue (BB) de station d'épuration et des pommes de cèdre (PC), sur la sorption de la Rhodamine B, colorant basique. Le traitement thermique est réalisé par calcination à des températures entre 200 et 600 °C, pour des durées allant de 30 à 300 min. L'activation chimique est appliquée en considérant différents, agents activant (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4), concentrations, taux d'imprégnation (IR) et enfin la température d'imprégnation. Les résultats trouvés révèlent que l'activation chimique est meilleure pour les deux sorbants. Les conditions optimales d'activation par l'acide nitrique correspondent à une concentration de 2 mole/L et un IR de 20 :1 (volume/poids)(mL/g) à la température ambiante pour les PC, et par l'acide sulfurique à une concentration de 0.1 mole/L et un IR de 25 :1 (volume (mL)/poids (g)) à la température ambiante pour la BB.

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées, le dosage de Bohem a montré que l'activation chimique de la boue par les acides a enrichie sa surface en groupements fonctionnels acides, alors que le traitement thermique n'a pas beaucoup d'effet sur la charge de surface du sorbant. L'analyse thermogravimétrique ATG, a montré la présence de deux zones de perte de masse. L'observation par microscope à balayage (MEB) montrent bien l'amélioration de la structure interne des échantillons ce qui est en accord avec les valeurs de la surface spécifique BET obtenues qui confirment bien l'utilité du traitement chimique de la boue par le H_2SO_4 . La caractérisation par RX révèle que la boue a une structure similaire à l'argile.

L'effet des paramètres opératoires a été étudié pour la boue brute (BB) et la boue traitée chimiquement ($\text{BA}_{\text{S}0.1}$). Il a été trouvé que la température de la solution et la force ionique n'ont pas d'effet sur la sorption du colorant par les deux boues considérées. Un maximum de sorption est obtenu pour une vitesse de 300 tr/min. De plus, ce même constat est valable pour la $\text{BA}_{\text{S}0.1}$ et la BB à pH 2 et 3 successivement. Dans tous les cas de figure, le traitement a amélioré la boue vis-à-vis de la sorption.

Les modèles cinétiques de Weber et Morris et Boyd ont été appliqués, on constate que la diffusion dans les pores est plus résistante que la diffusion externe pour les deux boues. La cinétique de sorption pour les deux boues est de pseudo-second ordre.

Les isothermes de sorption de la RhB par la BB et la $\text{BA}_{\text{S}0.1}$ ont montrés des allures de type L. Les données expérimentales de sorption de la RhB suivent le modèle de Freundlich et la forme linéaire II du modèle de Langmuir. Le modèle de Fowler-Guggenheim montre qu'il y a répulsion entre les molécules sorbées. Le modèle de Kiselev montre qu'il n'y a pas de formation de complexe entre les molécules sorbées. Le modèle de Harkins-Jura ne peut pas décrire les données expérimentales de sorption de la RhB par les deux types de boues. Les paramètres thermodynamiques calculés indiquent que le processus de sorption par les deux boues est spontané, endothermique et qu'il y a affinité entre la Rhodamine B et la surfaces des boues.

Mots clés : Sorption, Activation chimique, Traitement thermique, boue, pomme de cèdre.

Abstract

The aim of this work is to study the effect of calcination and chemical treatment applied to the two chosen sorbent, sewage sludge (BB) and cedar apples (PC) on the sorption of basic dye Rhodamine B. calcination treatment is produced by heating the sorbat at temperatures between 200 and 600°C for during time from 30 to 300 min. Chemical activation is applied by varying the activating agent (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaOH , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4), its concentration, the impregnation ratio (IR) and then the impregnation temperature. The results show that the chemical activation is the best treatment for both sorbents. Thus, the optimal conditions were activated by nitric acid at 2 mol / L with an IR of 20 (mL/g) at room temperature for cedar apples, and sulfuric acid at a 0.1 mol / L and an IR of 25 (mL/g) at room temperature for sewage sludge.

Different characterization techniques were used, the Bohem titration showed that the chemical activation by acid enriched the sewage sludge surface by acids functional groups, but the calcination treatment has no effect on the sorbent surface charge. Thermogravimetric analysis TGA showed the presence of two weight loss regions. Observation by scanning electron microscope (SEM) clearly show the improvement of the internal structure of the sewage sludge, which is in agreement with the BET surface area values obtained that confirms the usefulness of the chemical treatment of sludge by H_2SO_4 . The characterization by X-ray revealed that the sludge has a structure similar to the clay.

The effect of operating parameters has been studied for the raw sludge (BB) and chemically treated sludge ($\text{BA}_{\text{S}0.1}$). It has been found that the temperature of the solution and the ionic strength have no effect on the sorption of the dye by two sludge, a maximum sorption is obtained for a speed of 300 red/min. A maximum sorption was observed for the $\text{BA}_{\text{S}0.1}$ and BB at pH 2 and 3 successively. In all cases, the treated sludge is better than that in the crude state.

Kinetic models of Weber and Morris and Boyd were applied; we see that the pore diffusion is more resistant than the external surface sorption for both sludge. Sorption kinetics by both sludge is pseudo-second order.

The sorption isotherms of RhB by BB and $\text{BA}_{\text{S}0.1}$ have a shape of L-type. Modeling experimental sorption data of RhB by the model of Langmuir, Freundlich was shown that the model of Freundlich and Form linear II of Langmuir gives a better fit experimental data. The Fowler-Guggenheim model shows that there is repulsion between the molecules sorbed. Kiselev model shows that there is no complex formed between the sorbed molecules. The Harkins-Jura model cannot describe the experimental sorption data of RhB by the two types of sludge. The thermodynamic study reveals that the sorption process by the two sludge is spontaneous ($\Delta G^\circ < 0$), endothermic ($\Delta H^\circ > 0$) and has affinity between RhB and sorbents surfaces ($\Delta S^\circ > 0$).

Keywords: sorption, chemical activation, thermal treatment, sludge, cedar cone.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة نتيجة معالجة كوز الأرز والوحد النشط المستعمل لتنقية مياه الصرف الصحي بواسطة المعالجة الكيميائية والمعالجة الحرارية لتحسين قدرتهما لإزالة صبغة Rhodamine B من المحاليل المائية. تمت المعالجة الحرارية بالحرق بتغيير درجة الحرارة بين 200 و600 درجة مئوية لفترات تتراوح بين 30-300 دقيقة. المعالجة الكيميائية اعتمدت على تغيير نوع المادة الكيميائية المعالجة (Na_2SO_4 ، Na_2CO_3) وتغيير تركيزها، درجة التبليل (IR)، ودرجة حرارة التبليل (التشريب). أظهرت النتائج أن تفعيل الكيميائي هو أفضل علاج لكلا المواد الدامصة. وأن معالجة كوز الأرز بحمض النتريك ذو التركيز 2 مول/ل مع درجة تبليل 20 في حرارة الغرفة أعطى أحسن ادمصاص ممكن للصبغة. بالنسبة للوحد فان الحمض الأحسن كان حمض الكبريت بتركيز 0.1 مول/ل مع درجة تبليل 25 عند حرارة الغرفة.

لفهم التغيرات الحاصلة بعد المعالجات التي تمت على الوحد قمنا بمعاينات مختلفة، أظهرت نتائج المعايرة Bohem لسطح الوحد المعالج كيميائيا زيادة في نسبة المجموعات الوظيفية الحمضية، في حين أن المعالجة الحرارية ليس لها تأثير على المجموعات الوظيفية. أظهر التحليل الحراري ال وزني ATG وجود منطقتين لفقدان الوزن. المراقبة عن طريق المجهر الالكتروني الماسح (MEB) تظهر بشكل واضح تحسين الهيكل الداخلي للوحد وهو ما يتفق مع ارتفاع مساحة BET بعد المعالجة الكيميائية، مما يؤكد فائدة العلاج الكيميائي للوحد بواسطة H_2SO_4 . كشفت المعاينة بواسطة الأشعة أكس أن اوحد لديه بنية مماثلة للطين.

لقد تمت دراسة تأثير ظروف لامتزاز الصبغة بواسطة الوحد المعالج ($\text{BAS}_{0.1}$) والطبيعي (BB). أحسن امتزاز للصبغة تم رصده عند سرعة المزج 300 دورة في الدقيقة للوحد المعالج كيميائيا والغير معالج، وعند درجة حموضة 3 للوحد الغير معالج كيميائيا و2 للوحد المعالج كيميائيا. في حين ان درجة حرارة المحلول والقوة الأيونية ليس لهما تأثير على امتزاز الصبغة. في كل الحالات الوحد المعالج كيميائيا أعطى نتائج امتزاز أحسن بكثير من الغير معالج. بهدف فهم آليات امتزاز صبغة Rhodamine B بواسطة الوحد، تم تطبيق نماذج الحركية لـ Weber-Morris وBoyd. النتائج المتحصل عليها تبين أن الانتشار الداخلي لـ امتزاز Rhodamine B من قبل الوحد الطبيعي والمعالج كيميائيا أكثر مقاومة من الانتشار الخارجي. وأن نتائج نموذج حركية الامتزاز يتناسب بشكل أفضل مع نموذج شبه الدرجة الثانية. كما تم دراسة توازنات الامتزاز لصبغة Rhodamine B بواسطة BB و $\text{BAS}_{0.1}$ عند درجات حرارة مختلفة. وقد تبين أن التوازنات هي من نوع L. كما تم إنشاء توازنات الامتزاز وتطبيق عدة معادلات على غرار الأشكال الخطية الأربعة لـ Freundlich، Langmuir، Harkis-Jura، Fowler-Guggenheim وKiselev. وقد تبين أن نموذج Freundlich والشكل الخطي الثاني لـ Langmuir يعطي أكثر ملائمة للبيانات التجريبية. يظهر نموذج Fowler-Guggenheim أن هناك تنافر بين جزيئات الصبغة الممتازة من طرف الوحد المعالج والغير معالج. تطبيق نموذج Kiselev يبين أنه لا يوجد تشكيل مركب بين جزيئات الصبغة الممتازة. نموذج Harkins-Jura لا يمكن أن يصف البيانات التجريبية للامتزاز. الدراسة الحرارية لامتزاز الصبغة من قبل الوحد المعالج والوحد الطبيعي بينت أن عملية الامتزاز عفوية ($\Delta G^\circ < 0$) وماصة للحرارة ($\Delta H^\circ > 0$). القيمة الموجبة لـ ΔS° تشير إلى وجود ألفة بين صبغة Rhodamine B وسطح المادة المازة.

الكلمات الأساسية: الامتزاز، المعالجة الكيميائية، المعالجة الحرارية، الوحد، تفاح الأرز.

Dédicaces



Je dédie ce travail à la personne qui m'est la plus chère au monde mon adorable et chère mère, pour ses soutiens morale et physique, pour la considération portée à l'élaboration de ce travail pour ces sacrifices, son amour, ces conseils et surtout pour m'avoir transmis l'amour des études.

Pour mon cher papa, pour ces conseils, son encouragement et son amour.

« Que vous trouviez chers papa et maman l'expression de mon grand amour et ma grande reconnaissance que Dieu tout puissant vous protège et vous offre la santé et une longue vie ».



A ma chère tante : tata Zahia, pour toute son aide et son soutien, qu'elle trouve l'expression de mon amour profond, tu es un vrai cœur.



A mes chers frères : Ahmed et sa petite famille : sa femme Carolina et son adorable bébé Elias. Abd Errahmen et sa fiancée Mouna. Hamza et sa femme Meriem. Ma chère et aimable sœur Hadjer et mon petit frère Abdellah. Vous étiez toujours à mes côtés. Je ne pourrais jamais imaginer ma vie sans vous. Vous êtes ma famille et tout ce que j'ai au monde. Que Dieu vous garde, vous protège et vous offre une vie pleine de bonheur et de succès ! Que vous trouviez dans ce travail mes vifs sentiments d'amour et d'affection !



A mon petit ange et mon cœur ma jolie fille Ranim Chahd. Que Dieu la protège.



A mes amies : Soraya, Wahida, Nora, Samira, Alia, Fouzia, Kenza.

Dédicaces



A la mémoire de ma grand-mère Allèl Seguira, mama tu es toujours avec moi dans chaque fait et geste, je ne t'oublierai jamais. J'aurais aimé que tu sois là aujourd'hui, pour partager avec moi la joie d'avoir terminé ce travail. Tu m'as toujours demandé quand je vais le terminer, mais je n'ai jamais pensé que tu vas nous quitter si vite, et que tu ne sois pas parmi nous en ce moment précieux. A travers ce travail, j'espère au moins pouvoir te dire merci pour tout ce que tu as fait pour moi, cher mama que Dieu te bénisse.



Remerciements



Au terme de ce travail je remercie le bon Dieu le tout miséricordieux de m'avoir donné la santé, la volonté, la force et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé et pour tout ce qu'il m'a offert dans cette vie.

Les travaux de recherche présentés dans cet ouvrage ont été réalisés à l'observatoire régional de l'environnement et du développement durable Constantine (ONEDD), le Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés d'Environnement (LIPE) de l'Université de Constantine 3 et au centre de recherche en biotechnologie Constantine (CRBt).



Je tiens à remercier Monsieur le Professeur BENCHEIKH LEHOCINE Mossaab, Directeur de thèse qui m'a permis de réaliser mon projet de recherche au sein de son équipe et pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces cinq années. Pour ces précieux conseils, ses compétences scientifiques, son suivi ses encouragements, son soutien et pour le temps qu'il a pu me consacrer.

J'exprime ma profonde reconnaissance au Docteur madame : ARRIS Sihem, pour avoir suivi de près et d'une manière continue et approfondie cette étude, pour sa disponibilité, son investissement et le temps qu'elle a pu me consacrer, ces conseils, son savoir et surtout pour son soutien moral dans mes moments de doute et de faiblesse.

Je remercie vivement le Professeur Monsieur A.H. MENIAI, doyen de la Faculté de Génie des procédés, d'abord pour son aide, et pour le grand honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.



Toute ma gratitude pour le déplacement et mes vifs remerciements à Mme : N. DAAS professeur à l'université Badji Mokhtar Annaba pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je suis très honorée de la présence au titre d'examineur de Mme N. DEBBACHE, professeur à l'Université des frères Mentouri de Constantine.

J'adresse mes vifs remerciements à Mr K. DERBAL, Maître de conférences à l'Ecole polytechnique de Constantine. Je le remercie de l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie particulièrement Mme O.LOUAER, Maître de conférences à l'université de Constantine 3, pour l'honneur qu'elle me fait d'avoir accepté l'examination ce travail.



Remerciements



Mes sincères remerciements vont également à Mme Zamouche Rania et Mme Bellir Karima à l'Université de Constantine 3.

Je ne saurais oublier ici tous les ingénieurs du laboratoire d'analyse du département, je cite en particulier Mme FATIT Souhaila, Chahra, Hanen, Hichem pour leur aide.



J'adresse aussi mes sincères remerciements à l'équipe du laboratoire 7 au CRBt : CHEREB Nora, SISSAOUI Samira, HADDED Alia, Khouja Randa pour leurs aides surtout dans les opérations de lavage de boue qui étaient dures et lentes, leur aide m'a fait gagner beaucoup de temps. Je les remercie pour les bons moments que nous avons passés ensemble et pour la chaleureuse ambiance qu'ils ont su créer.



J'exprime toute ma reconnaissance à l'ancien Directeur général (DG) de l'ONEDD : Mr TIRECHE Tayeb, pour sa générosité de m'avoir autorisé à réaliser la partie expérimentale de ma thèse de doctorat au sein de l'observatoire régional de l'environnement de Constantine et d'avoir mis à ma disposition tous les équipements nécessaires. A Mr HAMDI Amar l'ancien Directeur de l'observatoire régional de l'environnement de Constantine.



Je tiens à remercier Mme BOUROUBI responsable de la station d'épuration d'Ibn Zied, qui m'a autorisé à prélever la boue.

Un grand merci à Mr TARABET Lyes maître de conférences à l'Ecole Militaire Polytechnique El Harech, qui m'a aidé à faire l'échantillonnage de grande quantité de pomme de cèdre. Madame TRIFA Chahra maître de conférences à l'université de Mentouri Constantine qui m'a aidé pour la caractérisation aux rayons X par les Fiches STM.



Je tiens à remercier aussi Mr GHETAHAM Mounir de m'avoir aidé à caractériser mes échantillons (ATG) au niveau de l'école militaire polytechnique à Borj El Bahri ENITA. Et aussi, Mr Abdelhakim KADOUS, maître de conférences au Centre Universitaire Belhadj Bouchaib de Ain Temouchent, de m'avoir aidée à effectuer les mesures de caractérisation des échantillons par BET.

Remerciements



Je remercie ma chère maman AZIZA, ma chère tante Zahia et ma grand-mère que Dieu la bénisse de m'avoir aidé à la préparation et le broyage des pommes de cèdre, un merci spécial à ma chère maman qui m'a permis de transformer une partie de la cuisine en un petit laboratoire et qui n'a pas cessé de me donner d'aide.

Cette thèse apporte la fierté méritée de mes parents Souki et Zamouche Aziza, ma chère tata (Zahia), de mes frères Ahmed, Abderrahmen, Hamza, Hadjer et Abdellah de ma petite ange Chahd Ranim.



Il est très difficile de remercier toutes les personnes qui ont eu une influence sur ma vie de tous les jours pendant la durée de ma thèse. Ces personnes, qu'elles soient membre de ma famille ou des amis sauront combien ma tendresse et mon amitié sont grandes pour eux.



TABLE DES MATIERES

DEDICACES

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I: Revue Bibliographique	4
1.LES COLORANTS	4
1.1.Introduction	4
1.2.Types de Colorants	5
1.3.Classification des Colorants	5
1.3.1.Classification chimique	5
<i>1.3.1.1.Colorants azoïques</i>	5
<i>1.3.1.2.Colorants anthraquinoniques</i>	5
<i>1.3.1.3.Colorants triphénylméthanes</i>	5
<i>1.3.1.4.Colorants indigoïdes</i>	5
<i>1.3.1.5.Colorants polyméthiniques</i>	5
<i>1.3.1.6.Phtalocyanines</i>	5
<i>1.3.1.7.Colorants nitrés et nitrosés</i>	5
<i>1.3.1.8.Colorants xanthène</i>	5
1.3.2.Classification tinctoriale	6
<i>1.3.2.1.Colorants acides ou anioniques</i>	6
<i>1.3.2.2.Colorants basiques</i>	6
<i>1.3.2.3.Colorants à mordants</i>	6
<i>1.3.2.4.Colorants au soufre</i>	6
<i>1.3.2.5.Colorants de cuve</i>	6
<i>1.3.2.6.Colorants réactifs</i>	6
<i>1.3.2.7.Colorants directs</i>	6
<i>1.3.2.8.Colorants développés ou azoïques</i>	6
<i>1.3.2.9.Colorants dispersés, ou plastosolubles</i>	6

1.3.2.10. <i>Les pigments</i>	6
1.4. Utilisation et application des colorants	6
1.5. Toxicité des colorants	6
1.5.1. Toxicités sur l'environnement aquatique	6
1.5.2. Toxicités sur la santé humaine	7
1.6. Traitement des effluents colorés	8
1.6.1. Traitement biologique	8
1.6.2. Traitement physique et chimique	8
1.6.2.1. <i>Séparation membranaire</i>	8
1.6.2.2. <i>Coagulation-floculation</i>	9
1.6.2.3. <i>L'échange d'ions</i>	9
1.6.2.4. <i>L'adsorption</i>	10
2. ADSORPTION	10
2.1. Définition	10
2.2. Notion de sorption	10
2.3. Différents type d'adsorption	11
2.3.1. L'adsorption physique	11
2.3.2. Chimisorption	11
2.4. Description du mécanisme d'adsorption	11
2.5. Adsorbants	14
2.5.1. <i>Charbon actif</i>	14
2.5.1.1. <i>Elaboration des charbons actifs</i>	14
2.5.1.2. <i>Carbonisation</i>	15
2.5.1.3. <i>L'activation</i>	15
2.5.1.3.1. <i>Activation physique</i>	16
2.5.1.3.2. <i>Activation chimique</i>	17
2.5.1.3.3. <i>Traitements complémentaires</i>	18
2.6. Critères de sélection des adsorbants	18
2.7. Caractérisation des charbons actifs	18
2.7.1. <i>Caractérisation physique</i>	18
2.7.1.1. <i>Caractérisation par microscopie électronique</i>	18
1.2.7.1.1.a. <i>La microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	18

2.7.1.1.b.La microscopie électronique à transmission (MET)	19
2.7.1.2.Caractérisation physique par Mesure de surface interne	19
2.7.1.2.a.L'indice d'iode	19
2.7.1.2.b.L'indice de bleu de méthylène	19
2.7.1.2.c.L'indice de tannin	19
2.7.1.2.d.L'indice de mélasses	19
2.7.1.3.Caractérisation par mesure de Surface spécifique et volume microporeux	20
2.7.1.3.1.Détermination des aires spécifiques	20
a .Détermination des aires spécifiques BET	20
a.1.Encombrement des molécules adsorbées	23
b.Détermination des aires spécifiques externes par la Méthodes « t » de De Boer	24
b.1.Principe de la méthode	24
b.2.Utilisation de la méthode t	26
2.7.3.1.2.Détermination de volumes microporeux	26
a.La Méthode de Dubinin- Radushkevich (DR)	26
b.La Méthode de Horvath-Kawazoé (HK)	27
2.7.2.Caractérisation chimique	28
2.7.2.1.pH de point de charge zéro (pH _{PZC})	28
2.7.2.2.Titrage de Bohem	28
2.7.2.3.Analyse structurale par spectroscopie I R T F	31
2.8.Principaux facteurs influant sur l'adsorption	31
2.9.Etude dynamique d'isothermes d'adsorption	31
2.9.1.Classification des isothermes d'adsorption	31
2.9.2.Isotherme de Langmuir	32
2.9.3.Isotherme de Freundlich	33
2.9.4.Isotherme de Fowler-Guggenheim	34
2.9.5.Isotherme de Kiselev	35
2.9.6.Isotherme d'Harkins–Jura	35
2.10. modélisation cinétique	36

2.10.1.Modèle de Weber et Morris	36
2.10.2.Modèle de Boyd	36
2.10.3.Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre)	37
2.10.4.Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)	37
3.Synthèse Bibliographique	38
3.1.SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE DE QUELQUES TRAVAUX UTILISANT LA BOUE COMME SORBANT	39
3.1.1.Types de boues d'épuration	39
3.1.2.Composition des boues d'épuration	39
3.1.3.Historique de l'utilisation de boue comme adsorbant	39
3.1.4. Recherches sur la production d'adsorbants à base de boue par carbonisation	40
3.1.5. Recherches sur la production d'adsorbants à base de boue par activation physique	41
3.1.6.Les recherches sur la production d'adsorbants à base de boue par activation chimique	41
3.1.6.1.L'activation par KOH	41
3.1.6.2.L'activation par ZnCl₂	42
3.1.6.3.L'activation par H₂SO₄	43
3.1.6.4.L'activation par H₃PO₄	43
3.1.7.L'application de différents types d'activation pour la production d'adsorbant à base de boue d'épuration	44
3.1.8.Mécanismes d'adsorption de colorant par les adsorbants à bases de boues d'épuration	54
3.2.SYNTHESE DE QUELQUES TRAVAUX UTILISONS DES DECHETS NATURELS COMME ADSORBANT	55
3.3.TABLEAU RECAPITULATIFS DE LA SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	58
4.CONCLUSION	65
5.REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE	66

Chapitre II	75
Procédure expérimentale	
1.Réactifs et matériaux	75
1.1.Sorbat	75
1.2.Les Sorbants	77
1.2.a.pommes de cèdre	77
1.2.b.La boue	77
1.3. Réactifs utilisés	77
2.Préparation des solutions	78
3.Matériel et méthodes d'analyse	78
3.1.Matériel et dosage de la concentration du colorant	78
3.1.1.L'analyse par spectrophotomètre UV/Visible	78
3.2.Procédure d'activation chimique et de carbonisation des précurseurs	80
3.2.1.La carbonisation	80
3.2.2.L'activation chimique	81
3.3.Dispositifs et procédure de sorption de la Rhodamine B par les deux sorbants	82
3.3.1.Pommes de cèdre	82
3.3.2.Boue activée	83
3.3.3.Calcul de la quantité sorbée	84
4.Techniques et équipement de caractérisation des sorbants	84
4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	84
4.2.Analyse thermo-gravitaire (ATG)	85
4.3.Diffraction des rayons X (DRX)	85
4.4.Détermination de la surface spécifique (BET)	85
5.Conclusion	86
6.Références	87
Chapitre III	
Caractérisation des précurseurs de sorption	88

1.Perte de masse lors de l'activation des sorbants	88
2.Détermination du pH de point de charge zéro	89
3.Détermination des fonctions de surface des sorbants	90
4.Caractérisation par l'analyse thermogravimétrie (ATG)	91
5.Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	94
6.Caractérisation par mesure de surface spécifique BET	96
7.Caractérisation par diffraction aux rayons X	98
8.Conclusion	102
9.Références	104

Chapitre IV 105

Partie I : Techniques de préparation et activation des précurseurs de sorption

1.Sorption de la Rhodamine B par les précurseurs	105
2.Effet de la durée et de la température de calcination	106
2.1.Pomme de cèdre	107
2.2.Boues d'épuration	108
3.Activation chimique	111
3.1.Effet de l'activation chimique par les bases et les acides	111
3.2.Effet de concentration des acides sur le traitement des sorbants	114
3.3.Effet du taux d'imprégnation	116
3.4.Effet de la température d'imprégnation	118
3.5.Comparaison entre la calcination et l'activation chimique des sorbants	119
4.Conclusion	120

Chapitre IV 121

Partie II : Sorption de la boue

1.Résultats Et Discussion	122
1.1.Effet de paramètres opératoire	122
1.1.1.Effet de la masse du sorbant	122
1.1.2.Effet de la vitesse d'agitation	123

1.1.3.Effet de la température de la solution	124
1.1.4.Effet de la force ionique	125
1.1.5.Effet du pH	125
1.1.6.Effet de la concentration initiale du colorant	128
1.2.Modélisation des cinétiques d'adsorption	129
1.2.1.Modèle de pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre	129
1.2.2.Modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)	133
1.2.3.Modèle de Boyd	136
1.3.Isothermes de sorption	137
1.3.1.Isotherme de Langmuir	138
<i>1.3.1.a.Application de différentes formes linéaires du modèle de Langmuir</i>	138
1.3.2.Isotherme de Freundlich	141
1.3.3.Isotherme de Fowler-Guggenheim	141
1.3.4.Isotherme de Kislev	142
1.3.5.Isotherme d'Harkins–Jura	144
1.4.Estimation des paramètres thermodynamiques	144
2.Conclusion	146
3.Références	149
CONCLUSION GENERALE	151
Annexe	156

LISTE DES FIGURES

Figure.1.Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide.	12
Figure.2. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif	20
Figure.3.Modèle B.E.T pour l'adsorption multicouche	21
Figure.4.Principe de la mesure de l'aire spécifique d'un adsorbant	24
Figure.5.Représentation des groupements fonctionnels acides.	29-30
Figure.6.Représentation des fonctions superficielles de surface à caractère basique	30
Figure.7.Les isothermes d'adsorption en phase liquide	32
Figure.8.Représentation de l'isotherme de Langmuir {a) courbe expérimentale, b) Modélisation}.	33
Figure.1. Structure de la Rhodamine B	76
Figure.2. Spectre d'absorption de la Rhodamine B ($\lambda_{\max} = 554 \text{ nm}$).	78
Figure.3. Principe de l'absorptiomètre.	79
Figure.4. Courbe d'étalonnage de la RhB en phase aqueuse.	79
Figure.5. Variation de λ_{\max} de la RhB en fonction du pH.	80
Figure.6. Dispositif expérimentale de sorption de PC.	83
Figure.7. Dispositif expérimentale de sorption de la boue.	84
Figure.1. Evolution du pH_{PZC} en fonction de la température et la durée de calcination de la boue.	90
Figure. 2. Evolution du pH_{PZC} en fonction de la concentration d'acide d'activation de la boue.	90
Figure.3.a. Courbes d'analyse thermogravimétrique (A.T.G) de la BB.	93
Figure.3.b. Courbes d'analyse thermogravimétrique (A.T.G) de la $\text{BC}_{300,120}$.	93
Figure.3.c. Courbes d'analyse thermogravimétrique (A.T.G) de la $\text{BA}_{\text{N}0.1}$.	93
Figure.3.d. Courbes d'analyse thermogravimétrique (A.T.G) de la $\text{BA}_{\text{S}0.1}$.	93
Figure.3.e. Courbes d'analyse thermogravimétrique (A.T.G) de la $\text{BA}_{\text{P}0.1}$.	93
Figure.4.a. Imagerie de la microscopie électronique de la BB à différents agrandissements.	94
Figure.4.b. Imagerie de la microscopie électronique de la $\text{BC}_{300,120}$ à différents agrandissements.	94
Figure.4.c. Imagerie de la microscopie électronique de la $\text{BA}_{\text{N}0.1}$ à différents agrandissements.	95

Figure.4.d.Imagerie de la microscopie électronique de la BA _{S0.1} à différents agrandissements.	95
Figure.4.e.Imagerie de la microscopie électronique de la BA _{P0.1} à différents agrandissements.	96
Figure.5. Isotherme d'adsorption de N ₂ sur les trois échantillons de boue.	97
Figure.6. Représentation linéaire de l'isotherme de BET d'adsorption de N ₂ sur les échantillons de boue.	98
Figure.7.a. Spectre RX des BB.	98
Figure.7.b. Spectre RX des BC _{300.120} .	99
Figure.7.c. Spectre RX des BA _{N0.1} .	99
Figure.7.d. Spectre RX des BA _{S0.1} .	99
Figure.7.e. Spectre RX des BA _{P0.1} .	100
Figure.1. Cinétique de sorption de la RhB par la BB (m = 4 g, V = 400 mL, T = 25 °C, w = 300tr/min).	105
Figure.2. Cinétique de sorption de la RhB par les PC (m = 2 g, V = 200 mL, T = 25 °C, w = 300tr/min).	106
Figure.3.Quantité de la RhB sorbée à l'équilibre pour différentes durées de calcination des PC à 300°C.	107
Figure.4.Capacité de sorption des PC _{T,270} à l'équilibre pour différentes températures de calcination.	107
Figure.5. Evolution de la capacité de sorption à l'équilibre de BC _{300,d} en fonction de la durée de calcination.	108
Figure.6. Evolution de la capacité de sorption à l'équilibre de BC _{400,d} en fonction de la durée de calcination.	108
Figure.7. Evolution de la capacité de sorption à l'équilibre de BC _{500,d} en fonction de la durée de calcination.	109
Figure.8. Evolution de la capacité de sorption à l'équilibre de BC _{600,d} en fonction de la durée de calcination.	109
Figure.9. Capacité de sorption à l'équilibre de BC _{T,d} .	109
Figure.10. Comparaison entre l'activation chimique de PC par les acides et les bases sur la sorption de la RhB.	111
Figure.11. Effet de l'activation chimique de la boue sur la sorption de la RhB.	113

Figure.12. Evolution de la capacité de sorption de PCA en fonction de concentration des acides.	114
Figure.13. Cinétique de sorption de la RhB par PCA _N à différentes concentrations de HNO ₃ .	115
Figure.14. Effet de la variation de la concentration d'acides sur la capacité de sorption de la boue.	117
Figure.15. Pourcentage d'élimination de la RhB par PCA _{N2} à différent taux d'imprégnation.	117
Figure.16. Capacité de sorption à l'équilibre de BA _{S0.1} en fonction du taux d'imprégnation.	118
Figure.17. Evolution de la capacité maximale à l'équilibre de PCA _N pour différente température d'imprégnation.	118
Figure.18. Evolution de la capacité maximale à l'équilibre de BA _{S0.1} pour différente température d'imprégnation.	119
Figure.19. Comparaison entre les différents traitements de Pomme de cèdre.	119
Figure.20. Comparaison entre les différents modes d'activation de boue.	137
Figure.1. Pourcentage d'élimination de la RhB par la BB et la BA _{S0.1} pour différentes masses de sorbant. (C ₀ = 50 mg/L, w = 300 tr/min, T = 25°C, V = 400 mL).	122
Figure.2. Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de la Rhodamine B par la BB et la BA _{S0.1} .	123
Figure.3. Pourcentage d'élimination du colorant par la BB et la BA _{S0.1} en fonction de la température de la solution.	124
Figure.4. Effet de la force ionique sur la capacité de sorption de la BB et la BA _{S0.1} .	125
Figure.5. Formes cationique et zwitterionique de la Rhodamine B.	126
Figure.6. Différentes formes de la Rhodamine B en fonction du pH.	126
Figure.7. Effet du pH de la solution sur l'élimination de la RhB par les deux boues.	127
Figure.8. Effet de la concentration initiale du colorant sur la sorption de la Rhodamine B par la BA _{S0.1} .	128
Figure.9. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour la Boue Brute.	129
Figure.10. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour la Boue traitée.	130

Figure.11. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-second-ordre pour la BB.	131
Figure.12. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-second-ordre pour la Boue traitée.	131
Figure.13. Evolution de la quantité sorbée de la BB en fonction de la racine carrée du temps pour différentes concentrations initiales en Rhodamine B.	133
Figure.14. Evolution de la quantité sorbée de la $BA_{S0.1}$ en fonction de la racine carrée du temps pour différentes concentrations initiales en Rhodamine B.	134
Figure.15. Évolution de B_t en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de RhB pour la BB.	136
Figure.16. Évolution de B_t en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de Rhodamine B pour la $BA_{S0.1}$.	136
Figure.17. Isothermes de sorption de la RhB par la BB à différentes températures.	137
Figure.18. Isothermes de sorption de la Rhodamine B par la $BA_{S0.1}$ à différentes températures.	137
Figure.19. Modélisation des isothermes de sorption de la BB (a) et la $BA_{S0.1}$ (b) par la forme I de l'équation de Langmuir.	138
Figure.20. Modélisation des isothermes de sorption de la BB (a) et la $BA_{S0.1}$ (b) par la forme II de l'équation de Langmuir.	139
Figure.21. Modélisation des isothermes de sorption de la BB (a) et la $BA_{S0.1}$ (b) par la forme III de l'équation de Langmuir.	139
Figure.22. Modélisation des isothermes de sorption de la BB (a) et la $BA_{S0.1}$ (b) par la forme IV de l'équation de Langmuir.	139
Figure.23. Isotherme de Freundlich de la BB (a) et la $BA_{S0.1}$ (b) à la température de 10, 25 et 40°C.	141
Figure.24. Isotherme de Fowler-Guggenheim de la BB (a) et la $BA_{S0.1}$ (b) à la température de 10°C, 25°C et 40°C (c).	142
Figure.25. Isotherme de Kiselev de la BB (a) et la $BA_{S0.1}$ (b) à la température de 10°C, 25°C et 40°C.	143
Figure.26. Isotherme de d'Harkins-Jura de la BB (a) et la $BA_{S0.1}$ (b) à la température de 10, 25 et 40°C.	144
Figure.27. Variation de ΔG° en fonction de la température pour la BB.	145

Figure.28. Variation de ΔG° en fonction de la température pour la $BA_{S0.1}$.

145

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.	5
Tableau.1: Caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B.	76
Tableau.2: Nomenclature des échantillons de pomme de cèdre.	81
Tableau.3: Nomenclature des échantillons de la boue.	82
Tableau.1. Rendement massique de préparation des échantillons de boue	89
Tableau.2. Fonctions de surface des différents échantillons de boue étudiés.	91
Tableau.3. Pourcentage de la perte de masse pour les échantillons étudiés.	92
Tableau.4. Surface spécifique BET des échantillons de boue.	97
Tableau.5.a. Angles de diffraction des phases de la boue brute (BB).	100
Tableau.5.b. Angles de diffraction des phases de la BA _{N0.1} .	100
Tableau.5.c. Angles de diffraction des phases de la BA _{S0.1} .	101
Tableau.5.d. Angles de diffraction des phases de la BA _{P0.1} .	101
Tableau.5.e. Angles de diffraction des phases de la BC _{300.120} .	101
Tableau.1 : Comparaison entre le temps d'équilibre pour les différentes activations de PC.	114
Tableau.2 : Comparaison entre le temps d'équilibre pour les différentes activations de BB.	115
Tableau.3 : Conditions optimales de l'activation chimique de PC et BB.	119
Tableau.1 : Temps de l'équilibre pour différentes masses de sorbant.	123
Tableau.2: Valeurs des constantes de vitesse de sorption de la BB du modèle de Lagergren et les coefficients de détermination.	130
Tableau.3: Valeurs des constantes de vitesse de sorption de la BA _{S0.1} du modèle de Lagergren et les coefficients de détermination.	131
Tableau.4: Valeurs des constantes de vitesse de sorption du modèle de pseudo-second-ordre et les coefficients de détermination pour différentes concentrations de la BB.	132

Tableau.5: Valeurs des constantes de vitesse de sorption du modèle de pseudo-second-ordre et les coefficients de détermination pour différentes concentrations de la boue traitée.	132
Tableau.6: Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de détermination pour différentes concentrations initiales de la BB.	134
Tableau.7: Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de détermination pour différentes concentrations initiales de la BA _{S0.1} .	135
Tableau.8 : Equations de formes linéaires du modèle de Langmuir.	138
Tableau. 9 : Comparaison entre les paramètres du modèle de Langmuir obtenus à l'aide des quatre formes linéaires pour la BB et la BA _{S0.1} .	140
Tableau.10 : Résultats du modèle de Freundlich	141
Tableau.11 : Valeurs des paramètres de l'équation de Fowler-Guggenheim	142
Tableau.12 : Valeurs des paramètres de l'équation de Kiselev	143
Tableau.13 : Valeurs des paramètres du modèle d'Harkins–Jura	144
Tableau.14 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de la Rhodamine B par la BB.	146
Tableau.15 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de la Rhodamine B par la BA _{S0.1} .	146

INTRODUCTION GENERALE

La préservation de l'environnement est un souci mondial majeur. En effet les gouvernements des pays développés et ceux en voie de développement ont voté des budgets très importants afin de trouver des solutions aux problèmes de la pollution. La protection de l'environnement constitue un champ vaste et complexe, dont les aspects sont divers, préservation de l'atmosphère contre la pollution par les émissions de gaz, préservation et protection des sols, mais l'aspect le plus sensible qui fait courir un risque fatal à l'homme et à l'environnement est celui de la préservation des milieux aquatiques et de la pollution des eaux.

La pollution de l'eau est un problème d'actualité, divers cours d'eau, lacs et nappes souterraines ont été pollués comme le fleuve jaune en chine (pollué par le déversement des déchets toxiques des usines polluantes des régions industrielles de l'est), le Gange en Inde (une part de pollution revient aux rejets industriels et l'autre part aux pesticides issus de l'agriculture intensive) et les lacs de Brienz et de Thoune en suisse (pollution induite par les explosions de la deuxième guerre mondiale). Cette pollution d'origine diverse résulte principalement du déversement direct des déchets solides et liquides issus des activités humaines dans l'environnement.

En effet ces eaux polluées peuvent contenir des polluants de nature microbiologique, métallique ou organique, en absence de traitement elles exercent une action néfaste sur l'homme, les animaux et les végétaux. En conséquence, des lois et des normes ont été imposés par les états afin de contrôler la pollution des eaux. L'application de ces normes a nécessité le développement de procédés pour traiter efficacement les effluents liquides.

Plusieurs techniques et procédés de traitement ont été utilisés pour traiter les effluents liquides pollués. Le choix de la technique repose sur différents critères, il s'agit principalement de l'origine de l'effluent à traiter (sa composition), son volume (débit), le coût de l'opération du traitement, les sous-produits issus du traitement et leur gestion... etc. Les techniques les plus souvent appliquées sont : la coagulation-floculation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, tous les procédés d'oxydation avancée (POA) comme l'ozonation, l'irradiation ultraviolet (UV), la photocatalyse, les oxydations Fenton, photo-Fenton ou électrochimique, et divers couplages de

ces techniques, entres elles ou avec du peroxyde d'hydrogène ou avec des ultrasons et enfin le traitement biologique. Ainsi le traitement biologique a montré des faiblesses dans le cas des certains produits organiques non biodégradables, voir même toxique pour la flore microbienne et donc très nuisibles au bon fonctionnement des stations d'épuration. L'ultrafiltration et l'osmose inverse sont d'un coût élevé qui a limité leurs utilisations.

La solution était donc de trouver une technique qui prévoie un compromis entre le coût et l'efficacité de traitement, la seule méthode de traitement qui réponde à ces deux critères clés était l'adsorption sur charbon actif qui a montré ses preuves dans le traitement des effluents aqueux depuis longtemps. La faiblesse principale du procédé était le coût élevé du charbon actif.

Dans ce contexte, la sorption apparait comme une alternative très intéressante utilisant des matériaux issus de déchets naturels d'origine biologique ou même des sous-produits qui sont souvent peu ou mal valorisés et dont l'efficacité d'élimination de la pollution peut être améliorée. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche où nous nous sommes proposé de tester des sorbants naturels qui sont disponibles en grandes quantité, facile à exploiter et surtout peu couteux.

Dans cette étude, nous avons testé l'élimination d'un colorant cationique à partir des solutions aqueuses par deux types de matériaux sorbants. Il s'agit de la boue issue du traitement biologique de la station d'épuration des eaux municipales d'Ibn Zied à Constantine et des pommes de cèdre, produit forestier, recueillies au niveau de la forêt 'Chelia', Wilaya de Khenchela.

Le travail accompli dans le cadre de cette recherche est présenté dans cette thèse qui comprend quatre chapitres dont le quatrième est divisé en deux parties :

Le premier chapitre est une revue bibliographique consacrée à la pollution par les colorants industriels et leurs classifications, leurs effets sur l'environnement, leur toxicité ainsi qu'aux différents procédés de traitement des effluents industriels contaminés par des colorants. La description de l'adsorption comme étant une des techniques de traitement, la notion de sorption, les différents adsorbants existants avec une spécification sur l'élaboration du charbon actif et ces méthodes d'activation, les diverses techniques de caractérisation ainsi que les cinétiques et les différents isothermes d'adsorption ont été présentés. Une synthèse bibliographique de quelques travaux antérieurs réalisés sur la sorption de colorants spécifiquement la Rhodamine B par divers matériaux, utilisés à leurs états bruts ou après un traitement d'activation spécifique qu'il soit physique ou chimique ont également été exposés.

Le deuxième chapitre décrit la procédure expérimentale, produits matériaux et matériel utilisés.

Un troisième chapitre réservé aux principales caractéristiques des deux sorbants choisis ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation utilisées avant et après chaque type d'activation en procédant à une comparaison entre la meilleure activation possible pour le meilleur sorbant promoteur.

Afin d'enrichir le travail, une exposition détaillée des protocoles d'activation des deux sorbants par voie chimique ou thermique a été présentée dans la partie une de chapitre quatre, les tests d'efficacité d'activation réalisés sur sorption de la Rhodamine B sont comparés et les résultats obtenus discutés interprétés et optimisés.

La deuxième partie du chapitre quatre a été réservée à la modélisation des résultats expérimentaux de sorption obtenus par le sorbant optimal (élaborés par la méthode la plus optimale possible testée et prouvé dans la partie précédente) en considérant différents modèles cinétiques et d'isotherme. Les effets de paramètres opératoires ont également été réalisés afin de générer une base de données de sorption.

Enfin, le mémoire est achevé par une conclusion générale, et quelques perspectives de recherche.

Chapitre I

Revue Bibliographique

Ce chapitre est divisé en trois parties, une première montre les grandes classes des colorants et leurs propriétés, ainsi que leurs utilisations et application dans les différents secteurs industriels. La toxicité de colorants et son impact sur l'environnement, la santé humaine est aussi exposée. Les différentes techniques de traitement des effluents colorés constituent une partie de ce chapitre, avec leurs inconvénients et leur applicabilité aux différentes classes de colorants. La deuxième partie, s'intéresse à la technique de traitement utilisée dans ce travail qui est l'adsorption. Aux différents adsorbants utilisés, spécialement le charbon actif, son élaboration et les techniques de caractérisation. Enfin, des rappels théoriques sur les modèles d'isothermes et les cinétiques d'adsorption. Et enfin, la troisième partie, synthèse bibliographique, qui résume les travaux et les recherches sur l'adsorption de colorant par la boue.

1.LES COLORANTS

1.1.Introduction

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers [1]. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements, et qui fait accroître leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [2].

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Le Tableau.1 présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante [3].

Tableau.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [2, 3, 4, 5, 6]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O-)	Amine tertiaire (Diméthylamino -N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (thiocarbone >C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I ⁻)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azoxy (-N=N O U -N - N-) $\begin{array}{c} \downarrow \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	Chloro (Cl ⁻)

1.2.Types de Colorants [7] [8]

Il existe deux grandes classes de colorants :

- Colorants naturels
- Colorant synthétiques

En général de nature organique, il existe seulement une dizaine de colorants naturels, mais plusieurs milliers de colorants synthétiques ont été fabriqués par le marché industriel.

1.3.Classification des Colorants

1.3.1.Classification chimique[2] [7]

- 1.3.1.1. Colorants azoïques
- 1.3.1.2. Colorants anthraquinoniques
- 1.3.1.3. Colorants triphénylméthanes
- 1.3.1.4. Colorants indigoïdes
- 1.3.1.5. Colorants polyméthiniques
- 1.3.1.6. Phtalocyanines
- 1.3.1.7. Colorants nitrés et nitrosés
- 1.3.1.8. Colorants xanthène

1.3.2. Classification tinctoriale [2][7][8][9]

1.3.2.1. colorants acides ou anioniques

1.3.2.2. Colorants basiques

1.3.2.3. Colorants à mordants

1.3.2.4. Colorants au soufre

1.3.2.5. Colorants de cuve

1.3.2.6. Colorants réactifs

1.3.2.7. Colorants directs

1.3.2.8. Colorants développés ou azoïques

1.3.2.9. Colorants dispersés, ou plastosolubles

1.3.2.10. Les pigments

1.4. Utilisation et application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles [10] :

- ✓ Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir...
- ✓ Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- ✓ Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- ✓ Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- ✓ Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- ✓ Dans l'industrie des cosmétiques.
- ✓ Dans l'industrie agroalimentaire (Colorations des denrées alimentaires).
- ✓ Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- ✓ Dans l'imprimerie (encre, papier).

1.5. Toxicité des colorants

Vue leurs composition complexe, et leur mode de fabrication (colorants synthétiques), ils sont résistants au traitement de biodégradation. Cependant, ils représentent un danger sur la santé humaine et l'environnement en générale.

1.5.1. Toxicités sur l'environnement aquatique

Les décharges incontrôlées des industries spécialement l'industrie textiles dans les rivières, et les autres milieux aquatiques, peuvent altérer d'une manière directe la communauté aquatique. Ces effluents chargés en colorants, sont responsables de la diminution de l'oxygène dissout dans ces eaux, ainsi tout le milieu aquatique est perturbé : perturbation du pouvoir

d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatique, une prolifération bactérienne, et aussi la mort des poissons.

Dans ces conditions la dose létale¹(DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation [11].

La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/L, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [12]. Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/L et 2 mg/L respectivement [11-13].

Le colorant "noir de luxanthol G" utilisé pour la teinture de la viscose, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5 mg/L, mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75mg/L [12].

Smart, signale pour la Rhodamine B liquide une toxicité aiguë pour les poissons. La DL50est supérieure à 100 mg/L et le développement d'une hyperplasie épithéliale a été observé chez le triton. Pour les daphnies et les guppies, la Rhodamine B apparaît plus toxique que l'éosine et la fluoescéine [14].

1.5.2.Toxicités sur la santé humaine

La santé humaine est menacée par un danger réel vue les différents risques d'intoxication aux produits chimiques dont l'être humaine est exposé. Des travaux de recherche montrent bien les effets toxiques des colorants sur la santé humaine. Certain, comme les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chelite de rouge) [15]. Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [15]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [15]. Par ailleurs, L'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement

¹La DL50 est la **dose létale** pour que 50% de la population animale testée meure au bout d'un temps donné. Elle s'exprime en masse de substance par Kg de l'animal. Elle dépend de la race de l'animal mais elle est le plus souvent déterminée sur une population de rats. Plus la dose létale est faible, plus la substance est **toxique**.

amine libre [16]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4 phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme toluidine [17-18].

Ainsi, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

1.6.Traitement des effluents colorés

Le traitement des effluents industriels et spécialement ceux colorés n'est plus un choix, c'est une obligation régie par des lois législatives et normatives des pays, d'autre part c'est une responsabilité morale envers la population et l'environnement. Les méthodes de traitements sont diverses est varier, les procédés les plus couramment rencontrés sont succinctement abordés dans les paragraphes suivants en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

1.6.1.Traitement biologique

Les procédés de traitement par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements aérobie (en présence de l'oxygène) et anaérobie (en absence de l'oxygène). Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation [11], parfois à une dégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

1.6.2.Traitement physique et chimique

1.6.2.1.Séparation membranaire

Dans ce procédé, et comme sont non l'indique repose sur la séparation par perméation à travers une membrane sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, etc. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration, ou encore l'osmose inverse. La microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants -dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran », La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme

un filtre moléculaire [19-21]. Tandis que l'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) et des solides en suspension [22], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. L'osmose inverse est le procédé membranaire le plus efficace, elle permet d'enlever quasiment tous les composés de l'eau mais, en raison du coût relativement élevé des membranes, ce procédé est surtout réservé à la potabilisation.

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux, et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent original [2].

1.6.2.2. Coagulation-floculation

Cette technique permet l'élimination des colorants et des ions métalliques par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{3+} ou Al^{3+} [23]. La coagulation-floculation, est le processus par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués [2]. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [2]. Par ailleurs, la coagulation-floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

1.6.2.3. L'échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé au moyen duquel les ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenue dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). Généralement, les résines sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations d'ions métalliques en entrée sont relativement faibles ($< 500\text{mg/L}$), les concentrations résiduelles atteintes sont de l'ordre de $0,05$ à $0,1\text{ mg/L}$. En pratique, l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la décarbonatation des effluents ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates. Ce procédé s'applique aussi bien aux effluents contenant des colorants [24] et des ions métalliques [25].

1.6.2.4.L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Elle est largement utilisée pour la purification des liquides dans des domaines très variés. L'adsorption en phase liquide utilisée en traitement d'eaux résiduaires, essentiellement en finition, permet l'élimination des composés organiques peu ou pas biodégradables constituant la DCO "dure" souvent à l'origine de la coloration. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux, le charbon actif présente de nombreux avantages: il permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques et les pesticides, les substances humiques, les PCBs, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeurs [2].

2.ADSORPTION

2.1.Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface [26]de nature physique ou chimique [27], c'est le processus par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [28]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [29]. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide [30]. Le phénomène est général pour toutes les surfaces (Weber :« tout solide est un adsorbant potentiel ») mais on cherche à l'exploiter en le magnifiant par l'emploi de solides à porosité élevée.

2.2.Notion de sorption [31]

Le terme sorption désigne tout processus à l'interface solide-liquide conduisant à un changement de phase d'un soluté ou à la transformation d'une surface par la présence d'un soluté ou de son environnement. Les différents mécanismes conduisant à une sorption sont :

- ✓ L'échange d'ions ;
- ✓ La complexations de surface ;
- ✓ La précipitation de surface ;
- ✓ L'absorption (incorporation du soluté dans la matrice solide) ;
- ✓ La diffusion dans la phase solide ;

✓ L'adsorption.

2.3. Différents type d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption qui se diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

2.3.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée.

Dans ce cas, l'énergie de liaison entre les molécules adsorbées et la surface est du même ordre de grandeur que l'énergie de condensation de l'adsorbat. Ces liaisons n'impliquent généralement pas de changements dans la structure interne des molécules ou atomes en interaction. Elles comportent essentiellement des forces de dispersions attractives provenant de dipôles instantanés causés par de rapides fluctuations dans les nuages électroniques des molécules ainsi que des forces répulsives provenant de l'interpénétration des nuages électroniques [32]. De plus, celle-ci ne nécessite pas d'énergie d'activation appréciable, les chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [27, 29, 33, 34].

2.3.2. Chimisorption

Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons ioniques, covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. L'énergie impliquée dans l'adsorption chimique est plus-grande que celle impliquée dans l'adsorption physique et comparable aux énergies des réactions chimiques, soit plus de 80 kJ/mole [35]. L'adsorption chimique nécessite souvent une énergie d'activation et est généralement un processus irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [36].

2.4. Description du mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption globale dans les adsorbants agglomérés ayant une structure à double porosité peut être limitée par les quatre étapes suivantes (Figure.1) :

- **Transfert de masse externe (résistances de surface)** : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers

; Le transfert de masse externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

- **Transferts de masse internes macroporeux** : les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide ; Les transferts de masse macroporeux ont lieu à l'échelle macroscopique d'un grain d'adsorbant. Pour un système liquide, quand la taille des molécules est très faible par rapport à celle des pores, la limitation cinétique provient essentiellement de la diffusion moléculaire :
- **Transferts de masse internes microporeux** : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption) ;
- **Cinétique d'adsorption intrinsèque** : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie. La cinétique d'adsorption intrinsèque est très rapide pour les systèmes d'adsorption physique, et par conséquent il est généralement bien admis que la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les processus de transport [28].

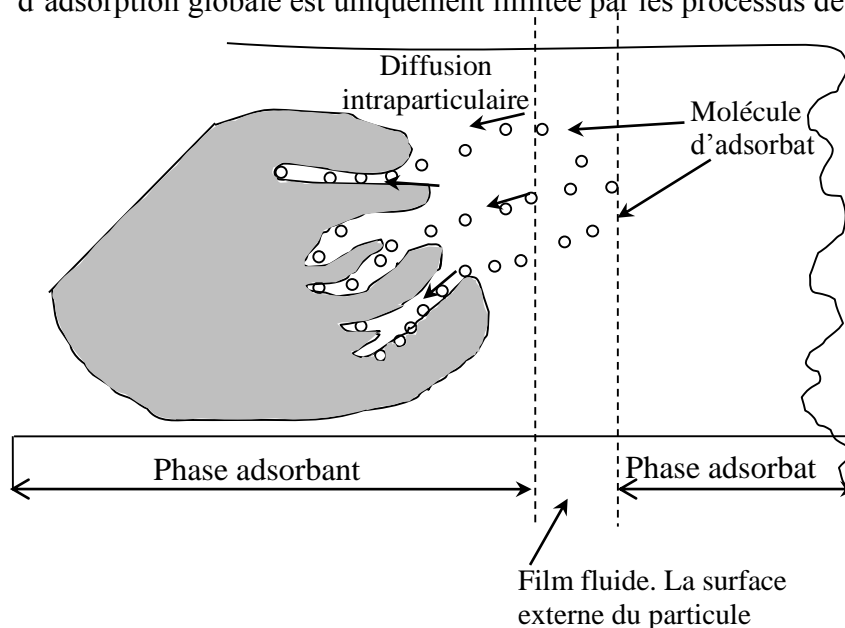


Figure.1. Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide.

Du fait que les deux étapes contrôlant le processus global d'adsorption sont le transport externe et la diffusion intraparticulaire, trois différentes situations peuvent donc être considérées [37] :

1. Le transport externe est supérieur au transport interne ou la vitesse globale d'adsorption est gouvernée par la diffusion intraparticulaire.

2. Le transport externe est inférieur au transport interne ou la vitesse globale d'adsorption est gouvernée par la diffusion à travers la couche limite.

3. Les transports externe et interne ont des grandeurs comparables, cette situation est beaucoup moins probable.

Par conséquent, les situations 1 et 2 dépendent des caractéristiques qualitatives de la solution et de l'adsorbant, à savoir :

- ✓ La taille des particules de l'adsorbant.
- ✓ La concentration du soluté.
- ✓ La vitesse d'agitation.
- ✓ L'affinité du soluté pour l'adsorbant.
- ✓ Et les coefficients de diffusion du soluté dans la solution et dans les pores de l'adsorbant.

Il est important de noter que « le transport extérieur » est généralement l'étape limitante pour les systèmes ayant :

- ✓ Une faible agitation,
- ✓ Une faible concentration en soluté,
- ✓ Une faible taille de particules,
- ✓ Et une grande affinité du soluté pour l'adsorbant.

En revanche, « la diffusion intérieure » est l'étape limitante du processus global d'adsorption pour les systèmes ayant :

- Une bonne agitation,
- Une concentration élevée en soluté,
- Une grande taille des particules,
- Et une faible affinité du soluté pour l'adsorbant.

Pour chacune de ces étapes, il est possible de déterminer les différents paramètres liés au transfert de matière liquide-solide.

La vitesse d'adsorption est d'autant plus grande que [38] :

- 1- La concentration du soluté est élevée.
- 2- La granulométrie de l'adsorbant est faible.
- 3- La surface spécifique de l'adsorbant est élevée.
- 4- La taille des molécules adsorbables est faible.

La vitesse d'adsorption est gouvernée par :

- 1- La diffusion des molécules vers la surface de l'adsorbant à travers le film liquide.

- 2- La diffusion des molécules au sein des micropores de l'adsorbant et l'adsorption sur les sites internes.

2.5.Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants [28]. Les adsorbants sont en règle générale des matériaux poreux. De manière approximative, les pores peuvent être assimilés à des canaux cylindriques de diamètre d . Selon la valeur de d les pores sont classés dans l'une des trois catégories suivantes : les micropores si d est inférieur à 2 nm, les mésopores si d est compris entre 2,5 et 50 nm et les macropores si la valeur de d excède 50 nm (selon la classification de l'IUPAC).

Il existe différents adsorbant soit naturelles ou artificiels. Les principaux adsorbants sont les alumines, les gels de silices, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres : les résines, les polymères, les algues et cellule bactérienne ... [39].

2.5.1. Charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement [28]. L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ [40].

2.5.1.1.Elaboration des charbons actifs

Les charbons actifs sont issus de la carbonisation et de l'activation de matériaux carbonés. Les matériaux précurseurs, d'une grande diversité sont classés en trois catégories : les matériaux fossiles (houille, lignite, bois), les matériaux d'origine végétale (noyaux de fruit, coque de noix de coco, huile de palme) et les matériaux synthétiques (cellulose, viscosse, rayonne, chlorure de polyvinylidène : polymère de formule $(C_2H_2Cl_2)_n$). La revalorisation en charbons actifs de déchets de résidu de coke de l'industrie pétrolière, de boues de stations d'épuration ou de résidu cellulosique de l'industrie papetière constituent à l'heure actuelle des sources attrayantes pour la production de charbons actifs.

Les propriétés des charbons actifs dépendent grandement de la nature du précurseur dont ils dérivent. Ainsi, un charbon actif dont le précurseur est de faible densité comme le bois ou la lignite est peu microporeux. Au contraire, les charbons actifs produits à partir de noyaux de fruit, qui ont une densité plus importante, sont très microporeux [40].

2.5.1.2. Carbonisation

Le procédé de carbonisation conduit à l'élimination des composés organiques volatiles (COV) entrant dans la composition des matériaux carbonés. La famille de carbones se compose des charbons, des charbons actifs, des cokes, des noirs de carbone et des formes allotropiques du graphite : le graphite, le diamant et les fullerènes.

L'évolution thermique des matériaux carbonés en phase condensée, conduit à l'élimination des composés organiques volatils contenus dans la structure du matériau, à l'aromatisation du matériau et à l'apparition précoce de petits ensembles aromatiques constitués de petits feuillets aromatiques empilés.

Si le traitement thermique se poursuit au-delà de 900°C, ces petits ensembles s'ordonnent progressivement dans l'espace pour former d'abord les cokes vers 1200-1300°C puis le graphite vers 2000-3000°C. A ce dernier stade, la structure est complètement ordonnée.

Les matériaux carbonés destinés à l'élaboration de charbons actifs sont carbonisés sous atmosphère inerte à des températures généralement inférieures à 800°C. A l'issue de cette première étape, les précurseurs ont une teneur en carbone de l'ordre de 80%. Les 20% restant sont constitués de cendre et des impuretés présentes dans la matière première. La température de carbonisation, la vitesse de montée en température et la durée de la carbonisation influencent grandement les propriétés du produit final. A ce stade de leur élaboration, les charbons actifs sont des matériaux poreux, amorphes et complètement hydrophobes. Ils sont composés de petites cristallites graphitiques dont l'empilement aléatoire est responsable de leur porosité. Les pores intercristallites sont par ailleurs souvent inaccessibles car leurs entrées sont colmatées lors de structurations particulières de la matière [40].

2.5.1.3. L'activation

Suite à l'étape de carbonisation, les charbons subissent une attaque oxydante : l'activation. L'agent oxydant attaque les carbones isolés et les parties les plus fragiles des plans graphitiques, généralement situées au niveau des périphéries et des dislocations, où les carbones ont des énergies potentielles élevées. Ces carbones participent à la formation de groupements oxygénés de surface éliminés sous forme de CO₂ ou CO. L'étape d'activation élimine des atomes de carbone et libère la porosité interne créée lors de la carbonisation, elle élargit les pores et en crée de nouveaux, des micropores essentiellement. Le « **Burn-off** » représente la perte de matière carbonée occasionnée par le procédé d'activation. Le pourcentage de Burn-off est un paramètre clé de l'activation comparable à un rendement de production. Le Burn-off est donné par la formule ci-dessous :

$$\text{Burn - off}(\%) = \frac{\text{Masse initiale} - \text{Masse finale}}{\text{Masse initiale}} \times 100 \dots\dots (1).$$

Si le Burn-off est inférieur à 50 %, il y a production de micro et mésopores. Une activation supérieure conduit à la formation de macropores au détriment d'une microporosité. Seul les micro- et les mésopores contribuent à la capacité d'adsorption des charbons activés [41,42].

L'activation doit être contrôlée. En effet, si elle se poursuit, les pores s'élargissent, se rejoignent, des plans graphitiques entiers disparaissent jusqu'à élimination totale de la structure carbonée.

Enfin, l'activation est responsable de la création des sites actifs répartis sur la surface des charbons activés. Lors de l'activation, certains carbones sont arrachés de leur structure aromatique laissant derrière eux des voisins avec des électrons célibataires. Afin d'apparier ces électrons, les charbons adsorbent alors des molécules, d'oxygène essentiellement, présentes dans l'atmosphère environnante une fois le traitement d'activation terminé. Les atomes d'oxygène sont liés à la surface des charbons par des liaisons covalentes. Les énergies requises pour leur désorption sont très importantes.

Les propriétés des charbons actifs sont en grande partie déterminées par le procédé d'activation, la nature de l'agent oxydant, la température et la durée d'activation. Ce procédé doit par conséquent être optimisé pour répondre aux propriétés requises pour l'utilisation du produit final.

Généralement, les fabricants de charbons actifs élaborent puis conservent leurs procédés d'activation confidentiels. Ces procédés sont répartis en deux catégories selon que l'agent oxydant est un gaz : activation physique ou en phase gaz, ou un liquide : activation chimique ou en phase liquide [40].

2.5.1.3.1. Activation physique

Au cours de l'activation physique, la matière carbonisée est activée à des températures de l'ordre de 850-1100°C dans des fours rotatifs ou des fours à cuve, sous atmosphère oxydante. Les gaz oxydants généralement utilisés sont le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou un mélange de ces gaz. Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante [40].

Ce procédé donne un charbon à pores étroits. Ce procédé est limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de

réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du carbonisât reste inactivé. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille des pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine [43].

2.5.1.3.2. Activation chimique

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau précurseur est imprégné dans l'agent activant puis pyrolysé sous atmosphère inerte. La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. L'activation chimique présente de multiples avantages par rapport à l'activation physique. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles de l'activation physique. L'activation chimique facilite le contrôle de la distribution de taille de pore. En effet, celle-ci dépend du taux d'imprégnation (concentration en agent activant de la solution d'imprégnation) : la distribution de taille de pore s'élargit lorsque le taux d'imprégnation augmente. Enfin, l'activation chimique limite le Burn-off, les rendements sont donc meilleurs.

L'inconvénient majeur de cette technique réside dans les traitements de lavage, indispensables pour l'élimination de l'agent activant, qui constituent des étapes supplémentaires dans le procédé d'élaboration des charbons actifs. D'autant plus que malgré ces lavages, l'agent activant qui a pénétré au cœur du matériau au cours de l'activation, reste présent au moins sous forme de traces dans le charbon activé. La surface de celui-ci contient de ce fait des impuretés dont sont exempts les charbons activés physiquement.

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique ; ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en termes de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface.

L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés. Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activant sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final [40].

2.5.1.3.3. Traitements complémentaires

Le contrôle des paramètres de carbonisation et d'activation permet dans une certaine mesure la maîtrise des volumes poreux et des distributions de taille de pores des charbons actifs élaborés. La chimie de surface en revanche reste indifférente aux conditions d'élaboration et se compose inévitablement de groupements oxygénés de surface majoritairement acides. Ainsi, pour modifier la composition chimique de surface, les fabricants de charbons actifs ont recours à des traitements complémentaires mis en œuvre sur le matériau précurseur, avant activation, ou sur les charbons actifs, après activation. Ils consistent à déposer des espèces chimiques à la surface des charbons, à modifier la nature des groupements de surface ou à accroître la quantité de groupements. Le dépôt d'une espèce chimique a pour objectif de favoriser les affinités entre certaines molécules et la surface des charbons actifs [40].

2.6. Critères de sélection des adsorbants [28]

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères.

- ✓ Capacité.
- ✓ Sélectivité.
- ✓ Régénérabilité.
- ✓ Cinétique.
- ✓ Résistance mécanique, chimique et thermique.
- ✓ Coûts de fabrication.

2.7. Caractérisation des charbons actifs

Les différentes activations appliquées aux charbons actifs, ont une influence directe sur la modification de la structure de la surface interne est externe de ces derniers, ces modifications sont déterminées par différentes techniques de caractérisation dont les plus connues sont Classer en deux catégories : Caractérisation physique et Caractérisation chimique.

2.7.1. Caractérisation physique

2.7.1.1. Caractérisation par Microscopie électronique

2.7.1.1.a. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'analyser la morphologie de la surface et la composition chimique de la plupart des matériaux solides. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) [44].

2.7.1.1.b. La microscopie électronique à transmission (MET)

Cette microscopie permet d'atteindre une résolution supérieure au microscope à balayage, jusqu'à l'échelle du nanomètre. Des informations sur la morphologie et la microstructure de nanoparticules, de films minces, etc... sont accessibles. Il est possible de déterminer l'état cristallin des échantillons, l'orientation des grains, les relations d'orientation entre différents matériaux, etc...

2.7.1.2. Caractérisation physique par Mesure de surface interne

2.7.1.2.a. L'indice d'iode

L'indice d'iode (en mg/g) est la quantité en milligramme d'iode adsorbé par gramme de charbon dans une solution aqueuse dont la normalité en iode est 0,02 N. Il caractérise les zones accessibles à toute particule de taille supérieure ou égale à celle de la molécule d'iode, en particulier les mini-micropores accessibles aux petites particules responsables des goûts et odeurs [45]. Il permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif jusqu'à 2 nm, Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Plus sa valeur est élevée plus l'affinité d'adsorption du matériau pour les petites molécules est grande. Les valeurs varient entre 500 et 1200 mg/g. Ce paramètre permet également de connaître le degré d'épuisement d'un charbon actif en poudre en cours d'utilisation [41].

2.7.1.2.b. L'indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu est défini comme étant le volume, en millilitre, de solution standard de bleu de méthylène décoloré par 0,1 g de charbon anhydre. Il s'agit ici de caractériser les micropores moyens, il peut être mesuré pour chiffrer les mésopores de 2 à 5 nm. En pratique, on l'exprime en mg/100 g de charbon [45,41].

2.7.1.2.c. L'indice de tannin

Les charbons possédants une combinaison de méso- et macropores adsorbent bien les tannins qui sont des molécules de taille moyenne à élever. L'indice de Tannin exprime donc la capacité d'adsorption de grosses molécules [41].

2.7.1.2.d. L'indice de mélasses

Cet indice mesure le contenu en mésopores, plus grand que 2 nm. L'indice de mélasse représente la quantité de pore volume disponible pour l'adsorption d'espèce plus grande. Un indice élevé indique une grande adsorption des grandes molécules. L'indice varie généralement entre 95 et 600 [mg mélasse/g charbon actif en poudre]. Comme tous les pores volumes ne

pourraient pas être utilisés pour l'adsorption dans une application particulière et que certains adsorbats pourraient entrer dans des pores plus petits, ce n'est pas une bonne mesure de l'efficacité d'un charbon actif en poudre pour une application spécifique [41].

2.7.1.3. Caractérisation par mesure de surface spécifique et volume microporeux

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant (BET), qui est sa caractéristique la plus importante est une surface par unité de masse [m^2/g]. C'est la surface offerte par les pores d'un gramme de solide [39, 41]. Elle est aussi définie comme la somme de surface externe et interne (surface du réseau poreux). Elle représente la surface susceptible de fixer des molécules par adsorption. Mais également de permettre une interaction entre le matériau et les fluides présents dans le réseau poreux [46].

Figure.2 représente la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores (rouge). La surface externe (bleu) est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'adsorbant [47].

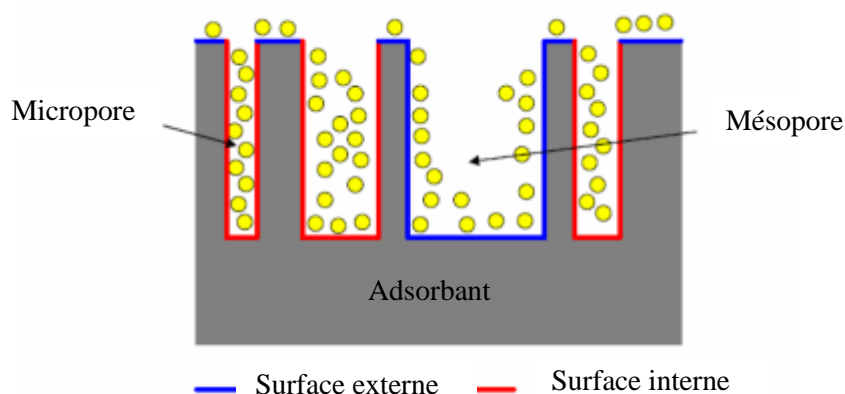


Figure.2. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [47].

2.7.1.3.1. Détermination des aires spécifiques

a. Détermination des aires spécifiques BET

La mesure de surface spécifique s'effectue selon la méthode BET, du nom de ses inventeurs : Brunauer, Emmett et Teller (1938). Elle est basée sur le phénomène d'adsorption physique des gaz sur la surface d'un solide, à des températures proches du point de condensation, et pour différentes pressions relatives de ces gaz, ainsi que le calcul de la quantité de gaz adsorbé dans une couche mono-moléculaire. En générale, ces mesures sont effectuées avec un gaz non polarisé comme N_2 , Ar ou Kr [46]. (On utilise souvent l'azote à une température voisine de sa température d'ébullition normale (77K) [39, 41].

L'origine de la physisorption est attribuée aux forces intermoléculaires de van der Waals, qui agissent dans les pores, sur les molécules au voisinage de l'interface solide-fluide [48]. L'équilibre est atteint très rapidement de la manière réversible, c'est-à-dire qu'il existe un équilibre adsorption-désorption, et la quantité adsorbée sur la surface de solide dépend de la température T , de la pression partielle de vapeur P_v de la nature du gaz, et de la nature de la surface [46].

La méthode BET [49] est fondée sur les hypothèses suivantes :

- La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées [50].
- L'énergie d'adsorption des couches au-delà de la première est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz [50].
- ✓ Les sites d'adsorption se distribuent de façon homogène à la surface du solide ; ils sont accessibles et énergétiquement équivalents ;
- ✓ A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est égale à l'énergie molaire de liquéfaction du gaz ;
- ✓ Les molécules peuvent être adsorbées par une couche supérieure avant la saturation de la couche inférieure ;
- ✓ A l'équilibre, il y a égalité entre les vitesses d'adsorption sur les couches d'ordre i et les vitesses de désorption des couches d'ordre $i+1$;
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- ✓ Quand la pression du gaz approche de la pression de saturation du gaz à la température donnée, la quantité adsorbée devient infinie [46].

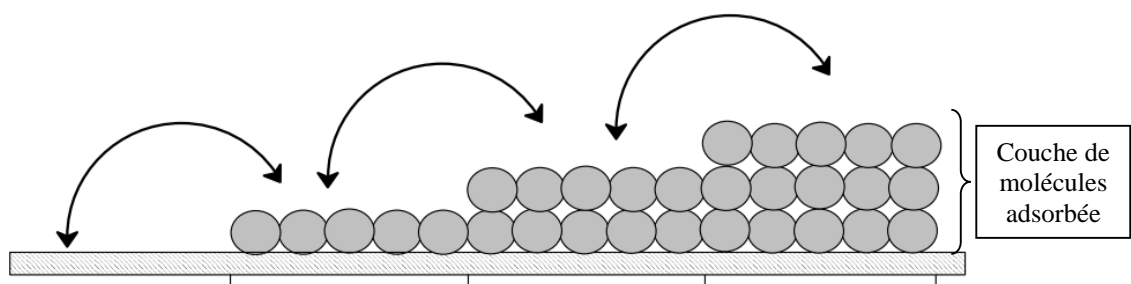


Figure.3. Modèle B.E.T pour l'adsorption multicouche

A partir de ces hypothèses, Brunauer et al. (1938) ont établi la relation suivante correspond à l'isotherme d'adsorption [46] :

$$V = \frac{V_m C \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)\right) \left(1 - \left(\frac{P}{P_0}\right) + C \left(\frac{P}{P_0}\right)\right)} \quad (2)$$

Où :

V (cm^3/g) : le volume de gaz adsorbé à la surface.

V_m (cm^3/g) : le volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche.

P : la pression de gaz.

P_0 : la pression de liquéfaction (vapeur saturante) du gaz à la température de l'isotherme.

C : c'est une constante caractéristique du système gaz-solide étudié elle exprime l'affinité du gaz pour la surface du solide et elle est donnée par [51] :

$$C = \text{constante} \cdot \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (3)$$

Dont E_1 et E_L sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation de l'adsorbat [50].

Cette équation peut aussi s'écrire sous la forme linéaire suivante [46] :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{V_m C} \quad (4)$$

En portant $P/(V(P_0 - P))$ en fonction de P/P_0 , on obtient une droite, il est possible d'estimer la pente $\alpha_{\text{BET}} = (C-1)/V_m C$, et l'ordonnée à l'origine $\beta_{\text{BET}} = 1/V_m C$. La somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine donne $(1/V_m)$. À partir de ces deux valeurs, le volume de la monocouche V_m et la constante C peuvent être contrôlés [46] :

$$\begin{cases} V_m = \frac{1}{\alpha_{\text{BET}} + \beta_{\text{BET}}} \\ C = \frac{1}{V_m \beta_{\text{BET}}} \end{cases} \quad (5)$$

Cette courbe n'est dans la plupart des cas linéaire que dans un domaine de pressions relatives restreint ($0.05 \leq P/P_0 \leq 0.3$) [46].

L'équation (5) peut être aussi exprimée en fonction de la quantité adsorbée comme suit [51] :

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) + \frac{1}{n_m C} \quad (6)$$

Avec :

n_m : la quantité de substance (molécules) adsorbable nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche mono-moléculaire.

n : la quantité de substance adsorbée à la pression relative P/P_0 .

Et de la même manière on peut calculer la valeur de n_m .

Le schéma de la Figure.16 illustre simplement le principe de la mesure d'une aire spécifique, Lorsque la surface A du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées, la valeur de celle-ci se calcule facilement si l'on connaît [51] :

- ✓ La quantité adsorbable n_m nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une monomoléculaire, n_m peut être appelée capacité monomoléculaire.
- ✓ L'aire σ_m (0.1627 nm²/molécule de gaz) occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire ou encore appelé encombrement de surface.

$$S = \frac{A}{m} = \left(\frac{n_m}{m} \right) N_A \sigma_m \quad (7)$$

Avec :

m : la masse de l'adsorbant (g).

N_A : le nombre d'Avogadro [1/mole].

En effet, le nombre de molécules n_m de gaz correspondant à la monocouche et la surface S [m²/g] de déduisent de V_m par [46] :

$$\begin{cases} n_m = \frac{V_m}{V_M} N_A \\ S = \frac{n_m}{m} \sigma_m \end{cases} \quad (8)$$

$$S = \left[\left(\frac{N_A V_m}{V_M m} \right) \right] \sigma_m \quad (9)$$

V_M : le volume molaire du gaz [22414 cm³/mole],

S : est la surface spécifique de l'échantillon (m²/g).

a.1. Encombrement des molécules adsorbées

L'estimation de la valeur σ_m de l'aire occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire peut se faire par l'utilisation de la relation suivante donnée par Emmett et Brunauer [51]:

$$\sigma_m = f \left(\frac{M}{\rho^l N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (10)$$

Avec :

F : facteur qui tient compte de l'arrangement des molécules dans la couche monomoléculaire (= 1.091 dans le cas d'un arrangement hexagonal compact),

M : masse molaire de l'adsorbable.

ρ^l : masse volumique de l'adsorbable liquide

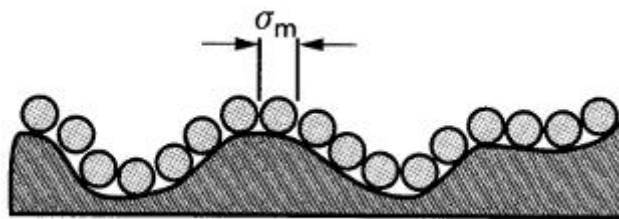


Figure.4. Principe de la mesure de l'aire spécifique d'un adsorbant [51].

Les valeurs de σ_m de gaz utilisé pour caractérisation sont présentées dans le Tableau ci-dessous :

Tableau.2: Valeurs de σ_m des gaz utilisés pour caractérisation

Gaz	T _{ads} (°C)	P ₀ à T _{ads} (mmHg)	σ_m (Å ²)
N₂	-195	775	16.2
Ar	-195	250	12.8
Kr	-195	3	15.2
CO₂	-78	760	≈ 20
n-butane	-78	30	37.5

Si, dans l'équation précédente, nous remplaçons par leur valeur N_A ($= 6.023 \times 10^{23}$ 1/mole) et σ_m ($= 0.1627 \times 10^{-18}$ m²), on obtient, lorsque les quantités adsorbées sont reportées en μmol ($= 10^{-6}$ mol) par gramme d'adsorbant [51]:

$$S(\text{m}^2\text{g}^{-1}) = 0.097 \left(\frac{n_m(\mu\text{mol})}{m(\text{g})} \right) \quad (11)$$

Les logiciels commerciaux continuent à exprimer la capacité monomoléculaire en termes de volume de gaz rapporté aux conditions normales de températures ($T=0^\circ\text{C}$) et de pression ($P = 101\,325$ Pa où 22414 cm³/mole). C'est à dire en utilisant le volume de gaz, noté V_m , dans ces conditions, la quantité n_m est calculée à partir du rapport V_m et du volume occupé par une mole de gaz (suppose parfait) l'équation précédente devient alors [51] :

$$S(\text{m}^2\text{g}^{-1}) = 4.35 \left(\frac{V_m(\text{cm}^3)}{m(\text{g})} \right) \quad (12)$$

b. Détermination des aires spécifiques externes par la Méthodes « t » de De Boer [51]

b.1. Principe de la méthode

Dans le cas d'un adsorbant non poreux, macroporeux ou mésoporeux, la surface externe est celle qu'on peut atteindre par méthode BET. Par contre, dans le cas d'un adsorbant contenant

des micropores, il est intéressant de comparer la valeur de la surface BET calculée et la surface externe, habituellement notée S_{ext} , sur laquelle peut se former une couche multimoléculaire dont l'épaisseur, notée « t » par les anglo-saxons (t pour thickness), augmente régulièrement avec la pression relative d'équilibre, dans ce cas, on aura :

$$S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}} \neq 0 \quad (13)$$

La différence des deux valeurs de la surface spécifique peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité. L'évaluation de la surface externe S_{ext} a été proposée par Lippens et De Boer, dans la méthode t qui consiste à comparer les épaisseurs de la couche adsorbée, à une pression relative d'équilibre donnée, sur l'adsorbant étudié et sur un solide connu comme étant non poreux et pris pour référence.

Dans cette méthode, l'épaisseur t de la couche multimoléculaire adsorbée, pour chaque valeur de pression relative d'équilibre, est calculée à partir du nombre de couches adsorbées N et de l'épaisseur e d'une couche monomoléculaire :

$$t = Ne \quad (14)$$

De Boer fait les hypothèses suivantes :

- ✓ La couche adsorbée par un gramme d'adsorbant est supposée liquide et occupe donc un volume :

$$V^l = \left(\frac{n}{m}\right) \left(\frac{M}{\rho^l}\right) \quad (15)$$

- ✓ La surface S_{ext} d'un gramme d'adsorbant, recouverte par la couche adsorbée, d'épaisseur t, est donc telle que :

$$S_{\text{ext}} = \frac{V^l}{t} \quad (16)$$

Chaque couche monomoléculaire a la même épaisseur e :

$$e = \left(\frac{M}{\rho^l}\right) / N_A \sigma_m \quad (17)$$

Avec N_A constante d'Avogadro = 6.022×10^{23} (1/ mol). Ainsi pour le N_2 à 77 K, $M = 28$ g/mol, $\rho = 0.809$ g/cm³, $\sigma = 0.162$ nm², l'épaisseur d'une couche monomoléculaire est :

$$e = 0.354 \text{ nm} \quad (18)$$

Le nombre n de couches monomoléculaires, contenues dans l'épaisseur t, peut être calculé par un solide non poreux, par la relation :

$$N = \frac{n}{n_m} \quad (19)$$

Où la quantité adsorbée n est mesurée pour chaque pression relative et la capacité monomoléculaire n_m est calculée par application de la loi de BET.

Il vient donc pour le diazote adsorbé à 77 K :

$$t(\text{nm}) = 0.354 \frac{n}{n_m} \quad (20)$$

b.2. Utilisation de la méthode t

Plusieurs auteurs ont proposé des équations permettant de représenter analytiquement la variation de t en fonction de P/P₀, citons notamment :

L'équation de Hasley, appelée aussi de Frenkel, Hasley et Hill (FHH)

$$t(\text{nm}) = 0.354 \left(\frac{-5}{\ln(P/P_0)} \right)^{0.333} \quad (21)$$

L'équation de Harkins et Jura :

$$t(\text{nm}) = \left(\frac{0.1399}{0.034 - \log(P/P_0)} \right)^{0.5} \quad (22)$$

La courbe universelle t de De Boer est bien présentée par l'équation de Harkins et Jura, tant que la pression relative ne dépasse pas 0.8 ; cette équation est souvent utilisée pour le calcul des aires externes par la méthode t.

Pour des pressions relatives d'équilibres à 0.8, les valeurs expérimentales de De Boer ne sont représentées par aucune équation : cela peut s'expliquer dans la mesure où il peut apparaître une condensation capillaire entre les grains qui se produit à des pressions relatives d'autant plus faibles que les grains sont plus fins.

2.7.1.3.2. Détermination de volumes microporeux

a. Méthode de Dubinin- Radushkevich (DR)

La théorie de Dubinin est fondée sur la théorie du potentiel d'adsorption de Polanyi (1914), qui a démontré que les volumes de la phase adsorbée à différentes températures sont uniquement dépendants d'un potentiel d'adsorption A (J/mol). Par application de l'équation de Dubinin, il est possible d'estimer le volume microporeux ainsi que la largeur moyenne des micropores, selon les équations suivantes [47] :

$$A = RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (23)$$

Avec :

R : constante de gaz parfaits, (8,314 J/mol K),

T : température (K),

P₀ : pression de vapeur saturante du gaz à la température T (Pa),

P : pression d'équilibre du gaz adsorbable (Pa).

Dubinin et Radushkevich (DR) ont développé une relation empirique reliant la quantité adsorbée au potentiel d'adsorption pour une pression relative P/P_0 donnée [47] :

$$\frac{v}{v_m} = \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (24)$$

Cette équation permettra de calculer le volume des micropores.

Avec :

V : volume adsorbé à la température T sous une pression relative P/P_0 (cm^3/g).

V_m : volume spécifique microporeux (cm^3/g).

E_0 : énergie caractéristique de l'adsorption (kJ/mol).

β : Coefficient d'affinité du gaz (pour l'azote $\beta = 0,35$).

A : le potentiel d'adsorption (kJ/mol).

En combinant cette équation avec celle de Polanyi [52] :

$$V_P = \frac{X_{\max}}{\rho^l} \quad (25)$$

Avec :

ρ^l : densité de l'adsorbat à l'état liquide,

V_P : le volume total des pores,

X_{\max} : la quantité de gaz adsorbé (adsorbat), on obtient :

$$\ln V = \ln V_m - D \left[\ln \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 \right] \quad (26)$$

Où : D est un facteur fonction de la taille des particules.

Le tracé de $\ln V = f[\ln (P/P_0)^2]$ est une droite d'ordonnée à l'origine $\ln V_m$, ce qui permet d'accéder au volume microporeux V_m .

b. Méthode de Horvath-Kawazoé (HK) [52]

Cette méthode est basée sur le modèle d'Everett et Powell qui décrit le potentiel d'énergie d'une molécule entre deux plans parallèles constitués de graphite. Pour Horvath- Kawazoé, la distance entre ces plans constituant le pore, peut être remplie par le gaz. Ces interactions donnent naissance à un potentiel qui est fonction de la pression relative, comme suit :

$$\frac{v}{v_m} = f(L - dA) = g \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (27)$$

Où :

f et g: des fonctions implicites,

L :la distance entre les noyaux des couches parallèles du pore,

dA: le diamètre de la molécule de l'adsorbat,

V: le volume adsorbé dans les pores d'ouverture inférieure à (L-dA)

V_m: le volume maximum adsorbé dans les pores et qui correspondrait à P/P₀ = 0.99.

Ainsi, chaque valeur de (L-dA) correspond à une pression bien déterminée, permettant d'obtenir aisément une distribution de la taille des micropores à condition de respecter la limite d'utilisation où dA doit être comprise entre (0.35 et 1.34 Å°).

2.7.2. Caractérisation chimique

2.7.2.1. pH de point de charge zéro (pH_{PZC})

Le pH_{PZC} correspond à la valeur de pH pour lequel la charge nette de la surface du charbon actif est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes (ce qui est souvent le cas avec les charbons actifs en adsorption en phase liquide). Le pH_{PZC} permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un charbon et de connaître, selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Ainsi, lorsque le pH_{PZC} > pH, la surface du charbon actif est chargée positivement, et lorsque pH_{PZC} < pH la surface du charbon actif est chargée négativement [53,54].

La détermination du pH_{PZC} est effectuée en mettant en contact 0,5 g du matériau sorbant avec 10 mL d'eau distillée préalablement dégazée afin d'éliminer le CO₂ libre. Le mélange est mis sous agitation pendant 48 h à une température de 25°C. Le pH de la solution est mesuré et cette valeur correspond au point de charge zéro. Cette méthode de détermination a été employée avec satisfaction par Leon y Leon et Radovic [55] et Moreno-castilla et al [56].

2.7.2.2. Titrage de Bohem

Un matériau adsorbant ou un charbon actif peut présenter à sa surface différents groupements fonctionnels qui peuvent lui conférer un caractère acide, basique ou neutre. La chimie de surface peut jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du charbon actif dans un processus d'adsorption [57].

Selon la nature des groupements et le pH de la solution, la surface du charbon actif peut développer soit des charges positives soit des charges négatives, qui sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion entre le charbon actif et le

soluté. Ces propriétés de surface influent donc sur la sélectivité du charbon actif vis-à-vis des espèces en solution et en fonction des conditions opératoires.

Pour réaliser l'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif, la méthode de Boehm est couramment utilisée. Selon Boehm [58,59], et moyen de méthodes spectroscopiques et de réactions chimiques, a établi trois groupes d'oxydes de surface acides :

G I: fonctions carboxyliques fortes,

G II: fonctions carboxyliques faibles et lactones,

G III: fonctions phénoliques.

Les fonctions acides de surface (Figure.5) sont l'acide carboxylique, l'anhydride carboxylique, et les fonctions lactone, phénol, carbonyle, quinone et éther (xanthène). Les propositions des fonctions de surface à caractère acide sont présentées sur la Figure.5.

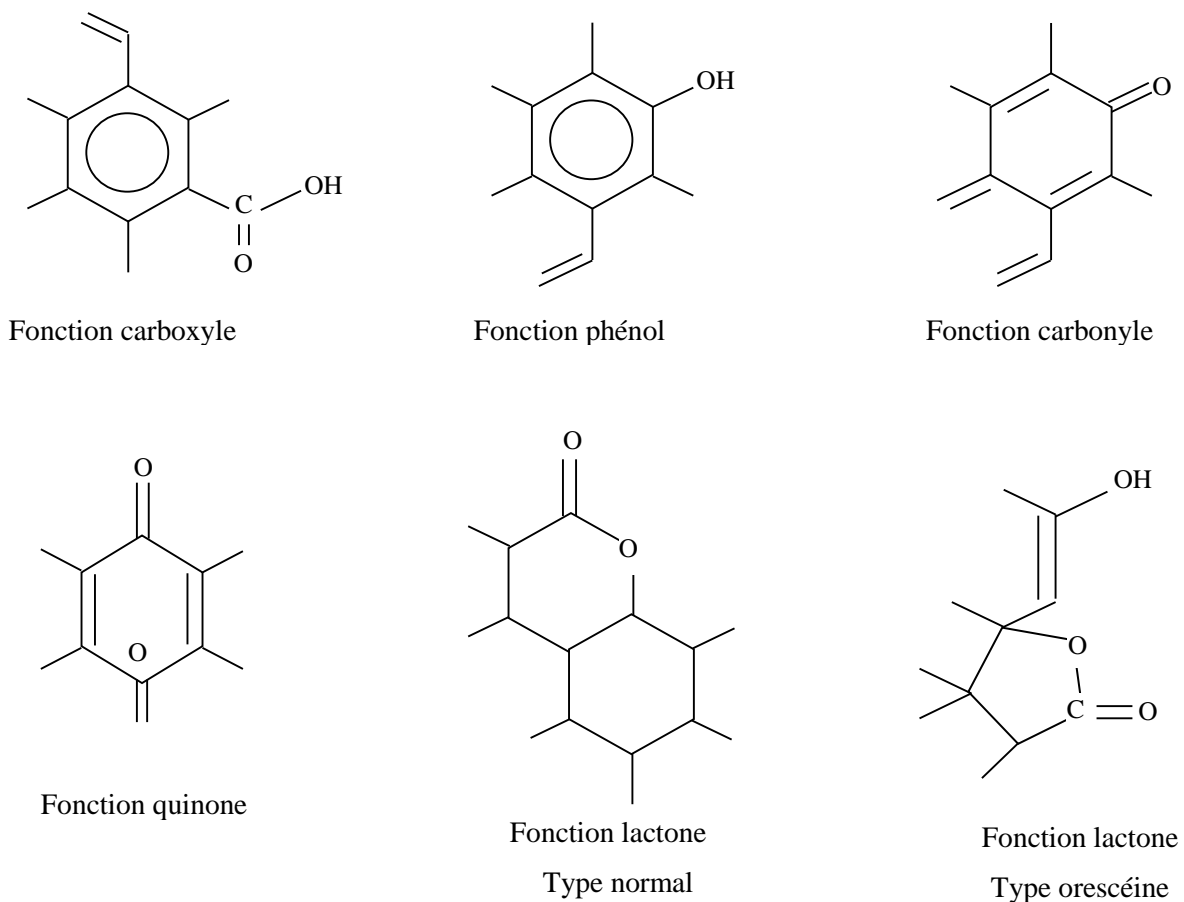
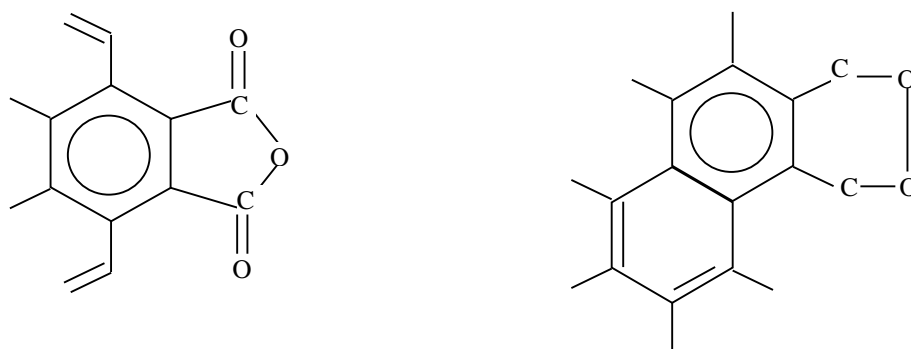


Figure.5. Représentation des groupements fonctionnels acides.

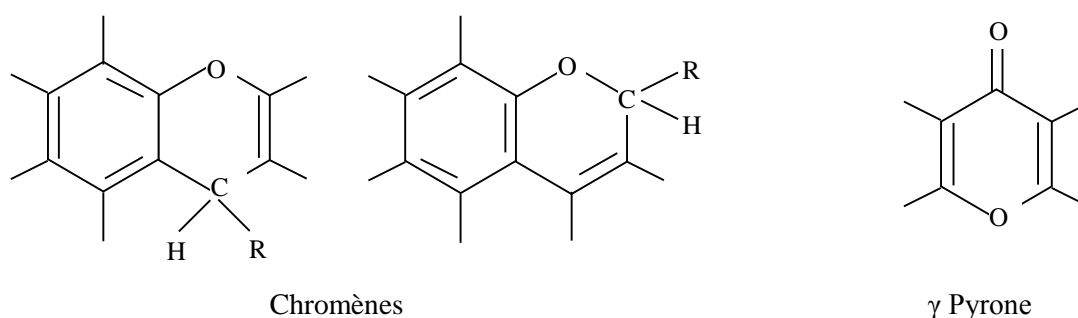


Fonction anhydride carboxylique

Fonction peroxyde cyclique

Figure.5. Représentation des groupements fonctionnels acides (suite).

Les fonctions basiques de surface sont pour Boehm [59] et Leon y Leon *et al.* [60] de type Pyrone, tandis que Garden et Weiss [61] proposent des fonctions de type Chromène (Figure. 6).



Chromènes

 γ Pyrone

Figure.6. Représentation des fonctions superficielles de surface à caractère basique [59,60].

Méthode de Boehm : détermination des fonctions de surface

L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif peuvent être réalisées par la méthode de Boehm [62]. Cette dernière est basée sur une titration acidimétrique. Les groupements oxygénés acides se différencient par leur force d'acidité. Leur détermination s'effectue par neutralisation avec des solutions d'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3), carbonate de disodium (Na_2CO_3) et hydroxyde de sodium (NaOH) de forces basiques croissantes. L'hydroxyde de sodium (NaOH) neutralise les groupements acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), le carbonate de disodium (Na_2CO_3) neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques et l'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3) neutralise uniquement les groupements carboxyliques. Le dosage des fonctions basiques s'effectue par neutralisation avec une solution de HCl .

2.7.2.3. Analyse structurale par spectroscopie I R T F

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales. Elle permet l'identification des groupements fonctionnels présents à la surface des matériaux.

2.8. Principaux facteurs influant sur l'adsorption [63], [21]

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-dessous :

- ✓ Surface spécifique
- ✓ Nature de l'adsorbat
- ✓ Potentiel d'hydrogène pH
- ✓ Polarité
- ✓ Température
- ✓ Nature de l'adsorbant

2.9. Etude dynamique d'isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption décrit la variation de la quantité adsorbée q (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre, à une température donnée. Donc il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbat fixées et celles restées libres dans la phase liquide. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide, parmi lesquels l'isotherme de Freundlich et d'isotherme de Langmuir [64.65].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (28)$$

Où

- C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L),
- C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L),
- q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g),
- m : masse d'adsorbant (g),
- V : volume de la solution (L).

2.9.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, et en tenant compte de la compétitivité du solvant (H_2O par exemple) lors du processus d'adsorption, on distingue quatre classes principales d'isothermes, il s'agit d'isotherme du type **L** (Langmuir), **S** (Sigmoïde), **C** (partition constante), **H** (Haute affinité) Figure.7.

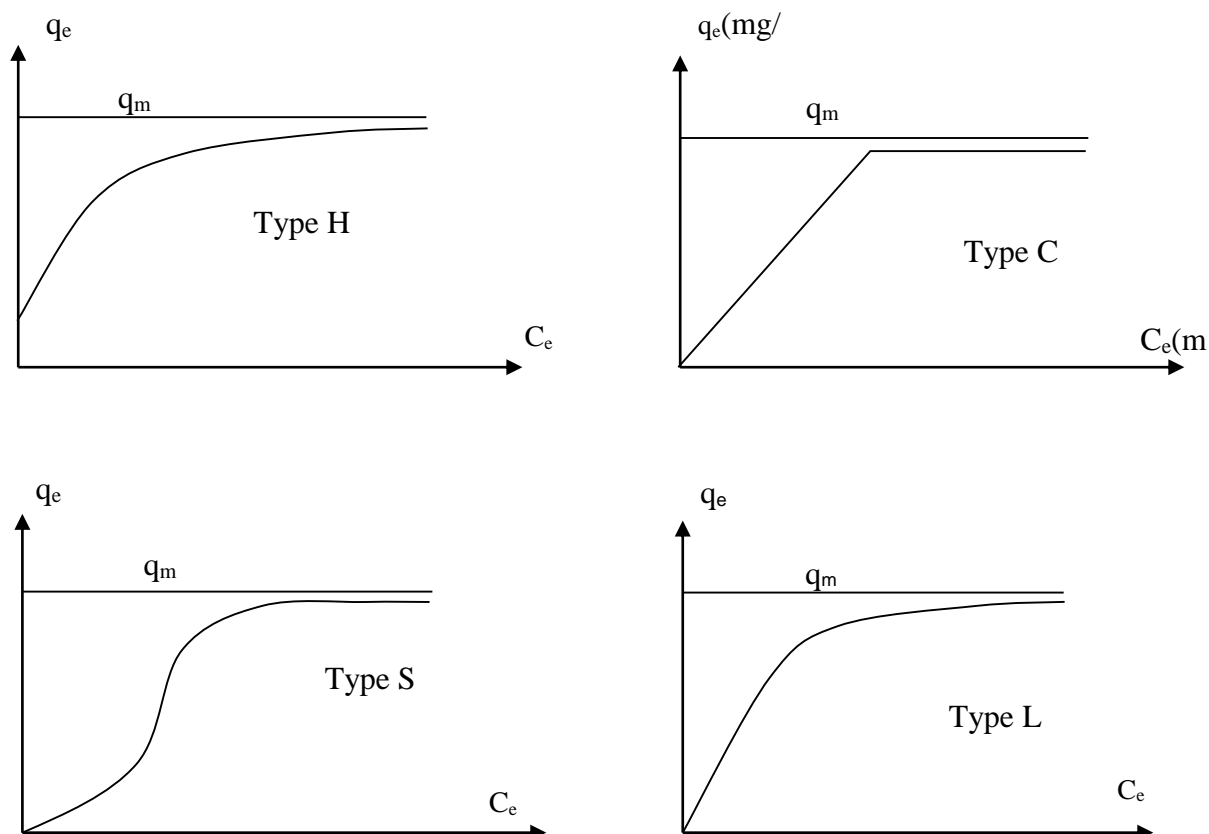


Figure.I.7. Les isothermes d'adsorption en phase liquide [26].

2.9.2. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir établie en 1918 [66], a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [29] :

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

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation suivante [67, 68] :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (29)$$

Avec :

- C_e : Concentration à l'équilibre, exprimée en mg/L,

- q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre, exprimée en mg/g,
- q_m : Capacité maximale d'adsorption, exprimée en mg/g,
- b : paramètre de Langmuir L/mg.

La linéarisation de l'équation (29) conduit à l'équation suivante [69,70] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (30)$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (Figure.8). Les valeurs des constantes b et q_m peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (courbe a) représentée par $q_e = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

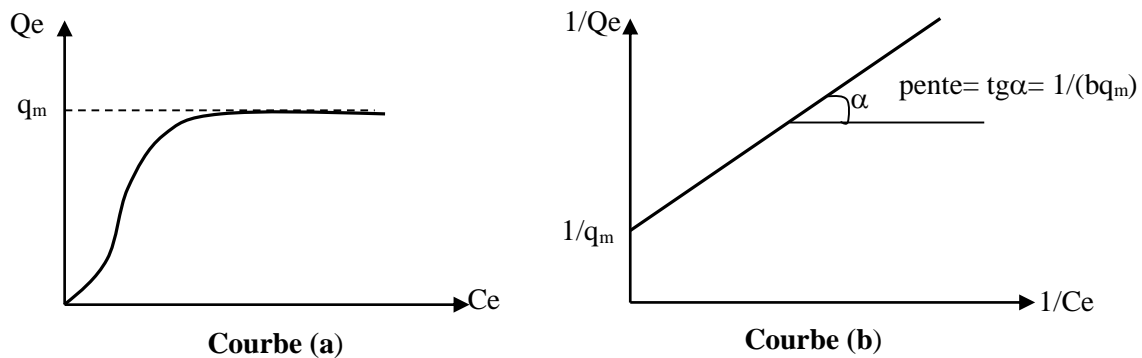


Figure.8. Représentation de l'isotherme de Langmuir {a) courbe expérimentale, b) Modélisation}.

2.9.3. Isotherme de Freundlich

En 1894 Freundlich et Küster ont édité une isotherme qui porte son nom. Développé en 1926, est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées [70]. Elle est de la forme suivante :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (31)$$

K_F est la constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité de sorption du sorbant, et $1/n$ est le facteur d'hétérogénéité [71,72].

Si $(1/n)$ est égal à l'unité l'adsorption est linéaire. Ceci signifie que les emplacements d'adsorption sont homogènes (comme dans le modèle de Langmuir) de point de vue énergie et aucune interaction n'a lieu entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Si la valeur de $1/n$ est plus petite que 1, l'adsorption est favorable. La capacité de sorption augmente dans ce cas, de nouveaux emplacements d'adsorption se produisent.

Quand la valeur de $1/n$ est plus grande que 1, le lien d'adsorption devient faible; l'adsorption est défavorable en raison des diminutions de capacité d'adsorption [65].

Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente [65, 72, 73] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (32)$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$ [27].

2.9.4. Isotherme de Fowler-Guggenheim

L'isotherme de Fowler-Guggenheim [74] est une équation basée sur la thermodynamique statistique. Elle prend en compte les interactions latérales des molécules adsorbées. Elle a la forme explicite suivante :

$$K_{FG} C_e = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right) \quad (33)$$

où:

- θ : le taux de recouvrement de la surface ($\theta = q_e/q_m$),
- W : énergie d'interaction entre les molécules adsorbées (kJ/mol),
- K_{FG} : constante d'équilibre de l'isotherme de Fowler-Guggenheim (L/mg),
- R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mole K),
- T : température (K).

L'équation de Fowler-Guggenheim est l'une des plus simples équations admettant l'interaction latérale. Si :

- ✓ L'interaction entre les molécules adsorbées est attractive ($W < 0$), la chaleur d'adsorption augmente avec le taux et cela est dû à l'augmentation des interactions entre les molécules adsorbées,
- ✓ L'interaction entre les molécules adsorbées est répulsive ($W > 0$), la chaleur d'adsorption diminue avec le taux,
- ✓ Quand il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ($W = 0$), l'équation de Fowler-Guggenheim se réduit à l'équation de Langmuir.

La forme linéaire de l'isotherme de Fowler-Guggenheim est donnée par [74] :

$$\ln \left[\frac{C_e(1-\theta)}{\theta} \right] = -\ln K_{FG} + \frac{2W\theta}{RT} \quad (34)$$

La valeur θ est calculé en introduisant la valeur de q_m capacité maximale définie par l'isotherme de Langmuir de. Il est important de noter que l'isotherme de Fowler-Guggenheim est applicable pour des valeurs du taux de recouvrement : $0,064 \leq \theta \leq 0,6$.

En portant $\ln \left[\frac{C_e(1-\theta)}{\theta} \right]$ en fonction de θ , on obtient une droite de pente $\frac{2W}{RT}$ et d'ordonnée à l'origine $-\ln K_{FG}$.

2.9.5. Isotherme de Kiselev

L'équation de Kiselev [75] est connue sous le nom de l'isotherme d'adsorption dans la couche monomoléculaire localisée est exprimée par :

$$k_1 C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+k_n\theta)} \quad (35)$$

La forme linéaire de l'isotherme de Kiselev est donnée par :

$$\frac{1}{C_e(1-\theta)} = \frac{k_1}{\theta} + k_1 k_n \quad (36)$$

Avec :

θ : taux de recouvrement de la surface ($\theta=q/q_m$),

K_n : constante de formation de complexe entre les molécules adsorbées,

k_1 : constante d'équilibre de l'isotherme de Kiselev (L/mg).

En portant $\frac{1}{C_e(1-\theta)}$ en fonction de $\frac{1}{\theta}$, on obtient une droite de pente k_1 et d'ordonnée à l'origine $k_1 K_n$.

2.9.6. Isotherme d'Harkins-Jura

L'isotherme d'Harkins-Jura peut être exprimée sous la forme suivante [76]:

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \log C_e \quad (37)$$

A et B sont les constantes du modèle.

L'isotherme d'Harkins-Jura est une équation décrivant la sorption en multicouche et peut être expliquée par une hétérogénéité dans la distribution des pores.

Les constantes A et B peuvent être déterminés en traçant $1/q_e^2$ en fonction de $\log C_e$.

2.10. Modélisation cinétique

2.10.1. Modèle de Weber et Morris

Le modèle de Weber et Morris de Weber et Morris permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores en utilisant l'équation suivante [77] :

$$q = K_d t^{1/2} + c_d \quad (38)$$

Weber et Morris [78] ont indiqué que si la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante du processus de sorption, en portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps, nous devons obtenir une droite qui doit passer par l'origine.

q : quantité sorbée au temps t (mg/g),

t : temps (min),

c_d : ordonnée à l'origine (mg/g),

K_d : constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g $\sqrt{\text{min}}$).

Si $q = f(t^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine, la pente de cette droite sera égale à K_d et c_d sera égale à zéro.

2.10.2. Modèle de Boyd

Afin de distinguer entre la diffusion extraparticulaire et intraparticulaire, Boyd [79] a proposé le modèle suivant :

$$Bt = -0,4977 + \ln(1 - F) \quad (39)$$

Avec :

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-Bt} \quad (40)$$

$$F = \frac{q}{q_e} = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_e} \quad (41)$$

Bt : fonction mathématique de F ,

F : fraction sorbée du soluté au temps t ,

q : quantité sorbée au temps t (mg/g),

q_e : quantité sorbée à l'équilibre (mg/g),

C_0 : concentration initiale du polluant (mg/L),

C : concentration du polluant en solution au temps t (mg/L),

C_e : concentration du polluant à l'équilibre (mg/L).

Si le tracé de Bt en fonction du temps (ayant comme pente B) est une droite qui passe par l'origine, la sorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire ; autrement, elle est gouvernée par la diffusion dans le film (elle est limitée par le transport extraparticulaire).

2.10.3. Modèle de Lagergren (pseudo-premier ordre)

Le modèle de Lagergren s'exprime selon la forme différentielle suivante [80] :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q) \quad (42)$$

L'intégration de cette équation pour les conditions aux limites, $q = 0$ à $t = 0$ et $q = q$ à $t = t$, donne :

$$\ln(q_e - q) = -K_1t + \ln q_e \quad (43)$$

K_1 : constante de vitesse de sorption (1/min).

Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite $\ln(q_e - q)$ en fonction de t , K_1 est la pente de cette droite et $\ln(q_e)$ est l'ordonnée à l'origine.

Si la relation de Lagergren est vérifiée, en portant $\ln(q_e - q)$ en fonction du temps, nous devons obtenir une droite de pente $(-K_1)$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln q_e$.

2.10.4. Modèle de Blanchard (pseudo-second ordre)

Le modèle pseudo-second ordre est fréquemment utilisé en adsorption. Le modèle de Blanchard [81] est réalisé en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \quad (44)$$

K_2 : constante de vitesse de sorption de pseudo-second ordre (g/mg min).

En intégrant l'équation (44) entre les instants initiaux (à $t = 0$, $q = 0$) et finaux, nous obtenons la forme linéaire développée par Ho [82] suivante :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{q_e^2 K_2} \quad (45)$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique K_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mol/g), peuvent être obtenues grâce à la représentation : $t/q = f(t)$, où $(1/q_e)$ est la pente et $(1/K_2 q_e^2)$ est l'ordonnée à l'origine.

La vitesse initiale de sorption h est déterminée par la relation :

$$h = K_2 q_e^2 \quad (46)$$

h : la vitesse initiale de sorption (mg/g min).

3. Synthèse Bibliographique

La technique d'adsorption a été utilisée par plusieurs auteurs pour l'élimination de divers polluants, tels que les colorants, les métaux lourds etc, de solutions aqueuses. Etant donné que la gamme de polluants est diverse, les adsorbants utilisés sont aussi de plus en plus nombreux. Cela est dû à la valorisation de sous-produits comme adsorbants. La boue, définie comme étant le résidu généré lors du traitement des eaux usées. Elle constitue un déchet encombrant car il est produit en quantité importante dans les stations d'épuration (STEP). En grande Bretagne, par exemple, plus d'un million de tonnes (environ 1.6 tonnes) par an de boues (en matière sèche (MS)) sont produites pour l'année 2005, communément appelé biosolides [83,84,85]. Dans l'ensemble des pays de l'UE, la production annuelle à dépasser 10 millions de tonnes (MS) pour l'année 2005 [83, 86]. Par conséquent, sa manipulation et son élimination est une question particulièrement préoccupante.

Dans la plupart des cas les boues sont utilisées pour engraisser les terres agricoles, mais avec le durcissement de la législation ces dernières années, cela n'est plus possible. Actuellement, les principales solutions de rechange à l'épandage sont l'incinération et l'enfouissement, mais les deux sont entravés par leurs mauvaises images publiques. En outre, l'incinération est à la fois coûteuse (210 à 310 € par tonne de matière sèche) et donne lieu à des quantités significatives de cendres potentiellement dangereuses. De même l'élimination par mise en décharge est encore inhibée par son coût croissant. Ceci a donné lieu à la mise en place d'alternatives de traitement et de valorisation des boues plus rentables, ainsi, la valorisation des boues est prometteuse pour l'adsorption de polluants [83].

Dans la littérature, il y a plusieurs auteurs qui ont utilisé la boue des stations d'épuration dans des tests d'adsorption, qu'il s'agit de colorants ou autres. La manière d'activation de ce sous-produit change d'un auteur à un autre. Ceci dépend principalement de la nature du polluant à éliminer. Dans ce chapitre, une synthèse bibliographique sur les différentes techniques de traitement et d'activation de boue de station d'épuration pour l'élimination de certains polluants a été faite. En outre, les méthodes de préparation de charbon actif à partir de boue ou d'autres sous-produits sont résumés, de plus les différentes techniques de caractérisation ont été cités et discutés.

3.1. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE DE QUELQUES TRAVAUX UTILISANT LA BOUE COMME SORBANT

Cependant, avant de présenter les différents travaux qui utilisent la boue comme sorbant, une petite description de ce que l'on entend par boue d'épuration et comment produire un charbon à partir de cette dernière.

3.1.1. Types de boues d'épuration

On distingue principalement deux types de boues : la boue primaire et la boue secondaire : Les boues primaires constituent la matière collectée à partir des décanteurs primaires employés dans le traitement des eaux usées de station d'épuration (STEP [83]). Elles présentent des concentrations élevées en matières minérales (sable, terre...) mais aussi en matière organique pouvant évoluer [87]. Boues secondaires, connue également sous le nom de boues biologiques (BB), constitue la boue générée par le traitement biologique des eaux usées au niveau des bassins de décantation [83], ces boues, de concentrations médiocres (10 g/L), sont très organiques car elles sont principalement constituées de corps bactériens et de leurs sécrétions [87]. On retrouve aussi les boues physico-chimiques, elles ressemblent aux boues primaires sauf que durant le traitement de l'eau usée, il a été rajouté un réactif (sels de fer, d'aluminium, et autres agents flocculant) pour agglomérer les fines particules et améliorer la décantation [87].

3.1.2. Composition des boues d'épuration

Les principaux constituants de boues d'épuration sont les protéines, les graisses (Savon, huile, graisse), l'urée, la cellulose, la silice, l'azote, l'acide phosphorique, le fer, l'oxyde de calcium, l'alumine, l'oxyde de magnésium et la potasse. Les métaux lourds et une large variété de minéraux sont également présents [83]. Par comparaison avec les boues primaires, les boues secondaires, qui sont en grande partie composés de boues bactériennes, ont une plus faible teneur en graisse et cellulose et une teneur plus élevée en azote, phosphore et protéine [83]. Les substances humiques qui sont définies comme étant des produits de transformations biochimiques résidus de plantes et d'animaux [88]. Les substances humiques peuvent être trouvées dans les déchets obtenus à partir de la décomposition de la matière organique, et par conséquent on s'attend à les trouver dans les boues d'épuration [88].

3.1.3. Historique de l'utilisation de boue comme adsorbant

Le potentiel d'utilisation des boues d'épuration comme matières premières pour la production de charbon actif, qui découle de sa nature carbonée, a d'abord été reconnu par Kemmer et al. (1971). Il a breveté un procédé pour produire des adsorbants par activation chimique des boues d'épuration séchées. Dans la même année, Beeckmans et Ng ont fait la

première étude sur la production d'adsorbants des boues d'épuration par carbonisation [83]. Suite à ces études, plusieurs recherches ont été menées sur la préparation d'adsorbants à base de boues de station d'épuration (ABSE), dont les principaux résultats seront présentés dans ce qui suit en mettant l'accent sur les techniques de carbonisation et d'activation.

3.1.4. Recherches sur la production d'adsorbants à base de boue par carbonisation

L'effet de la carbonisation des boues à différentes températures et temps de calcination a été étudié par différents chercheurs, Badosz et al [89] et Seredych et al [90] ont montré qu'une surface spécifique de $141 \text{ m}^2/\text{g}$ est atteinte par carbonisation de boue d'épuration à 950°C et un temps de 30 min sous une atmosphère d'azote. Dans une autre étude menée par Inguanzo et al [91], Le développement de la structure des matériaux carbonés obtenus par pyrolyse de boue dépend à la fois de la température de pyrolyse et la vitesse de chauffage. La plus grande surface spécifique a été obtenue à 650°C avec une vitesse de chauffe $5^\circ\text{C}/\text{min}$, alors que la vitesse de chauffe de $60^\circ\text{C}/\text{min}$ produit un volume de micropores légèrement inférieur et un volume de mésopores légèrement plus élevé que le chauffage à $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Cela suggère qu'une libération rapide et brusque de la matière volatile piégée favorise le développement de mésopores. Rio et al. [92, 93] ont rapporté que la température optimale de carbonisation est de 1000°C . De plus ils ont souligné que la variation de cette dernière est conditionnée par la composition des boues. D'autres facteurs peuvent aussi influencer la qualité des charbons produits par carbonisation qui sont le temps de séjour et le taux de chauffe employés [94]. En général, les températures de carbonisation plus élevées nécessitent des temps de séjour faibles. A 850°C , le temps de séjour optimal déterminée par Jeyaseelan et Lu (1996) et Zhai et al.(2004a) était 120 min et 80 min, respectivement [83]. Dans la même référence [83] il a été cité que la porosité de boue d'épuration peut être affectée par le pré-séchage, Jeyaseelan et Lu(1996) et Lu et al.(1995) ont rapporté que le séchage des boues pendant 24 h à $108\text{-}110^\circ\text{C}$ a abouti à une augmentation des aires de surfaces BET du produit de carbonisation résultant [83].

Un autre paramètre clé qui a une grande influence sur l'amélioration de la surface spécifique est le lavage par HCl, le lavage de la boue carbonisée par HCl (5M) a fait augmenter la surface spécifique de 13 à $188 \text{ mg}/\text{g}$ dans l'étude menée par Ros et al [94]. Ils ont proposé que cette forte augmentation découle non seulement de l'élimination d'une grande partie de la matière inorganique, mais en outre, l'élimination d'une grande partie de cendres résultantes de la carbonisation. Cela n'était pas le cas dans les tests de lavage par HCl (16%) de la boue calcinée à 400°C dans l'étude de Bagreev et al [95], ils ont remarqué une diminution dans la surface spécifique à cette température, ils ont conclu que les faibles températures de

carbonisation n'étaient pas suffisantes pour carboniser entièrement la matière organique en question.

3.1.5. Recherches sur la production d'adsorbants à base de boue par activation physique

L'Activation physique est un processus en deux étapes. Il s'agit de la carbonisation d'un matériau carboné, suivi par l'activation du produit de carbonisation résultant à une température élevée en présence de gaz oxydants appropriés tels que le dioxyde de carbone, la vapeur, l'air ou leurs mélanges. Le gaz d'activation est généralement le dioxyde de carbone (CO_2), car il est propre, facile à manipuler et il facilite le contrôle du processus d'activation en raison de la lente vitesse de réaction à des températures autour de 800°C [96]. Les recherches ont montré que les adsorbants à bases de boues de station d'épuration (ABSE) produits par activation physique présentent des surfaces spécifiques relativement faibles [83]. En utilisant de la vapeur comme gaz d'activation physique la surface atteinte était $226 \text{ m}^2/\text{g}$ dans l'étude de Rio et al [97]. Alors que cette surface était maximisée à une température d'activation de 763°C pendant 39 min [97].

Ros et al [94], ont aussi testés l'activation physique par utilisation du CO_2 comme gaz d'activation, ils ont trouvé que pour les trois températures testées 670 , 750 et 800°C , la plus grande surface spécifique développée était à 750°C . Ils ont confirmé une fois de plus que le lavage par HCl de la boue carbonisée après activation physique par CO_2 , fait améliorer la surface spécifique de $7 \text{ m}^2/\text{g}$ à $269 \text{ m}^2/\text{g}$ pour une température d'activation de 800°C .

3.1.6. Les recherches sur la production d'adsorbants à base de boue par activation chimique

3.1.6.1.L'activation par KOH

Des tests d'activation chimique utilisant le KOH comme agent activant ont été utilisés par différents auteurs citons ainsi : Ros et al [94], Lillo-Rodenas et al [98], Shen et al [99,100] et Kang et al [101] les résultats obtenus étaient prometteurs en termes d'amélioration de la surface spécifique : $1686 \text{ m}^2/\text{g}$, $1882 \text{ m}^2/\text{g}$, $658 \text{ m}^2/\text{g}$ et $1002 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivement, bien que, dans l'étude de Kang et al [101], la matière première utilisée était les boues de papeterie. La différence entre les surfaces spécifiques obtenues est peut-être due à la méthode d'imprégnation qui était différente d'un auteur à un autre. A titre d'exemple, Ros et al [101] ont utilisé l'imprégnation sèche (mélange du KOH en poudre avec la boue). Ces auteurs ont souligné que l'activation de la boue par carbonisation suivie successivement d'une imprégnation au KOH a permis l'amélioration de sa surface spécifique.

Contrairement à ce qui a été trouvé précédemment, Wang et al [102] ont produit un charbon actif à base de boue d'épuration de $381.62 \text{ m}^2/\text{g}$, seulement, de surface spécifique, ceci est

probablement dû aux conditions d'activation utilisées. L'activation, dans ce cas, a été réalisée par une imprégnation au KOH suivi par une pyrolyse à 600°C utilisant la vapeur comme gaz de purge.

Une autre base, NaOH, a fait preuve d'efficacité et a généré des surfaces BET élevées lors de l'activation des boues de stations d'épuration, comme montré dans la recherche de Ros et al [94] lorsqu'ils ont utilisé le traitement de boue en deux étapes carbonisation puis activation, ils ont obtenu une surface spécifique de 1224 m²/g.

3.1.6.2.L'activation par ZnCl₂

Le ZnCl₂ a été utilisé efficacement dans l'activation de la boue par plusieurs auteurs, la recherche menée par Chen et al [103] où ils ont activé la boue anaérobie par imprégnation dans du ZnCl₂ à 5 M, suivit par une pyrolyse à 500°C et enfin un lavage au HCl (3 M), le charbon actif obtenu à une aire de surface BET importante (647.4 m²/g), due principalement à la contribution des mésopores et des macropores. Le diamètre moyen de pore était de 33,8 Å indicatif de son caractère mésoporeux. D'autres recherches utilisant le ZnCl₂ ont fait aussi preuve d'efficacité bien que le type de boues utilisées était différent de la boue de station d'épuration tel est le cas pour Cho et Suzuki (1980), Khalili et al. et Sandi et al. (2003) ces derniers ont utilisé la pâte de boue issue de la fabrication du papier [83]. Tay et al [104] a mélangé une boue anaérobie avec de la paille de noix de coco, le mélange a été traité par du ZnCl₂ (3-7 M) puis carbonisé et enfin lavé au HCl (3 M), il a été conclu que, du point de vue de la surface spécifique BET, la condition d'une préparation optimale était une activation par le ZnCl₂ à 5 M suivit d'une pyrolyse, la surface obtenue était de 868 m²/g, l'ajout de la paille de noix de coco était très bénéfique car elle est faible en teneur de cendres c.à.d. sa fraction inorganique [104]. Le ZnCl₂ agit généralement en tant que réactif de déshydratation et comme un agent anti formation de goudron. Il favorise essentiellement, l'aromatisation du squelette carboné avec la production concomitante d'une structure poreuse. Toutefois, la création de la microporosité et de la mésoporosité supplémentaire peut également se produire au cours de l'étape de lavage par l'élimination des ZnCl₂ et ZnO piégé [83].

D'autre facteur peuvent influencer l'utilisation du ZnCl₂ comme agent activant des boues de station d'épuration, ces facteurs ont été résumés dans la revue bibliographique de Smith et al. [83], il s'agit de la température d'activation qui doit être bien étudiée afin de compensée les pertes du ZnCl₂ par volatilisation, si on atteint ou on dépasse sa température d'ébullition qui est de l'ordre de 732°C. La vitesse de chauffe présente aussi un facteur à ne pas négliger, il a été proposé que des taux de chauffe faibles soient préférables pour une bonne formation de pore

sans provocation de l'effondrement du charbon. Et encore une fois de plus le lavage par HCl sert à éliminer les particules étrangères qui non pas réagi [83].

3.1.6.3.L'activation par H_2SO_4

Le H_2SO_4 est un réactif efficace dans l'activation de la boue, car il a donné de bons résultats en matière d'amélioration de la structure du sorbant à partir de boue d'un côté, et qu'il présente moins d'impact environnemental par rapport au $ZnCl_2$. Il a été signalé dans la revue bibliographique de Smith et al [83] que la première recherche utilisant le H_2SO_4 comme agent activant des boues d'épuration remonte à 1976 par Sutherland. Puis plusieurs études ont été menées pour l'activation de la boue par H_2SO_4 et par combinaison de pyrolyse. Zang et al [105] ont trouvé que l'activation de la boue par H_2SO_4 a amélioré la structure interne de la boue d'une manière remarquable, la surface spécifique trouvée a été de $408 \text{ m}^2/\text{g}$ alors qu'elle était égale à $137 \text{ m}^2/\text{g}$ sans activation, de même le volume total des pores a été trouver égale à $0.523 \text{ cm}^3/\text{g}$ au lieu de $0.227 \text{ cm}^3/\text{g}$ sans activation. D'autres études utilisant le H_2SO_4 comme agent activant sont détaillés dans le paragraphe 3.1.7.

3.1.6.4.L'activation par H_3PO_4

D'autre réactifs ont été utilisés pour activer la boue citons ainsi le H_3PO_4 . Zang et al [105] ont activé la boue chimiquement avec trois types de réactifs différents : 3 M H_2SO_4 , 3 M H_3PO_4 ou 5 M $ZnCl_2$ puis les boues produites ont été pyrolysées à 650°C pendant 1h sous un flux d'azote, un lavage après pyrolyse a été réalisé par 1 M de NaOH pour les boues activées par H_2SO_4 et H_3PO_4 , tandis que pour la boue traitée par $ZnCl_2$ l'HCl à 1 M a été utilisé pour le lavage. Les résultats trouvés montrent que H_3PO_4 n'est pas un réactif efficace pour l'activation des boues d'épuration, avec une faible surface spécifique ($289 \text{ m}^2/\text{g}$) comparé au deux autres réactifs ($555 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le $ZnCl_2$ et $408 \text{ m}^2/\text{g}$ pour H_2SO_4). Également dans l'étude menée par Ros et al [94], la boue, à l'état brute et calcinée, a été activée par imprégnation dans l'acide phosphorique à deux concentrations différentes (30 et 50 % (poids/ poids), puis pyrolysé à 450°C pendant 4 h et enfin lavée à l'eau distillée puis séché à 110°C . Les résultats de caractérisation des deux boues préparées aux deux concentrations montrent qu'aucun développement de la porosité n'est obtenu quel que soit le type de boue utilisée. Ce qui implique que l'activation par H_3PO_4 n'est pas le procédé approprié pour la préparation d'adsorbants. Ceci a été aussi constaté dans le travail de Hsu et al [106], l'utilisation du $ZnCl_2$ et H_3PO_4 été moins efficace dans le développement de la porosité que le KOH lorsqu'ils ont utilisé un charbon bitumineux australien comme adsorbant.

3.1.7.L'application de différents types d'activation pour la production d'adsorbant à base de boue d'épuration

Dans cette partie on présentera en détail les différents travaux réalisés sur l'activation de la boue issue des stations d'épuration, par combinaison de différents types de traitement (carbonisation, activation physique, activation chimique, lavage ...). Les modes opératoires utilisés, les résultats de modification de la structure de la boue et la sorption de différents adsorbats seront présentés, une grande partie des articles résumés considère l'activation de la boue par l'acide sulfurique :

D.J. Ju et al [107], ont étudié la biosorption de la Rhodamine B par la boue activée sèche (BAS) à partir de solution aqueuse. La BAS a été chimiquement activée par l'utilisation de trois types de réactifs : par lavage avec 1% (v/v) d'acide sulfurique, de 1% (v/v) d'acide chlorhydrique et 2% (v/v) d'une solution d'hydroxyde de sodium (200 ml d'acide pour 10 g de BAS). Ensuite, la boue a été lavée avec de l'eau distillée puis séchée à 105°C jusqu'à obtention d'un poids constant. A la fin, elle a été broyée et tamisée pour obtenir une granulométrie < 205 µm. Un test de gonflement de BAS a été réalisé par immersion de la boue dans de l'eau distillée à 25°C et à des intervalles variés de temps (1, 4, 8, 12, 14 et 24 h). Les résultats obtenus montrent une amélioration dans la quantité de Rhodamine B (RhB) éliminée quel que soit le type de traitement appliqué en comparaison avec la boue sans traitement, avec, par ailleurs, le meilleur rendement pour le traitement à l'acide sulfurique. De plus, ils citent que Le traitement de gonflement à l'eau modifie légèrement la densité et la porosité de la boue et fait augmenter la surface spécifique. La quantité adsorbée à l'équilibre du colorant par la BAS a été établie aux valeurs de 0.211, 0.231, 0.237, 0.252 et 0.268 µmole/g de la RhB, à des temps de gonflement de 1, 4, 8, 12, et 24 h, respectivement. Le temps de gonflement optimal est celui de 12 h. La concentration initiale du colorant a un effet sur la capacité de sorption, plus elle augmente, plus la capacité de sorption de la BAS augmente également. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est estimé de 15 min où 50% du colorant ont été adsorbés en moins de 5 min. L'effet de la concentration de la BAS sur la sorption du colorant a également été examiné, il a été trouvé que l'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration de la BAS, la concentration optimale de la BAS est de 4 g/L pour un temps inférieur à 100 min. Alors qu'un maximum d'élimination de colorant (4.01 µmole/g) a été atteint avec une concentration de 6 g/L de BAS. La modélisation des résultats expérimentaux par les isothermes de Langmuir et Freundlich révèlent que les données d'adsorption sont mieux représentées par l'isotherme de Langmuir. Le processus de biosorption suit la cinétique de pseudo second ordre.

Maria J. Martin et al [108], ont utilisé la boue provenant d'une station de traitement des eaux usées, déshydratée par centrifugation pour produire du charbon actif, dans le but d'éliminer trois colorants anioniques à savoir : Acid Brown 283, Direct Red 89 et Direct Black 168 et un colorant cationique : Basic Red 46 à partir de solutions aqueuses. La boue déshydratée a été imprégnée avec du H_2SO_4 (17.5 M) (01:02, V/m), puis séchée à $105^\circ C$. Ensuite, 300 g environ de boue séchée ont été calcinés à $700^\circ C$ avec une vitesse de chauffe de $15^\circ C/min$ sous un flux d'azote durant 30 min. Après refroidissement sous une atmosphère inerte, le charbon produit a été broyé et lavé avec de HCl 3 M. Encore une fois, le charbon a suivi une étape de filtration sous vide et plusieurs étapes de lavage jusqu'à ce que le pH de l'eau de rinçage soit constant. Le charbon est tamisé pour obtenir une granulométrie $< 45 \mu m$, puis séché à $110^\circ C$ pendant une nuit. Les résultats de caractérisations montrent une augmentation dans la teneur en soufre de 0.25% avant traitement à 8.2 % (masse/masse) (pourcentage de la matière organique de la boue sèche) pour le charbon produit à base de boue (CABB), ils ont expliqué cette augmentation par la formation de sulfates d'alkyl d'hydrogène après traitement de la boue par l'acide sulfurique. La surface spécifique mesurée par adsorption de l'azote, a augmenté considérablement, de $3 m^2/g$ pour la boue brute à $253 m^2/g$ pour le CABB. Le CABB est principalement mésoporeux avec un diamètre moyen de pores de 2.3 nm. Un autre charbon commercial (CGW) a été utilisé à titre de comparaison (Chemviron GW), ce dernier est microporeux avec une surface spécifique de $1026 m^2/g$ et un diamètre moyen de pores de 1.8 nm. Il a été trouvé que la capacité de sorption du CABB à éliminer les colorants Acid Brown 283, Direct Red 89 et Direct Black 168 est plus élevée que celle trouvée par CGW. Ils ont attribué sa à la plus grande taille de pores du CABB par rapport au CGW. Tandis que la sorption du colorant Basic Red 46 été favorisé par CGW. Ceci est dû à la taille relativement petite des molécules du colorant par rapport à la taille des micropores du charbon commercial. La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir a donné des coefficients de corrélation satisfaisants ($r^2 > 0,979$).

Dans l'étude portée par M. Otero et al [109], l'adsorbant choisi était un mélange de boues primaire et secondaire d'un traitement biologique aérobie, ayant subi une stabilisation anaérobie. Les boues ont été prétraitées comme suit : un séchage à $105^\circ C$ puis un broyage pour obtenir une granulométrie d'environ 1 mm. Ensuite une activation chimique a été réalisée par imprégnation dans du H_2SO_4 à un taux de (1:1) (en masse) sous agitation pendant 48 h. Une pyrolyse de la boue activée a été ensuite effectuée sous une atmosphère d'azote inerte, avec une vitesse de chauffe de $40^\circ C/min$ et jusqu'à atteindre $625^\circ C$, avec un temps de pyrolyse de 30

min. Un lavage avec de l'HCl (10% en masse) a été effectué à la boue pyrolysée pour l'élimination du surplus de l'agent activant. Enfin, le matériau activé a été séché à 80°C, une fraction a été broyée puis tamisée pour obtenir des particules entre 0.12 et 0.5 mm elle est notée : BAAg2, alors que l'autre fraction est broyée à une granulométrie inférieure à 0.12 mm et elle est notée : BAAg1. Les boues soumises à la pyrolyse seulement sont désignées par (BAP), leurs tailles est de 0.12-0.5 mm (BAPg2). Les résultats de caractérisation obtenus montrent que la surface spécifique BET de la boue activée (BAA) a été de 390 m²/g, tandis que pour la boue non activée juste pyrolysée, la valeur trouvée était de 80 m²/g, ce qui reflète l'influence positive de l'activation chimique sur le développement de la porosité. Pour les tests d'adsorption, trois polluants ont été choisis, deux colorants : l'indigo rouge et le Crystal violet et le phénol. Ces derniers ont été utilisés séparément puis mélangés en système binaire afin d'étudier l'effet compétitif des polluants, les systèmes binaires été : indigo carmine-Crystal violet, Crystal violet-phénol et indigo carmine-phénol. Les résultats d'adsorption montrent que le temps d'équilibre était dépendant de l'adsorbat à être retenu, il a été observé que l'adsorption du phénol se produit plus longuement que l'indigo et le cristal violet, les adsorbants pyrolysés uniquement nécessitent un temps d'équilibre plus long. Les adsorbants dérivés de boues ont présenté une capacité d'adsorption plus élevée pour le cristal violet que pour l'indigo carmin ou le phénol. Toutes les données d'isothermes d'adsorption ont été mieux décrites par le modèle de Freundlich que l'équation de Langmuir. Les capacités d'adsorptions obtenues par BAP sont plus faibles que ceux activés chimiquement, ce qui montre que l'activation chimique a renforcé la création de pores et son élargissement au cours de la carbonisation. La capacité d'adsorption obtenue par les boues pyrolysées (BAP) du cristal violet (180 mg/g) a été d'environ 65% que celle obtenue par la BAA. Pour l'indigo Carmen (30 mg/g), elle a été d'environ 50% alors que pour le phénol (5 mg/g) elle a été trouvée à 15% de la BAA. Pour les tests d'adsorption des systèmes binaires, les résultats trouvés montrent que :

- ✓ Pour le Cristal violet et le phénol, l'adsorption du cristal violet a été beaucoup plus élevée que celle du phénol, leurs adsorptions en solution mixte étaient plus élevées que celle obtenue dans les tests d'adsorption séparément.
- ✓ Pour l'indigo carmin et le cristal violet, l'élimination de l'indigo carmin dans le système binaire était neuf (09) fois plus élevée que son adsorption dans le test individuel. Alors que le cristal violet était trois fois (03) plus élevée.

Cependant, la combinaison avec le cristal violet est meilleure que son adsorption seule.

La biosorption du bleu turquoise-G sur le charbon actif en poudre (CAP) et par la boue activée en poudre (BAP) a fait l'objet de l'étude réalisée par Fikret Kargi et al [110]. La boue activée a été obtenue d'une station de traitement des eaux usées municipales, elle a été chimiquement traitée par un lavage avec 1% (v/v) d'une solution d'acide sulfurique, le lavage est répété trois fois en utilisant 200 mL d'acide par 10 g de BAP, ensuite la boue a été filtrée sur papier filtre et lavée avec de l'eau distillée. Le traitement par acide sulfurique, fait dissoudre probablement certains composés organiques présents à l'origine dans la boue ce qui fait augmenter la surface disponible pour l'adsorption. Enfin la boue lavée a été séchée à 105°C jusqu'à poids constant puis broyée et tamisée pour obtenir une granulométrie < 205 µm, de la même manière, le charbon activé en poudre (CAP) a été broyé pour obtenir la même granulométrie (< 205 µm). Le rendement d'adsorption des deux adsorbants pour une concentration de 200 mg/L d'adsorbat, était meilleur avec le CAP que celui de BAP et cela lorsque les doses d'adsorbant étaient inférieures à 4 g/L. Le taux maximum d'enlèvement de colorant 85 et 80 mg/L pour la BAP et le CAP respectivement, a été obtenu pour une dose de 6 g/L d'adsorbant. L'élimination presque complète de la matière colorante (plus de 95%) a été obtenue à la fois pour BAP et CAP à l'issue de 6 h pour des doses de sorbant au-dessus de 4 g/L. La corrélation des données d'équilibre d'adsorption par trois types d'isothermes montre que l'isotherme de Langmuir représente mieux les données d'équilibre par rapport aux autres isothermes testées. Les capacités d'adsorption maximales de CAP et BAP étaient environ 100 et 92 mg/g, respectivement.

Une autre approche intéressante de l'utilisation de la boue de station d'épuration, pour l'élimination de colorant réactif Remazol Black, a été proposée par Zümriye Aksu et al [111]. La boue qui a été recueillie d'une station municipale d'épuration des eaux usées en Turquie, elle a été centrifugée à 5000 tr/min pendant 5 min, puis lavée soigneusement à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et enfin centrifugée à nouveau. Une partie de la boue centrifugée a été utilisée directement dans les tests de biosorption de colorant, cette boue est considérée comme une biomasse vivante. La partie restante a suivi les prétraitements physio-chimiques suivants :

- ✓ Boue activée traitée thermiquement : une partie de la boue centrifugée a été séchée à l'étuve à 60°C jusqu'à poids constant.
- ✓ Boue passée à l'autoclave : une partie de boue centrifugée a été passée à l'autoclave à 121°C et 1.2 bar pendant 15 min.
- ✓ Boue traitée par H₂SO₄ : une partie de la boue centrifugée (50 g) a été mélangée avec 100 mL d'une solution de H₂SO₄ à 0.5 M, le mélange a été agité pendant 1h.

- ✓ Boue traitée par NaOH : cette boue a suivi le même lavage que la boue traitée par H₂SO₄.

Après le prétraitement chimique des deux boues, une série de lavages avec de l'eau distillée a été effectuée puis centrifugée et séchée à 60°C jusqu'à poids constant. Les propriétés des boues préparées ont été étudiées en fonction du pH initial, la température et la concentration initiale en colorant. Les résultats obtenus montrent que :

L'élimination du colorant en fonction du pH initial pour toutes les boues activées étudiées est similaire à celle de la boue vivante (sans activation) et cela pour des pH ≥ 4 . Le pourcentage d'élimination du colorant a été maximal à pH 2 : 82,3 % avec la biomasse vivante suivie par la boue séchée (78,0 %), la boue passée à l'autoclave (75,4%), la boue activée traitée par NaOH (69,0 %) et enfin la biomasse traitée par H₂SO₄ 64,4 %. Lorsque la température de la solution diminue, la capacité de biosorption s'améliore pour chacun des biosorbants utilisés, Zümriye Aksu et al, ont révélé que la biosorption du colorant par l'ensemble des sorbants utilisés est exothermique. L'adsorption de colorant a augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant jusqu'à 500 mg/L pour chaque type de biomasse. Parmi les cinq biosorbants, la boue activée vivante a une capacité maximale d'adsorption de 134,8 mg/g à 25°C. Toutes les méthodes de traitement ont réduit la capacité d'adsorption par rapport à la biomasse non traitée. La capacité d'adsorption maximale déterminée selon le modèle de Langmuir à la valeur de pH initial de 2 et à 25°C, sont dans l'ordre décroissant suivant : boue activée non traitée (134,8 mg/g) > boue activée séchée (126,5 mg/g), la boue activée passée à l'autoclave (123,1 mg/g), la boue activée traitée par NaOH (118,2 mg/g) > boue activée traitée par H₂SO₄ (113,2 mg/g). L'étude cinétique de ce système (l'ensemble de biosorbants utilisés et colorant) montre que la cinétique de sorption suit le modèle d'adsorption de pseudo-second-ordre. Les modèles d'adsorption de Langmuir- Freundlich décrivent avec précision les données d'équilibre de chaque système colorant biosorbant étudiée.

L'utilisation des boues des stations d'épuration comme adsorbant a été largement utilisée par différents auteurs. Cependant, Necmettin Caner et al [112] ont exploité la boue anaérobie (MES = 60 g/L et MVS= 38 g/L) issue des digesteurs anaérobies d'une unité municipale d'épuration des eaux usées en Turquie, comme adsorbant. Il s'agit d'un complexe du consortium de micro-organismes contenant principalement des archéobactéries (méthanogènes). La biomasse a été lavée soigneusement avec de l'eau distillée, suivie par un séchage dans une étuve à 60°C pendant une nuit. Ensuite, elle a été broyée puis tamisée pour obtenir des particules d'environ 150 µm. Le potentiel de biosorption de la boue anaérobie sèche (BAS) pour le bleu

de burazol ED (BB) a été étudié en fonction de paramètres opératoires suivants : pH, le temps d'équilibre, la concentration initiale en colorant et la température de la solution. Lorsque le pH de la solution passe de 0.5 à 1.5 la capacité de biosorption de BAS diminue de 105.8 à 71.6, à pH 5 une diminution maximale estimée de 1 mg/L a été observée. Lorsque la concentration initiale en colorant est passée de 25 à 150 mg/L, la capacité d'adsorption a augmentée de 59.1 mg/g à 122.9 mg/g. Une légère élévation de la capacité d'adsorption a été observée lorsque la température de solution est passée de 25 à 40°C. Cependant, les conditions opératoires optimales trouvées sont : un pH de 0.5, un temps d'équilibre de 75 min et une concentration initiale en colorant de 150 mg/L, pour une dose de BAS de 0.4 g/L à 25°C. Les données d'équilibre ont été bien décrites par le modèle de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption de BAS qui atteint 118.3, 125.8 et 127.5 mg/g pour les températures de 25, 40 et 50°C respectivement. L'application des modèles cinétiques aux données expérimentales, montre que le processus de biosorption suit la cinétique de pseudo-second ordre. La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs (-356.8, -519.7 -520.6 et J/mole à 25, 40 et 50°C, respectivement) indique que le processus de biosorption est faisable, spontané et favorisé à des températures plus élevées.

Dans cette étude portée par H.C. Chu et al [113], la boue activée a été utilisée pour l'adsorption de différents colorants des eaux usées dans un procédé discontinu à une température constante. Les colorants utilisés sont les suivants : le bleu basic 3 (B-3), violet basic 3 (V-3), rouge basic 18 (R-18), le jaune basic 24 (J-24), rouge basic 29 (R-29), le bleu basic 47 (B-47) et le bleu basic 54 (B-54), où un total de 0.5 g a été dissous dans 1 L d'eau distillée, afin de fournir des eaux usées pour une utilisation dans les études d'adsorption. La biomasse de boue activée a été obtenue à partir d'une station de traitement d'eau usée, l'eau surnageante de la boue décantée a été remplacée par de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que la concentration en DCO de l'eau surnageant fût inférieure à 20 mg/L, ensuite la boue a été récupérée par décantation. Après, la boue a été séchée à 115°C pendant 24h, enfin, elle a été broyée et tamisée pour obtenir une taille de particules comprise entre 105~297 µm. La concentration résiduaire de l'eau traitée par adsorption pour chaque colorant a été déterminée par mesure de la DCO. La capacité maximale d'adsorption de la biomasse pour les différents colorants suit l'ordre suivant : B-47 > R-18 > V-3 > R-29 > J-24 > B-54 > B-3. La basicité des colorants avait une influence directe sur l'adsorption. Ainsi, selon la basicité du colorant au sein de groupe chromophore, les capacités d'adsorption des colorants basiques suivent l'ordre suivant : S > N > O du groupe cationique. Cela a été expliqué que l'ordre croissant de la basicité

est inversement liée à l'électronégativité du cation, qui veut dire qu'elle augmente dans l'ordre $O > N > S$, qui suggère que la plus faible électronégativité du groupe chromophore peut améliorer la force d'attraction à la surface de la biomasse chargée négativement. Encore un paramètre important qui est le poids moléculaire, ce dernier a été trouvé en relation directe avec l'adsorption. L'élévation de la température entraîne une diminution de l'adsorption, ce qui montre que le procédé d'adsorption est de nature exothermique. La faible valeur de l'énergie d'activation (3.27 Kcal/mole) indique que l'adsorption de colorant V-3 à la surface de la biomasse est rapide. La cinétique d'adsorption suit le processus de premier ordre, contrôlée par la diffusion dans le film.

Chen Liu et al [114], ont exploité un autre volet de fabrication de charbon actif à partir de boue de station d'épuration. Deux types de boues déshydratées issues de deux stations de traitement des eaux usées en Chine ont été utilisées (T_1 , T_2 : référence de la station de traitement une ou deux) comme précurseurs. Les boues ont été séchées à 105°C pendant 48 h, broyées puis tamisées pour obtenir une taille de particule de $75\ \mu\text{m}$. Une pyrolusite (une source minérale ordinaire) qui est constituée essentiellement de : 44,05 % MnO_2 , 33,20 % SiO_2 , 13,80 % Fe_2O_3 , 3,62% CaO , 3.37 % Al_2O_3 (% en poids) a été ajouté en tant que catalyseur minéral pendant l'activation. Cependant, des quantités en poudre fine de pyrolusite de 0 à 5% en poids ont été ajoutées à chaque 8 g de boue, ensuite ces échantillons ont été imprégnés pendant 24 h avec 20 mL de ZnCl_2 à 5 M. Après, la boue prétraitée a suivi une pyrolyse dans un four avec une vitesse de chauffe constante de $125^\circ\text{C}/\text{min}$ afin d'atteindre une température finale de 450°C sous un courant d'azote de 200 mL/min durant 30 min. Les boues transformées en charbon actif ont été lavées avec du HCl à 3 M, puis finement broyées et tamisées. Les charbons produits sont nommés AC_{T_1} et AC_{T_2} selon les précurseurs de boue et ACP_{T_1} ACP_{T_2} pour ceux où il y avait addition de pyrolusite. Les résultats de caractérisation montrent que les volumes de N_2 adsorbés par AC_{T_1} et ACP_{T_1} ont été inférieurs à ceux adsorbés par AC_{T_2} et ACP_{T_2} cela est dû à la faible teneur de matières organiques contenue dans la boue T_1 . Les charbons activés ACP_{T_1} et ACP_{T_2} avaient la plus grande surface spécifique et le plus grand volume de pores par rapport AC_{T_1} et AC_{T_2} . L'augmentation de la fraction minérale de pyrolusite conduit à une plus grande production de mésopores que ceux sans ajout. Un maximum d'adsorption de N_2 a été obtenu avec ACP_{T_2} avec un pourcentage de pyrolusite de 0.2% (% en poids). Les propriétés des adsorbants ont été améliorées au cours de la pyrolyse catalysée par pyrolusite, par l'intermédiaire de l'amélioration de la production de mésopores, ainsi les canaux de mésopores peuvent assurer un transfert de masse rapide de grandes molécules telles que des colorants. Pour

tous les adsorbants obtenus avec addition de pyrolusite, il y avait une augmentation des capacités d'adsorption à la fois de MB et X-3B que ceux sans additif minéral. Les plus grandes capacités d'adsorptions des deux colorants ont été obtenues à des pourcentages de pyrolusite de 0,5% pour T₁ et 0,2 pour T₂, respectivement. Les résultats montrent également que le catalyseur fonctionne bien seulement dans une certaine plage de dosage. La plus grande capacité d'adsorption a été 50 mg/g pour ACP_{T2} avec 0.2% en poids de pyrolusite. Ainsi, les charbons actifs produits à partir de boues d'épuration pyrolusite avaient de meilleures caractéristiques par rapport à ceux sans addition minérale.

Xiaoning Wang et al [115], ont préparés un charbon actif à partir de boue obtenue du séparateur secondaire de l'installation de traitement des eaux usées à Shanghai. La boue contient 11.4 g/L de MVS et 71.6% de MES. La boue a été déshydratée par centrifugation, séchée jusqu'à 105°C puis broyée est tamisée à une taille de particule < à 1 nm. Ensuite, la boue broyée a été imprégnée par une solution à 3 M de KOH (M/V= 1:2.5) pendant 24 h à température ambiante. Après le liquide surnageant a été éliminé et l'échantillon a été séché à 105°C jusqu'à poids constant. La boue a été ensuite broyée à nouveau en une fine poudre (BP). Une quantité de 15 g de BP a été pyrolysée dans un four à tube sous la vapeur d'eau. La température a été augmentée avec un pas de 40°C/min pour atteindre une température finale de 600°C, puis la calcination a été maintenue à cette température pendant 1 h, le flux de vapeur d'eau a été maintenu à 300 cm³/min. Le produit pyrolysé a été rincé avec 10 fois 50 mL d'eau distillée pour enlever l'excès de KOH et les matières inorganiques. Enfin, le charbon produit est séché jusqu'à poids constant. Le rendement de production a été trouvé 41.8%. Le charbon produit a été testé dans les analyses d'adsorption de colorant Acide brillant écarlate (GR). Les caractéristiques du charbon actif produit montrent que le volume poreux total et le volume des micropores sont 0.25 et 0.11 cm³/g respectivement. La pyrolyse a une nette amélioration de la surface spécifique de l'adsorbant, d'environ 3 m²/g pour la boue brute à une valeur de l'ordre de 382 m²/g pour le charbon produit, mais cette surface a été trouvée inférieure au charbon actif commercial qui est d'environ 400-1500 m²/g. Cela est lié à la faible microporosité présente qui est attribuée aux propriétés du précurseur. Le diamètre moyen de pore (d) du charbon actif obtenu est de 5,62 nm, ce qui indique que le processus d'activation a développé principalement des mésopores. L'indice d'iode du charbon actif produit à base de boues était 563,10 mg/g, cet indice donne une évaluation de la surface spécifique du charbon actif associé à des pores avec d > 1 nm. Le volume maximal accessible pour l'adsorption d'I₂ a été trouvé 0.15 cm³/g, plus petit que le volume total des pores, ceci confirme le développement des mésopores par rapport

au micropore (les micropores qui constituent une part de la structure du charbon actif, ne sont pas accessibles à la molécule d'iode). L'observation de la surface de la boue séchée et du charbon actif obtenu par MEB a montré que la boue brute est très dense et qu'il n'y a presque pas de micropores, alors qu'après l'activation, la structure est devenue moins dense et des pores de différentes tailles et formes ont été produits, le processus d'oxydation et de gazéification de la matière organique a participé dans le développement de la porosité, alors que le lavage a enlevé la matière inorganique résiduelle qui pourrait boucher les pores. L'équilibre de sorption de colorant (GR) a été obtenu en 15 min pour une concentration initiale de 300 mg/L. L'enlèvement de la couleur et le COT du colorant ont été augmentés avec l'augmentation de la dose du charbon de 5 à 10 g/L, Plus de 86% de couleur et COT ont été retirés pour une dose de charbon de 5 g/L. Les résultats indiquent que 99,7 % et 99,6 % de coloration et de carbone organique total (COT) ont été retirés après 15 min d'adsorption pour une concentration initiale de 300 mg/L et 20 g/L de charbon actif. L'application de la modélisation des résultats par le modèle de Freundlich et Langmuir a révélé que ces deux derniers décrivent bien les données expérimentales d'adsorption.

La boue recueillie à partir d'une station de traitement des eaux usées de coke biologique a été utilisée par CAI Junxiong et al [116] pour l'élimination des colorants réactifs le bleu de méthylène (BM) et Reactive Red 4 (RR4). La boue finement broyée a suivi une activation par imprégnation dans de l'acide nitrique à une concentration de 1 mole/L pendant 24 h, dans le but de remplacer les espèces ioniques présentes à l'origine par des protons. Après traitement, la boue a suivi un lavage avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès d'acide, ensuite elle a été séchée dans une étuve à 60°C pendant 24 h. L'étude des effets de paramètres opératoires montrent que le pH de la solution joue un rôle important sur l'adsorption, l'augmentation du pH est accompagnée par un accroissement d'élimination de BM, un maximum de capacité de sorption 235,3 mg/g a été atteint à pH 9, tandis que pour le RR4, la capacité maximale de boue (73,7 mg/g) a été obtenue à pH égal à 1. Le titrage potentiométrique a été effectué, ainsi trois groupes fonctionnels ont été identifiés : groupement carboxylique, phosphonate et le groupe amine. Pour caractériser la boue traitée, les analyses par FTIR et la spectroscopie de photoélectrons (XPS) ont été réalisées. Le spectre infrarouge indique un certain nombre de pics d'adsorption caractéristique de groupes carboxyliques (-OH, C = O) phosphonate (P= O, P -OH, P-O-C) et aminé (C-N, N-H), ce résultat été en accord avec les résultats du titrage potentiométrique déjà trouvé. L'analyse par XPS vient encore confirmer la présence des groupes fonctionnels cités, cela est dû à la présence de teneurs en C, O, N, P et S à la surface

de la boue. La caractérisation de la boue par la microscopie électronique à balayage (MEB) montre que la surface de la boue est irrégulière avec des pores très hétérogènes. Le principal mécanisme d'adsorption des colorants réactifs étudié sur la boue protonée est l'interaction électrostatique. Il a été trouvé que les isothermes de Langmuir décrivent bien la biosorption des deux colorants BM et RR4 par les boues protonées.

Une étude d'optimisation de paramètre d'activation des boues de station d'épuration pour production de charbon a été réalisée par H. Djati Utomo [117], la boue a été enveloppée dans du papier aluminium puis calcinée dans un four à différentes températures 200°C, 300°C, 400°C, 500°C et 700°C pour une durée de 2 à 5 h. Ils ont estimé que le papier aluminium sert à piéger la chaleur dans la boue pour une calcination plus efficace. Ensuite les boues calcinées ont été broyées et tamisées pour obtenir une granulométrie de 600 µm. La désignation BC-T-t a été utilisée pour référer la boue calcinée à la température T (°C) et le temps t (h) de calcination. Un charbon commercial CA préparé à partir de noix de coco à différents grades (CA-GR17) et (CA-GR19) a été acheté et utilisé pour comparaison. Ces adsorbants ont été testés dans l'élimination de méthylène bleu (BM) à partir de solutions aqueuses. L'analyse de la perte de masse de boue lors du processus de calcination à différents temps et températures de calcination montre que la perte de masse a été augmentée de façon constante à partir de 0°C à 300°C, cette augmentation est devenue importante pour des températures comprises entre 300°C et 500°C avant d'atteindre un plateau à 700°C. L'influence de paramètres opératoires sur l'élimination de BM a été évaluée, le temps d'équilibre a été très rapide et au bout de 0.5 min une élimination de BM de 80 à 95% a été obtenue, le temps d'équilibre a été estimé à 3 min. Le temps de calcination n'a pas un effet remarquable sur l'adsorption de BM, les résultats d'adsorption de colorant obtenus pour la même température de calcination ont été presque similaires (8.903 et 8.484 µmole/L pour BC-200-2 et BC-200-5 respectivement). L'effet de la concentration de la boue sur l'élimination de BM a été aussi étudié, il a été trouvé que pour une concentration de 10 g/L de boue calcinée à 700°C, un maximum de BM (95%) a été éliminé et cela quel que soit la durée de calcination, ceci a été trouvé comparable avec les deux charbons actifs utilisés (91,20 et 97,99 % pour CA-GR17 et CA-GR19 respectivement). La température de calcination plus élevée (700°C) provoque facilement la destruction de la surface de boue, ce qui fait augmenter la surface spécifique, donc une plus grande quantité de BM a été adsorbée à 700°C qu'à 200°C, l'analyse par MEB a confirmé que la surface la plus rugueuse et qui contient la plus petite taille de pores est celle calcinée à 700°C que celle de 200°C. Il a été également trouvé que lorsque la concentration de BC augmente, le pourcentage de BM éliminé diminue

légèrement, ce qui est peut-être dû à l'effet de la coagulation de particules. La température de calcination avait un effet remarquable sur l'élimination de BM, le pourcentage d'élimination été plus élevé à des températures élevées qu'à basses températures. La modélisation des données d'adsorption de BM par le modèle de Langmuir et Freundlich montre que le modèle de Langmuir donne de bons résultats que celui de Freundlich avec des capacité d'adsorption de la monocouche par BC-700 quatre fois plus élevée que BC-200 (11.7786 et 3.434 mg/g respectivement).

3.1.8. Mécanismes d'adsorption de colorant par les adsorbants à bases de boues d'épuration

Les colorants sont les adsorbats les plus éliminés par les adsorbants préparés à base de boue d'épuration, cependant il serait intéressant de connaître le mécanisme d'élimination de colorant. De nombreuses études utilisant des adsorbants à base de boue d'épuration ont montré qu'un degré élevé de mésoporosité améliore l'adsorption des colorants [83]. La réalisation de haute mésoporosité est entravée par la teneur élevée de la fraction non-combustible (cendres) de boues [83].

La nature chimique du colorant influence son adsorption. Cela été bien déterminé dans l'étude menée par Jindarom et al. [118] en utilisant un adsorbant à base de boue activée physiquement par CO₂. Ils ont constaté que la capacité d'adsorption de colorant basique est jusqu'à cinq fois plus élevée que celle de colorant acide et jusqu'à 23 fois du colorant réactifs (116 mg/g pour le jaune acide 49,588 mg/g pour le bleu base 41 et 25 mg/g pour le rouge réactive 198). La faible adsorption du colorant acide a été attribuée par Jindarom et al [118] à sa nature anionique et la répulsion électrostatique susceptible par les sites de surface riches en électrons sur le la boue activée. D'autre part, Jindarom et al [118], ont proposé que l'adsorption des colorants cationiques est produite principalement par un mécanisme d'échange d'ions entre les groupes fonctionnels de la surface protonée de boue et l'ion cationique (colorant) résultant de la dissolution du colorant basique dans l'eau. Une autre constatation par Jindarom et al [118] été que la présence d'une concentration élevée de silicium dans la composition de la boue activée a favorisée l'adsorption du colorant cationique.

La nature chimique du colorant influence son adsorption. Cela été bien déterminé dans l'étude menée par Jindarom et al. [118] en utilisant un adsorbant à base de boue activée physiquement par CO₂. Ils ont constaté que la capacité d'adsorption de colorant basique est jusqu'à cinq fois plus élevée que celle de colorant acide et jusqu'à 23 fois du colorant réactifs (116 mg/g pour le jaune acide 49,588 mg/g pour le bleu base 41 rouges et 25 mg/g pour le rouge

réactive 198). La faible adsorption du colorant acide a été attribuée par Jindarom et al [118] à sa nature anionique et la répulsion électrostatique susceptible par les sites de surface riches en électrons sur la boue activée. D'autre part, Jindarom et al [118], ont proposé que l'adsorption des colorants cationiques est produite principalement par un mécanisme d'échange d'ions entre les groupes fonctionnels de la surface protonée de boue et l'ion cationique (colorant) résultant de la dissolution du colorant basique dans l'eau. Une autre constatation par Jindarom et al [118] été que la présence d'une concentration élevée de silicium dans la composition de la boue activée a favorisée l'adsorption du colorant cationique.

Dans l'étude de Martin et al [108] détaillée précédemment, en utilisant l' H_2SO_4 pour activer les boues d'épuration, la forte adsorption des colorants anioniques a été autant une conséquence de la forte mésoporosité que de la chimie de surface de la boue. La conclusion comme rapporter par [83] que les adsorbants à base de boue ont une grande affinité pour les colorants basiques (cationiques) que les colorants acides.

3.2.SYNTHESE DE QUELQUE TRAVAUX UTILISONS DES DECHETS NATURELS COMME ADSORBANT

Dans ce présent travail, rapporté par Abdellah Aziz et al [119], l'efficacité de sorption de noyaux d'olives traitées (NOT) testé sur l'élimination du cadmium et de la safranine de solutions aqueuses a été étudiée. Les noyaux d'olive ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séchés à $105^{\circ}C$ pendant une nuit, puis broyés et tamisés pour une taille de grain de $250 \mu m$. Le matériau résultant (NOB, noyau d'olive brut), a été mélangé avec de l'acide sulfurique concentré à un rapport de 8: 1 (acide /olive)(poids/poids) à température ambiante pendant 24 h. Le solide obtenu est filtré et lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Le produit filtré a ensuite été neutralisé avec une solution à 0,1 M de NaOH et chauffé au reflux pendant 1 h. Après refroidissement, la suspension a été filtrée et la matière solide a été lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre, enfin elle a été séchée à $105^{\circ}C$ pendant une nuit. Ce matériau a été noté noyaux d'olives traitées (NOT). Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour caractériser le sorbant préparé, l'image de MEB montre une morphologie très poreuse de l'NOT avec des pores de différentes tailles. L'image révèle également que la surface externe de NOT est pleine de cavités qui suggèrent que le sorbant présente une grande surface. L'analyse de sorbant par EDX a montré que le traitement de noyaux d'olives avec l'acide sulfurique présente une forte teneur en soufre. Ceci est peut-être dû à la formation de groupes fonctionnels d'acide sulfonique. Une teneur en sodium a été observée qui est le résultat du traitement par NaOH qui a conduit à la conversion des groupes

acides en forme sodique. Encore, l'analyse par RMN a donné un signal à 175 ppm, qui est caractéristique des groupes carboxylique COOH et carbonyle COOR. En outre, le spectre FTIR de NOT a montré une large bande d'OH à environ 3400 (1/cm), deux groupes alkyles à des bandes d'absorption de 2916 et 2888 (1/cm) et des bandes caractéristiques de CO à 1704 (1/cm) (acide carboxylique) et 1608 (1/cm) groupes fonctionnels carboxylate). L'étude de la cinétique d'adsorption de safranine et de cadmium par les NOT a été étudiée, il a été trouvé que l'équilibre de sorption de colorant ou de cadmium a été atteint à moins de 15 min de contact. Les cinétiques de sorption de colorant et cadmium par NOT sont de pseudo second ordre. L'isotherme de Langmuir décrit bien les résultats expérimentaux avec des capacités d'adsorption de NOT égale à 128.2 et 526.3 mg/g pour le cadmium et safranine respectivement.

L'enveloppe du riz fournie par un moulin à riz, en Chine, a été utilisée dans les études de sorption portées par Yun Chen et al [120]. Avant le processus de carbonisation, L'enveloppe du riz a été lavée avec de l'eau distillée, puis séchée à 105°C pendant une nuit, ce précurseur a été finement broyé. Par la suite l'enveloppe de riz a été mélangée avec du NaOH à 2 mole/L à un taux de 1:7 (p/v) puis chauffée jusqu'à 100°C pendant 4h. Les résidus solides ont été séparés du liquide par filtration, lavé jusqu'à neutralisation avec de l'eau distillée puis séchés à 120°C pendant une nuit. Après cela, le précurseur a été traité par l'acide sulfurique (≈ 5.85 mole/L) à température ambiante pendant 10 min, puis séché à 90°C. Le produit résultant a été recueilli par filtration, lavé jusqu'à neutralisation par l'eau distillée et séché à 120°C pendant 12 h. Le charbon obtenu de l'enveloppe de riz a été défini par SPC. Un procédé d'activation de la SPC a été effectué par ajout de SPC à l' H_3PO_4 à un taux de 4 :1 puis calciné à 500°C (à une vitesse de chauffe 10°C/min) sous atmosphère d'azote dans un four de pyrolyse horizontale. Après une heure de calcination le sorbant produit (ASPC) a été refroidi à température ambiante puis lavé à neutralité avec de l'eau distillée, enfin il a été séché à 120°C pendant 24 h. Différents taux d'imprégnation de H_3PO_4 ont été testés (2 :1, 3 :1, 4 :1, 5 :1), il a été trouvé que les propriétés texturales des charbons actifs résultant dépendent de la dose de H_3PO_4 , le taux de 4 :1 donne le plus grand volume de pore et la surface spécifique la plus élevée. Les isothermes d'adsorption-désorption d'ASPC obtenues ont été du type IV, indiquant la présence de mésopores. Tandis que pour le SPC, les isothermes d'adsorption-désorption obtenues sont de type I, qui est caractéristique des solides non poreux ou de grande macropores. Ceci indique que le processus d'activation est indispensable pour le développement de la porosité. L'effet de la température de calcination a été étudié pour les températures de 400, 500, 600 et 700°C, avec un taux de 4 :1 d' H_3PO_4 . A la température de 500°C, l'échantillon possède la plus grande capacité

d'adsorption, par conséquent le plus grand volume des pores. Le diamètre moyen des pores augmente avec l'augmentation de l'imprégnation et diminue avec l'augmentation de la température d'activation. Les analyses par SEM et TEM des SPC et ASPC ont montré que la SPC a conservé la morphologie originale de l'enveloppe du riz. Par contre l'image de l'ASPC a montré des pores, cela est dû à l'activation chimique. L'analyse par infrarouge des deux sorbants (ASPC et SPC) a été effectuée. L'ASPC a été testée dans l'adsorption de bleu de méthylène (BM). L'effet de temps de contact et du pH a été évalué, les résultats obtenus montrent que lorsque le pH de la solution augmente de 2 à 10, la quantité de bleu de méthylène adsorbée par ASPC augmente aussi. La cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par ASPC a été examinée par trois modèles différents, le pseudo-premier ordre, pseudo second ordre, et la diffusion intra-particulaire. Les résultats de modélisation de la diffusion intra-particulaire suggèrent que le processus d'adsorption est divisé en deux étapes : au sein de la première minute une adsorption très rapide a eu lieu dans la couche de film sur ASPC. Après cela, la diffusion particulaire de molécule de BM vers les pores de la surface intérieure d'ASPC a été commencée. Cependant, il ressort que le processus d'adsorption n'est pas exclusivement contrôlé par la diffusion intra-particulaire. La cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo second-ordre. L'isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur ASPC a révélé que les données expérimentales sont bien décrites par l'isotherme de Langmuir.

Le Tableau suivant récapitule les principaux travaux avec l'originalité liée à chaque étude.

3.3. TABLEAU RECAPITULATIFS DE LA SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Titres et auteurs	Année et journal	Résultats (originalité)
T.J. Badosz et al. Block. Effect of pyrolysis temperature and time on catalytic performance of sewage sludge/industrial sludge-based composite adsorbents.	Applied Catalysis B: Environmental 67, 77–85, 2006.	La température optimale de calcination de boue a été trouvée 950°C pour une durée de calcination d'une demi-heure.
M. Seredych et al. Sewage sludge as a single precursor for development of composite adsorbents/catalysts.	Chemical Engineering Journal 128, 59–67.2007.	
M. Inguanzo et al. Reactivity of pyrolyzed sewage sludge in air and CO ₂ .	Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 58–59, 943–954, 2001.	Le développement de la structure des matériaux carbonés obtenus par pyrolyse de boue dépend à la fois la température de pyrolyse et la vitesse de chauffage.
S. Rio et al. Preparation and characterization of activated carbon from sewage sludge: carbonization step.	Water Science and Technology 49 (1), 139–146. 2004.	La température de carbonisation optimale de boue (1000°C) avait une relation avec la composition de la boue.
S. Rio et al. Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge.	Environmental Science and Technology 39 (11), 4249–4257. 2005b.	

Titres et auteurs	Année et journal	Résultats (originalité)
A. Ros et al. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors.	Chemosphere 65, 132–140. 2006.	<p>Le lavage de la boue carbonisée par HCl a une grande influence sur l'amélioration de la surface spécifique, car il élimine la matière inorganique et les cendres.</p> <p>L'activation chimique à sec de boue carbonisée par KOH améliore nettement la surface spécifique.</p> <p>L'NaOH est aussi une base efficace pour l'activation chimique de boue après pyrolyse.</p>
A. Bagreev et al. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer.	Carbon 39. 1971–1979. 2001.	Le lavage par HCl de la boue carbonisée à une température basse (400°C) n'améliore pas la surface spécifique car les températures de carbonisation faibles ne sont pas suffisantes pour carboniser entièrement la matière organique en question.
S. Rio et al. Preparation of adsorbents from sewage sludge by steam activation for industrial emission treatment.	Process Safety and Environmental Protection, 84 (B4): 258 – 264. 2006.	L'utilisation de la vapeur d'eau comme gaz d'activation physique a été bénéfique.

Titres et auteurs	Année et journal	Résultats (originalité)
M.A. Lillo-Rodenas et al. Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides.	Chemical Engineering Journal 142, 168–174, 2008.	Le KOH a été utilisé avec succès dans l'activation chimique de boue carbonisée.
W. Shen et al. Adsorption of methylene blue in acoustic and magnetic fields by porous carbon derived from sewage sludge.	Adsorption Science and Technology 24 (5), 433–437, 2006.	
W.Shen et al. Product composition of pyrolyzed sewage sludge and adsorption of methylene blue by porous material derived from it.	Environmental Engineering Science 25 (1), 99–105. 2008.	
X.Wang et al. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment.	Journal of Hazardous Materials 153 (1–2), 22–27, 2008.	L'activation de boue par KOH après pyrolyse à 600°C n'était pas rentable en termes de surface spécifique.
X. Chen et al. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge.	Waste Management 22, 755–760, 2002.	Le ZnCl ₂ a été utilisé efficacement dans l'activation chimique de boue d'épuration, suivit par une pyrolyse et enfin un lavage à l'HCl. le charbon produit était principalement mésoporeux. Le diamètre moyen de pore était de 33,8 Å indicatif de son caractère mésoporeux.

Titres et auteurs	Année et journal	Résultats (originalité)
J.H. Tay et al. Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk.	Chemosphere 44 (1), 45–51, 2001b.	L'ajout de la paille de noix de coco à la boue anaérobie été bénéfique.
F-S Zhang et al. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge.	Water Research 39, 389–395, 2005.	L'H ₂ SO ₄ a amélioré la structure interne de la boue d'une manière remarquable et il a fait augmenter le volume total des pores.
L.-Y. Hsu et al. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal.	Fuel Processing Technology 64 (1–3), 155–166, 2000.	l'utilisation du ZnCl ₂ et H ₃ PO ₄ été moins efficace dans la création de la porosité que le KOH lors l'activation du charbon bitumineux australienne.
D.J. Ju, et al. Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge.	Bioresource Technology 99, 7971–7975, 2008.	Le traitement de boue par H ₂ SO ₄ et meilleur que celui par HCl et par NaOH. La technique de gonflement de boue à différent temps a fait augmenter la surface spécifique pour un temps de gonflement optimale de 12 h.
J. Maria et al. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions.	Chemical Engineering Journal 94, 231–239. 2003	Le charbon produit à base de boue par activation chimique par H ₂ SO ₄ suivi par calcination, est meilleur que le charbon commercial CGW.

Titres et auteurs	Année et journal	Résultats (originalité)
M. Otero et al. Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge.	Dyes and Pigments 57, 55–65, 2003.	La boue traitée par H ₂ SO ₄ puis pyrolysée été meilleur que la boue pyrolysée uniquement. Les tests d'adsorption de trois adsorbants (cristal violet, indigo carmen, phénol) en système binaires ont révélé que la présence de cristal violet est meilleure que son adsorption seule.
Fikret Kargi et al. Comparison of adsorption performances of powdered activated sludge and powdered activated carbon for removal of turquoise blue dyestuff.	Process Biochemistry 40, 2539–2544, 2005	La capacité de sorption de la boue traitée par H ₂ SO ₄ et finement broyée, a été comparable à celle de charbon actif en poudre après 6 h de contact pour des doses de sorbant de 4g/L.
Zümriye Aksu et al. Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge.	Chemical Engineering Journal 165, 184–193. 2010	Les différents traitements de boue (séchage, boue autoclavée, boue traitée par H ₂ SO ₄ , boue traitée par NaOH) révèle que la capacité de sorption suit l'ordre suivant : biomasse vivante > boue séchée > boue activée passée à l'autoclave > boue activée par NaOH > boue traitée par H ₂ SO ₄ .
Necmettin Caner et al. Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge.	Journal of Hazardous Materials 165. 279–284. 2009.	La boue lavée uniquement avec de l'eau distillée séchée et broyée (BAS) sans aucun traitement, été un bon sorbant du bleu de burazol ED à des conditions optimale de 0.5 de pH, t _e =75 min C ₀ =150 mg/L, m= 0.4 g/L à 25°C.

Titres et auteurs	Année et journal	Résultats (originalité)
H.C. Chu et al. Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass.	Process Biochemistry 37, 595–600, 2002.	Il a été montré que la basicité du colorant a une influence sur la capacité d'adsorption. Selon la basicité du colorant au sein de groupe chromophore, les capacités d'adsorption des colorants basiques suivent l'ordre suivant : S > N > O du groupe cationique.
Chen Liu et al. Characterization of mesoporous activated carbons prepared by pyrolysis of sewage sludge with pyrolusite.	Bioresource Technology 101, 1097–1101, 2010.	L'ajout de pyrolusite aux deux types de boues utilisées a donné un rendement d'adsorption meilleur que les boues calcinées sans ajout de pyrolusite.
Xiaoning Wang et al. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment.	Journal of Hazardous Materials 153, 22–27. 2008.	Le traitement de la boue par KOH puis par pyrolyse, avait une nette amélioration de la surface spécifique
CAI Junxiong et al. Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes.	Journal of Environmental Sciences 21, 534–538. 2009	La boue a été traitée par HNO ₃ dans le but de remplacer les espèces ioniques présentes à l'origine par des protons. Les groupements carboxylique, phosphonate et anionique ont été des sites de sorption de BM, et les groupes amines, sites d'adsorption de colorant RR4.

Titres et auteurs	Année et journal	Résultats (originalité)
H. Djati Utomo et al. Thermally processed sewage sludge for methylene blue uptake.	International Biodeterioration & Biodegradation. 85, 460-465, 2013.	L'optimisation de paramètre de calcination pour la fabrication de charbon à partir de boue, a montré que le temps de calcination n'a pas un effet remarquable sur la l'adsorption de colorant choisis (BM). La température de calcination optimale était celle la plus élevée (700°C).
C. Jindarom et al. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge.	Chemical Engineering Journal 133, 239–246, 2007.	La nature chimique du colorant influence son adsorption, l'élimination du colorant basique par un adsorbant à base de boue activée physiquement par CO ₂ été cinq fois plus que celle de colorant acide et jusqu'à 23 fois de plus que le colorant réactifs.
Abdellah Aziz et al. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions.	Hazardous Materials 163. 441–447.2009.	Le traitement de noyau d'olive (NOT) par H ₂ SO ₄ a donné un sorbant avec une grande surface spécifique. La présence de groupe fonctionnel d'acide sulfonique, a conféré au matériau des propriétés d'échange d'ions dans le processus d'élimination.
Yun Chen et al. Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H ₃ PO ₄ activation.	Bioresource Technology 144, 401–409, 2013.	Le traitement de l'enveloppe du riz par H ₃ PO ₄ et calcination à 500°C été meilleur que par H ₂ SO ₄ . L'augmentation du taux d'imprégnation d'acide phosphorique à fait augmenter la surface spécifique du sorbant.

4.CONCLUSION

Cette revue bibliographique montre que les polluants qui provient de l'industrie textile contribuent d'une façon remarquable dans la dégradation de l'environnement s'ils sont rejetés sans traitement, vue la non biodégradabilité des colorants qui les constituent, et leur toxicité élevée sur la flore, la faune et la santé humaine. L'adsorption comme technique de traitement facile de conception et qui a prouvé son efficacité sur une large gamme de polluant divers (métaux lourd, colorants, phénols...etc.), ne repose plus sur le charbon actif commercial comme le seul adsorbant efficace. D'autre adsorbant élaborés à partir de sous-produits ou de matériaux naturels peuvent être utilisés à leur état naturel ou en suivant des traitements d'activation chimique ou physique. L'efficacité de chaque traitement est prouvée par des techniques de caractérisation qui nous fournissent les informations nécessaires sur le développement de la structure interne, la surface spécifique, la morphologie et les groupements fonctionnels existant à la surface des adsorbants, dont on a essayé de les rassemblés dans ce chapitre. LA synthèse bibliographique renseigne que dans la plupart des études ayant utilisées la boue des stations d'épuration comme adsorbant, ils ont procédé à des traitements d'activation divers. Mais le point commun entre la plupart des travaux réalisé est, que l'acide sulfurique a révélé le meilleur activant chimique de la boue. La majorité des travaux d'adsorption des colorants ou des métaux lourds, qui ont utilisé la boue des stations d'épuration comme sorbant ou d'autre produits naturels, et qu'ils ont procédés à un traitement d'activations de leurs précurseurs, n'ont pas effectué des études d'optimisation des paramètres d'activation. Peu sont ceux qui ont réalisés cette optimisation et même si elle est faite, les paramètres testés se limitent au taux d'imprégnation et la température de calcination [117,120]. Cependant dans notre travail nous avons essayé d'évaluer plusieurs paramètres d'activation de nos sorbant choisis (la boue issue des stations de traitement des eaux usées (STEP) et les pommes de cèdre) afin de tester l'effet de chaque paramètre d'activation sur l'évolution de la structure des sorbants et l'amélioration de l'adsorption.

5. Références bibliographiques

- [1] J.A. Moore, « Chimie organique moderne, travaux pratiques ». Université de Delaware – Traduit par Colette et Alain Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto – Distributeur exclusif pour l'Europe, MASSON, 1975.
- [2] E. Zawlotzki Guivacrch, Traitement des polluants organiques en milieu par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [3] R. Perrin, S.J. Pierre, "Chimie industrielle " 2^{ème} édition, 1999.
- [4] F.P. Van der Zee, "Anaerobic azo dye reduction", thèse doctorat; Wageningen University, the Netherlands, 2002.
- [5] A. Zille, "Laccase Reactions for Textile Applications ", thèse Doctorat; University do Minho Escola of Engenharia, 2005.
- [6] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poullos, V. Tsiroidis, "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", J. Hazardous Materials 136, 85–94, 2006.
- [7] Encyclopédia Universalis, CD-ROM, 2009.
- [8] J.J. Donzé, Colorants textiles, Chimie organique, Techniques de l'ingénieur, K 350.
- [9] J.C. Laout, Formulation des peintures : pigment et colorant, Techniques de l'ingénieur, J2 271.
- [10] M.N. Crepy, "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, 2004.
- [11] Kebiche Ounissa., Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain. DJASSER. Thèse de Magistère, Université Mentouri Constantine, 1996.
- [12] G. Bringmann, R. Kuhn, Ges. Ing, 80, 115-120, 1959.
- [13] F Meink; H Stoof; H. Kohschuter, Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2^{ème} édition 977.
- [14] Jean Carré, Michel Joyeux, Antoine Montiel. Synthèse : Risques sanitaires associés aux traceurs fluorescents utilisés en hydrologie, Tirés à part : J. Carré Article reçu le 30 mai 2007, accepté le 1 octobre 2007.
- [15] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, «Précis de médecine du travail». 5^{ème} Edition Masson, 838-845, 1987.

- [16] H.S. Rosenkranz, G. Klopman, Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis* 5 (2), 137-146, 1990.
- [17] R.A. Cartwright, Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, *Environ. Health Persp.* 4913- 4919, 1983.
- [18] K.T. Chung, C.E. Cerniglia, Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, *Mutat. Res.* 277, 201-220, 1992.
- [19] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw-Hill, New York, p. 9,1-9, 70,1996.
- [20] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, *Desalination* 78(2), 257-277, 1990.
- [21] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, *Environ. Sci. Techn.* 37(17), 3733-3738, 2003.
- [22] C. Anselme, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw Hill, New York, p. 401-1087, 1996.
- [23] C. Cardot, *le traitement de l'eau*. Première édition Paris : TEC &DOC, 247 p, 1999.
- [24] J. Osnick, *Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués*. Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de lyon.17 décembre 2009.
- [25] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste management*, vol. 27, pp. 1291-138, 2007.
- [26] F. Edeline, *L'épuration physico-chimique de l'eau*. 4^{ème} édition. Cebdoc Tec & Doc. Paris, 1998.
- [27] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: *Water traitement principales and designs*, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [28] L.M. Sun, M. Meunier, *Adsorption : Aspects théoriques*, *Techniques de l'Ingénieur*, J 2730.
- [29] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Res.* 25, 499-528, 1991.
- [30] L. Robert, *Opérations unitaires*, *Adsorption : Techniques de l'ingénieur*, J 2730 a.
- [31] A. Naveau, *Etude et modélisation de la sorption d'ions à la surface de sulfures métalliques en conditions de stockage en milieu géologique profond*. Thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 2005.
- [32] R. Okambawa, H. Benaddi, J.-M. St-Arnaud, Tapan K. Bose, *Gas-solid interaction and the virial description of the adsorption of methane on steam-activated carbon*, *Langmuir*; 16(3), 1163-1166,2000.

- [33] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14,1880-1886, 1998.
- [34] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31, 33-62,1980.
- [35] M. Gordon, Barrow, *Physical Chemistry 6 Inc.* 1996.
- [36] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31, 385-427,1980.
- [37] D. Mohan, K.P. Singh, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste. *Water Research* 36, 2304-2318, 2002.
- [38] H. Tamon, M. Atsushi, M. Okaraki, On irreversible adsorption of electron-donating compounds in aqueous solution. *Journal of Colloid and interface science* 177, 384-390, 1996.
- [39] D. Defives, N. Xavier, Adsorption ; Chap 4 du livre de Wuithier P; *Le Pétrole Raffinage et Génie chimique ; Tome I ; Publication de l'Institut Français du Pétrole.*
- [40] Laure MELJAC, étude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène. Thèse de Doctorat génie des procédés, université JEAN MONNET, 2004.
- [41] Julien Omlin, Lydie Chesaux, Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, école polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), 2010.
- [42] Elena Fernandez Ibañez, étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, thèse de doctorat es sciences, université de Neuchâtel, 2002.
- [43] N'guessan Joachim KROU, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel ADOX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, l'Institut National Polytechnique, Université de Toulouse, 2010.
- [44] Abderrazzaq BENATMANE, Développement de la microscopie interférométrique pour une meilleure analyse morphologique des couches minces et épaisses des matériaux semi conducteurs et optiques, Thèse de doctorat Sciences pour l'Ingénieur, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2002.
- [45] Mohamed Lamine BA, Adsorption de métaux lourds dans des eaux usées par des charbons actifs préparés à partir de biomasses locales, Mémoire D'ingénieur De L'équipement Rural, institue internationale d'ingénierie de l'eau et de l'environnement, 2008.

- [46] Michel Rosener, étude pétrophysique et modélisation des effets des transferts thermiques entre roche et fluide dans le contexte géothermique du Soultz-sous- forêts. Thèse de doctorat science de la terre et de l'univers. Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2007.
- [47] Tatianne Ferreira de Oliveira, Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, Thèse de doctorat en chimie, Université d'Orléans, 2011.
- [48] Stephen Brunauer , Lola S. Deming , W. Edwards Deming , Edward Teller. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases *J. Am. Chem. Soc.* 62 (7), 1723–1732, 1940.
- [49] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, Edward Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (2), pp 309–319, 1938.
- [50] Moulay-Rachid BABAA, Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois, Thèse de doctorat en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux, Université Henri Poincaré, Nancy-I. 2004.
- [51] Françoise ROUQUEROL, Laurent LUCIANI, Philippe LLEWELLYN, Renaud DENOYEL, Jean ROUQUEROL, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, technique de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation. P1 050.
- [52] NAIMA GHERBI, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse de doctorat en sciences en génie des procédés, Université Mentouri-Constantine, 2008.
- [53] Faria P. C. C., Pereira M. F. R., Orfão J. J. M., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Research* 38, 2043-2052, 2004.
- [54] Pereira M. F. R., Orfão J. J. M, Figuiredo J. L., dans Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, coordonné par Crini G. et Badot P, chapitre 7, 268-271, 2007.
- [55] Leon y leon C. A., Radovic L.R. in: P.A. Thrawer (Ed), *Chemistry and Physics of Carbon*. 24, 213, 1994.
- [56] C. Moreno Castilla, M.V. Lopez-Romon, F. Carrasco-Marin, Change in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon* 38, 198-2001, 2000.
- [57] B. Cagnon, O. Chedeville, J.F. Cherrier, V. Caqueret, C. Porte, Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone: comparasion to the raw material, *Journal of the Taiwan Institute if Chemical Engineers*, Article in press, 2011.

- [58] H. P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, Carbon 40,145-149, 2002.
- [59] H. P.Boehm. Chemical identification of surface groups. Advances in Catalysis 16, 179-274, 1966.
- [60] C. A. Leon y Leon, J. M. Solar, V. Calemma, L. R. Radovic. Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon. Carbon 30, 797-811, 1992.
- [61] V. A. Garden, D. E. Weiss, J. B. Willis, A new interpretation of the acidic and basic structures in carbon (I). Lactone groups of the ordinary and fluorescence types in carbons. Aust. J. Chem 10, 195-308, 1957.
- [62] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, Surface oxides on carbon, Angew Chemistry. 669, 1964.
- [63] M. Lemonnier, M. Viguier, « Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7^e, 104-105, 2002.
- [64] R. Huchon, "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote", thèse de doctorat ; Université Claude Bernard –Lyon,2006.
- [65] Z. Rawajfih, N. Najwa, "Characteristics of phenol and chlorinated phenols sorption onto surfactant modified bentonite", J. Colloid and Interface Science 298,39–49,2006.
- [66] L. Langmuir. The adsorption of gass, mica and platinumium. J. Am. Chem. Soc., 40,1361-1403, 1918.
- [67] G. Dipa, G. B. Krishna, J. Applied Clay Science, 20, 295-300,2002.
- [68] Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., J. African journal of science and technology, 2, 1-7,2001.
- [69] A. Demirbas, A. Sari, O. Isildak, J. hazardous Materials B, 135, 226-231, 2006.
- [70] H. Freundlich, Colloid and capillary chemistry. Methuem. London, 1926.
- [71] K. G Vinod, Dinesh Mohan, Vipin K. Saini, "Studies on the interaction of some azo dyes (naphthol red-J and direct orange) with nontronite mineral", J. Colloid and Interface Science 298,79–86,2006.
- [72] C. Beckman, "La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules", 1999.
- [73] M.O. Kankou, "Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie – Etude en laboratoitre du comportement de deux pesticides", thèse de doctorat ; Université de limoges discipline : chimie et microbiologie de l'eau, 2004.

- [74] Y. Kim, C. Kim, I. Choi, S. Rengraj, J. Yi, Arsenic removal using mesoporous alumina prepared via a templating method, *Environ. Sci. Technol.* 38, 924–93, 2004.
- [75] R.H. Fowler, E.A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, London, pp.431–450, 1939.
- [76] A. Dabrowski, Adsorption—from theory to practice, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93, 135–224, 2001.
- [77] J. Jr. Weber. Adsorption in physicochemical process for water quality control, Ed. By Metcalf R. L. et Pitts J. N., Wiley interscience, N. Y., Chap. 5, 199-259, 1972.
- [78] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal Sanitary Engineering Division. American Society of Chemical Engineering* 89, 31-59, 1963.
- [79] G.E. Boyd, A.E. Adamson, L.S. Meyers, The exchange adsorption of ions. *Chem J.Am. Soc.* 69, 2836-2848, 1947.
- [80] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe Sven K. Vetenskapsakad, *Handl* 24, 1-39, 1898.
- [81] Blanchard G., Maunaye M., Martin G., Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Res.* 18, 1501-1507, 1984.
- [82] Y.S. Ho, G. McKay, The kinetics of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.* 34, 735-742, 2000.
- [83] K.M. Smith, G.D. Fowler, S. Pullket, N.J.D. Graham. Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research* 43, 2569–2594, 2009.
- [84] Diogenes L. Antille, Ruben Sakrabani, Sean F. Tyrrel, Minh S. Leand Richard J. Godwin. Characterisation of Organomineral Fertilisers Derived from Nutrient-Enriched Biosolids Granules. Hindawi Publishing Corporation. *Applied and Environmental Soil Science*, Volume 2013, Article ID 694597, 11 pages.
- [85] Department for Environment, Food, and Rural Affairs, Waste strategy for England 2007.PB12596,2007,<http://archive.defra.gov.uk/environment/waste/strategy/strategy07/documents/waste07-strategy.pdf>.
- [86] Zulin Zhang, Morgane Le Velly, Stewart M. Rhind, Carol E. Kyle, Rupert L.Hough, Elizabeth I. Duff, Craig McKenzie. A study on temporal trends and estimates of fate of Bisphenol A in agricultural soils after sewage sludge amendment. *Science of the Total Environment* 515 –516, 1–11. 2015.
- [87] http://fr.wikipedia.org/wiki/Boues_d'%C3%A9puration.

- [88] G. Gascó, C.G. Blanco, F. Guerrero, A.M. Méndez Lázaro. The influence of organic matter on sewage sludge pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 74, 413–420, 2005.
- [89] T.J. Bandosz, K. Block. Effect of pyrolysis temperature and time on catalytic performance of sewage sludge/industrial sludge-based composite adsorbents. *Applied Catalysis B: Environmental* 67, 77–85, 2006.
- [90] M. Seredych, T. J. Bandosz. Sewage sludge as a single precursor for development of composite adsorbents/catalysts. *Chemical Engineering Journal* 128, 59–67.2007.
- [91] M. Inguanzo, J.A. Mene´ndez, E. Fuente, J.J. Pis. Reactivity of pyrolyzed sewage sludge in air and CO₂, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 58–59, 943–954, 2001.
- [92] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L. Le Coq, D. Lecomte, P. Le Cloirec. Preparation and characterization of activated carbon from sewage sludge: carbonization step. *Water Science and Technology* 49 (1), 139–146. 2004.
- [93] S. Rio, C. Faur-Brasquet, L. Le Coq, P. Le Cloirec. Structure characterization and adsorption properties of pyrolyzed sewage sludge. *Environmental Science and Technology* 39 (11), 4249–4257. 2005b.
- [94] A. Ros, M.A. Lillo-Ro´denas, E. Fuente, M.A. Montes-Mora'n, M.J.Martin, A. Linares-Solano. High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere* 65, 132–140. 2006.
- [95] A. Bagreev, T.J. Bandosz, D.C. Locke. Pore structure and surface chemistry of adsorbents obtained by pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer. *Carbon* 39. 1971–1979. 2001.
- [96] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1966 – 2005. 2007.
- [97] S. Rio, L. Le Coq, C. Faur, D. Lecomte and P. Le Cloirec. Preparation of adsorbents from sewage sludge by steam activation for industrial emission treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 84 (B4): 258 – 264. 2006.
- [98] M.A. Lillo-Rodenas, A. Ros, E.Fuente, M.A. Montes-Moran, M. J. Martin, A. Linares-Solano. Further insights into the activation process of sewage sludge-based precursors by alkaline hydroxides. *Chemical Engineering Journal* 142, 168–174, 2008.
- [99] W. Shen, Q.J.Guo, X.P.Yang, Y.H.Liu, Y.R.Song, J.Cheng. Adsorption of methylene blue in acoustic and magnetic fields by porous carbon derived from sewage sludge. *Adsorption Science and Technology* 24 (5), 433–437, 2006.

- [100] W.Shen, Q.J. Guo, H.Wang, X.P.Yang, Y.H.Liu, Y.L. Zhang. Product composition of pyrolyzed sewage sludge and adsorption of methylene blue by porous material derived from it. *Environmental Engineering Science* 25 (1), 99–105. 2008.
- [101] H.Y. Kang, S.S. Park, Y.S. Rim. Preparation of activated carbon from paper mill sludge by KOH-activation. *Korean Journal of Chemical Engineering* 23 (6), 948–953. 2006.
- [102] X.Wang, N.Zhu, B.Yin. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* 153 (1–2), 22–27, 2008.
- [103] X. Chen, S. Jeyaseelan, N. Graham. Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Management* 22, 755–760, 2002.
- [104] J.H. Tay, X.G.Chen, S. Jeyaseelan, N.Graham. Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk. *Chemosphere* 44 (1), 45–51, 2001b.
- [105] F-S Zhang, J. O. Nriagu, H. Itoh. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Research* 39, 389–395, 2005.
- [106] L.-Y. Hsu, H. Teng. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technology* 64 (1–3), 155–166, 2000.
- [107] D.J. Ju, I.G. Byun, J.J. Park, C.H. Lee, G.H. Ahn, T.J. Park. Biosorption of a reactive dye (Rhodamine-B) from an aqueous solution using dried biomass of activated sludge. *Bioresource Technology* 99, 7971–7975, 2008.
- [108] Maria J. Martin, Adriana Artola, M. Dolors Balaguer, Miquel Rigola, Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 94, 231–239. 2003.
- [109] M. Otero, F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, A. Moran. Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. *Dyes and Pigments* 57, 55–65, 2003.
- [110] Fikret Kargi, Serpil Ozmihci. Comparison of adsorption performances of powdered activated sludge and powdered activated carbon for removal of turquoise blue dyestuff, *Process Biochemistry* 40, 2539–2544, 2005.
- [111] Zümriye Aksu, Ahmet Burak Akin. Comparison of Remazol Black B biosorptive properties of live and treated activated sludge. *Chemical Engineering Journal* 165, 184–193, 2010.

- [112] Necmettin Caner, Ismail Kiran, Semra Ilhan, Cansu Filik Iscen. Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. *Journal of Hazardous Materials* 165, 279–284, 2009.
- [113] H.C. Chu, K.M. Chen. Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochemistry* 37, 595–600, 2002.
- [114] Chen Liu, Zhengguang Tang, Yao Chen, Shijun Su, Wenju Jiang. Characterization of mesoporous activated carbons prepared by pyrolysis of sewage sludge with pyrolusite. *Bioresource Technology* 101, 1097–1101, 2010.
- [115] Xiaoning Wang, Nanwen Zhu, Bingkui Yin. Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* 153, 22–27, 2008.
- [116] CAI Junxiong, CUI Longzhe, WANG Yanxin, LIU Chengfu. Effect of functional groups on sludge for biosorption of reactive dyes, *Journal of Environmental Sciences* 21, 534–538, 2009.
- [117] H. Djati Utomo, X.C. Ong, S.M.S. Lim, G.C.B. Ong, P.Li. Thermally processed sewage sludge for methylene blue uptake. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 85, 460-465, 2013.
- [118] C. Jindarom, V. Meeyoo, B. Kitiyanan, T. Rirkksomboon, P. Rangsunvigit. Surface characterization and dye adsorptive capacities of char obtained from pyrolysis/gasification of sewage sludge. *Chemical Engineering Journal* 133, 239–246, 2007.
- [119] Abdellah Aziz, Mohand Said Ouali, El Hadj Elandaloussi. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *Hazardous Materials* 163, 441–447, 2009.
- [120] Yun Chen, Shang-Ru Zhai, Na Liu, Yu Song, Qing-Da An, Xiao-Wei Song. Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H₃PO₄ activation. *Bioresource Technology* 144, 401–409, 2013.

Chapitre II

Procédure expérimentale

Dans ce chapitre les procédures expérimentales suivies pour la préparation des supports et des solutions ainsi que les réactifs et le matériel utilisés sont exposées, de même que les procédures expérimentales de l'étude de l'adsorption du colorant par les différents supports ainsi que la technique de dosage du colorant par spectrophotométrie et les techniques de caractérisation des adsorbats (la microscopie électronique à balayage (MEB), analyse thermogravitaire (ATG), la diffraction des rayons X et la détermination de la surface spécifique par la méthode BET).

Enfin, nous détaillerons le protocole expérimental utilisé pour les tests de dépollution des solutions aqueuses par l'adsorbat le plus adéquat.

1. Réactifs et matériaux

1.1. Le sorbat

La Rhodamine B (RhB) est un colorant basique de la classe des xanthènes. Il se présente sous la forme de cristaux d'un vert sombre. Elle est largement utilisée comme colorant dans l'industrie de textile et comme un traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer le taux et la direction des flux et du transport, en biologie comme indicateur coloré et fluorescent pour les cellules [1].

La Rhodamine B est généralement toxique, nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau. Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux. En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérogène [1,2,3]. Des expériences faites sur des animaux de laboratoire ont montré que la Rhodamine B peut provoquer des effets reproductifs et tumoraux [4]. Sa structure chimique est représentée sur la Figure.1. Les principales caractéristiques physiques et chimiques de ce colorant sont regroupées dans le Tableau.1.

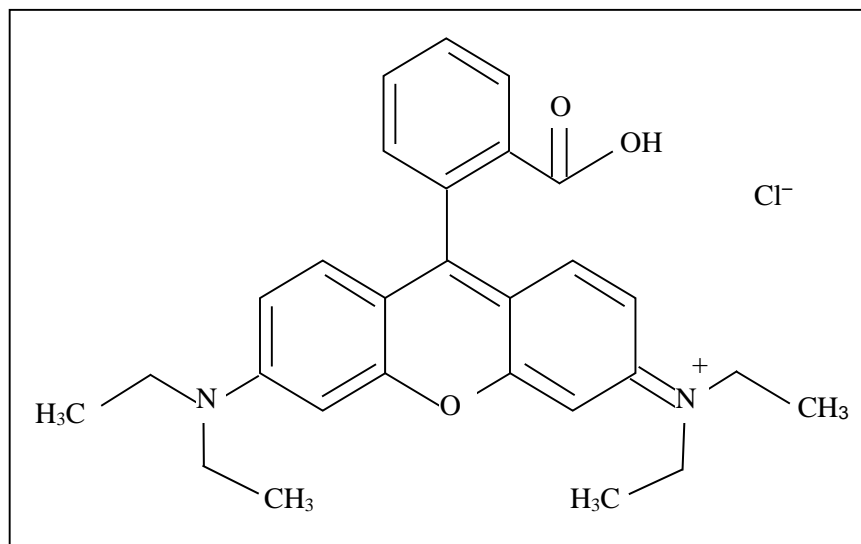


Figure.1. Structure de la Rhodamine B.

Tableau.1: Caractéristiques physiques et chimiques de la Rhodamine B [5].

Identification du produit	Formule chimique	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
	Abréviation	RhB
	Autre nom (IUPAC)88	N-[(CARBOXYPHENYL)-6-(DIETHYLAMINO)-3H-XANTHENE-3-YLIDE] DIETHYLAMMONIUM CHLORIDE
	Numéro CAS	81-88-9
	Masse moléculaire	479,02 g/mole
Propriétés physiques et chimiques	Aspect	Solide vert
	Couleur	Rose
	Solubilité dans l'eau	34 g/L à 20°C
	Solubilité dans l'éthanol	Parfaitement soluble
	Densité	0,79 g/cm ³ à 20°C
	pKa	6.41
	λ _{max} (nm)	554

1.2. Les sorbants

Deux sorbants de différentes origine et nature ont été utilisés, les pommes de cèdre et les boues de station d'épuration.

1.2.a. Pommes de cèdre

Les pommes de cèdre utilisées dans ce travail ont été recueillies de la forêt de Chelia à la Wilaya de Khenchela. Les pommes de cèdre (PC) ont été broyées et tamisées pour obtenir une granulométrie comprise entre 0,5 et 1,25 mm. Elles sont lavées à plusieurs reprises avec de l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale de la couleur. Ensuite, elles sont séchées dans une étuve à une température de 50°C jusqu'au poids constant.

1.2.b. La boue

La boue activée notée boue brute (BB), a été recueillie des lits de séchage de la station d'épuration des eaux usée d'Ibn Zied à Constantine, elle avait environ une semaine à dix jours de séchage sur les lits à l'air libre puis dans une étuve à 105°C pendant 72 h. Par la suite elle a été broyée et tamisée pour obtenir une granulométrie dont le diamètre est inférieur à 315 µm.

La boue brute (BB) et les pommes de cèdre (PC) sont stockés dans des boites en polyéthylène hermétiquement sellées jusqu'à leur utilisation dans les expériences de sorption et d'activation.

1.3. Réactifs utilisés

Pour la réalisation de l'activation des précurseurs ainsi que les différentes analyses de sorption et de caractérisation les réactifs suivants ont été utilisés :

- ✓ Acide nitrique (HNO_3): ($\geq 69\%$) Sigma Aldrich.
- ✓ Acide sulfurique (H_2SO_4): (97%) Sigma Aldrich.
- ✓ Acide phosphorique (H_3PO_4): (80- 85 %) Sigma Aldrich.
- ✓ Acide chlorhydrique (HCl): (37%) Panreac.
- ✓ Hydroxyde de sodium (NaOH): Biochem Chemopharma.
- ✓ Bicarbonate de sodium (NaHCO_3): Biochem Chemopharma.
- ✓ Carbonate de sodium (Na_2CO_3): Biochem Chemopharma.
- ✓ Sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4): Biochem Chemopharma.
- ✓ Rhodamine B: Biochem Chemopharma.

2.Préparation des solutions

Les solutions de la Rhodamine B ont été préparées par dissolution d'une quantité de 0.5 g de colorant, avec agitation, dans un litre d'eau distillée afin d'obtenir une concentration de 500 mg/L. Les solutions à faible concentration sont préparées par dilution de cette solution mère.

De l'eau distillée pure (conductivité 2.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et pH 5) a été utilisée pour la préparation de toutes les solutions.

3.Matériel et méthodes d'analyse

3.1.Matériel et dosage de la concentration du colorant

La Rhodamine B est dosée par spectrophotométrie d'absorption en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible Shimadzu mini 1240. La résolution de la longueur d'onde et la largeur de la bande sont de 1 nm et 0,5 nm respectivement. Des cuves en verre de 1 cm de trajet optique ont été employées.

Afin de déterminer la longueur d'onde maximale pour effectuer le dosage et suivre l'évolution de la concentration au cours de la sorption. Il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle la substance présente un maximum d'absorption. Cette longueur d'onde est déterminée par balayage spectral entre 200 et 1100 nm, d'une solution de colorant à 50 mg/L et elle est égale à 554 nm (voir Figure.2).

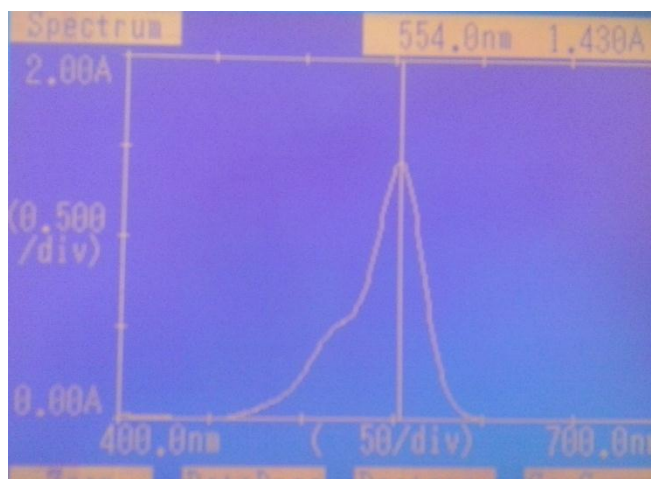


Figure.2. Spectre d'absorption de la Rhodamine B ($\lambda_{\text{max}} = 554 \text{ nm}$).

3.1.1.L'analyse par spectrophotomètre UV/Visible

La détermination de la concentration des colorants est effectuée en utilisant la loi de Beer-Lambert qui est donnée par la formule suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon C l \quad (1)$$

Avec :

A: l'Absorbance ;

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (L/cm.g), qui dépend de la longueur d'onde.

Il varie également en fonction des forces intermoléculaires et donc du solvant utilisé.

l: Epaisseur de la cellule optique (cm);

C: la concentration de la solution (g/L);

I: Intensité du faisceau émergent;

I_0 : Intensité du faisceau incident;

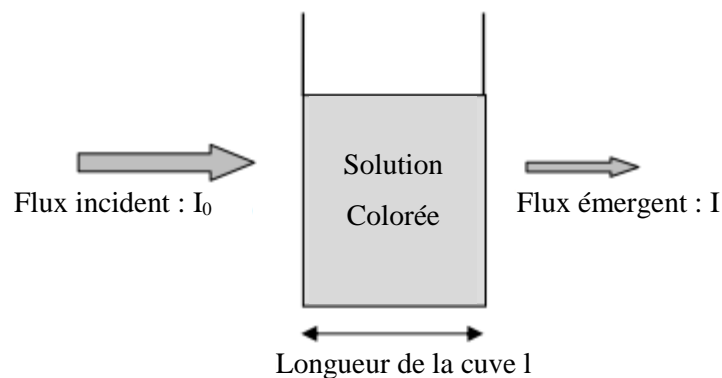


Figure.3. Principe de l'absorptiomètre.

La courbe d'étalonnage donnant la variation de la concentration de la RhB en fonction de l'absorbance (Figure.4) a été déterminée à pH naturel pour des concentrations en RhB comprises entre 1 et 10 mg/L. Pour des concentrations supérieures, des dilutions appropriées ont été faites pour déterminer la concentration du colorant au cours de la sorption.

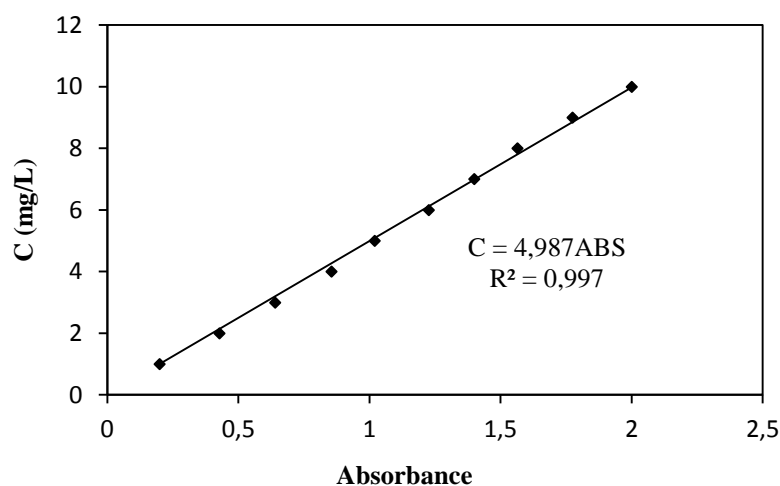


Figure.4. Courbe d'étalonnage de la RhB en phase aqueuse.

Pour déterminer la variation de la longueur d'onde maximale d'absorption de la Rhodamine B en fonction du pH, des balayages spectraux ont été réalisés dans le domaine visible (400-800 nm) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Shimadzu mini 1240 sur des solutions de RhB (5 mg/L) à différents pH (1-12). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure.5.

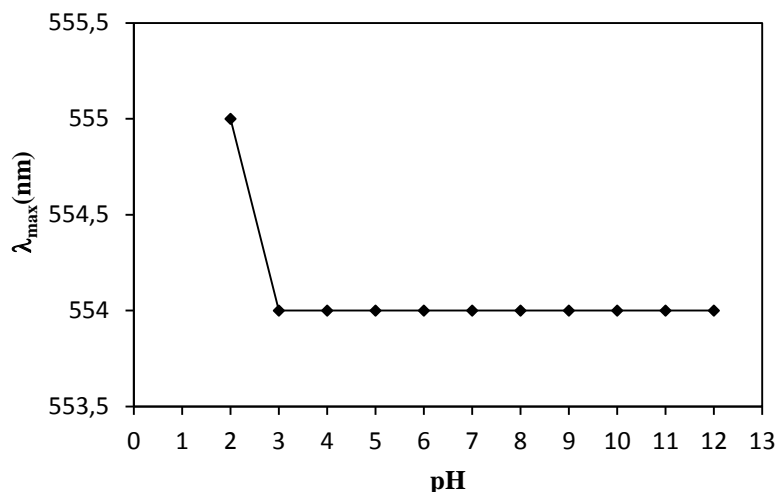


Figure.5. Variation de λ_{\max} de la RhB en fonction du pH.

3.2.Procédure d'activation chimique et de carbonisation des précurseurs

Des études d'optimisation des paramètres d'activation chimique et de carbonisation ont été effectuées sur les deux précurseurs utilisés, afin de définir le traitement et les conditions les plus appropriés pour améliorer la capacité d'adsorption des deux précurseurs étudiés.

3.2.1.La carbonisation

Dans le but de déterminer la température et la durée de calcination optimale, les deux sorbants ont été calcinés dans un four à moufle (MCHM-VOGT 76131 Karlsruhe/ Germany) à différentes durées et températures de calcination comme suit:

- Pommes de cèdre : d [30-330] min et T [200-600]°C.
- La boue : d [30- 300] min et T [300-600]°C.

Pour les pommes de cèdre la durée de calcination a été variée entre 30 et 300min tout en maintenant la température de calcination constante est égale à 300°C, (suite aux résultats de l'étude expérimentale préliminaire). Après avoir déterminé la durée optimale de calcination à 300°C, elle a été utilisée pour déterminer la température de calcination optimale en faisant varier cette dernière dans l'intervalle de 200 à 600°C. Pour la boue, la durée de calcination a été variée dans la gamme choisie pour toutes les différentes températures étudiées.

Les sorbants obtenus sont nommés $PC_{T,d}$ et $BC_{T,d}$ où d et T sont la durée et la température de calcination respectivement, et PC et BC sont les pomme de cèdre et la Boue calcinée respectivement.

3.2.2.L'activation chimique

Pour mieux comprendre l'effet de l'activation chimique sur les deux sorbants étudiés une série de paramètres ont été évalués et étudiés :

- ✓ Type de l'agent activant chimique.
- ✓ Concentration de l'agent activant chimique.
- ✓ Taux d'imprégnation.
- ✓ Température d'imprégnation.

Différents agents chimiques sont utilisés tels que les acides, les bases et certains sels (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , $NaOH$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ et Na_2SO_4). L'activation chimique a été réalisée selon différents protocoles en fonction du sorbant :

a- Pommes de cèdre

L'activation chimique est procédée dans un réacteur batch où 2.5 g d'échantillon de pomme de cèdre, sont mis dans un volume connu de solution d'activation à 0.1 mole/L de concentration avec une agitation pendant 24 h à température ambiante. Le sorbant ainsi imprégné est ensuite filtré puis lavé à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à la stabilité du pH et de la conductivité de l'eau de lavage. Enfin le sorbant est séché pendant 72 h à 50°C.

On note :

Tableau.2: Nomenclature des échantillons de pomme de cèdre.

Indice	Désignation
PC	Les pommes de cèdre à l'état brute
PCA	Les pommes de cèdre activées par les acides
PCB	Les pommes de cèdre activées par les bases
PCA _P	Les pommes de cèdre activées H_3PO_4
PCA _S	Les pommes de cèdre activées H_2SO_4
PCA _N	Les pommes de cèdre activées HNO_3
PCB _n	Les pommes de cèdre activées $NaOH$
PCB _{SO4}	Les pommes de cèdre activées Na_2SO_4
PCB _{CO3}	Les pommes de cèdre activées Na_2CO_3

b- Boue activées

L'activation chimique est réalisée en agitant une masse de 8 g de boue brute, pendant 24 heures avec une solution de 0.1 mole/L de concentration et 200 mL de volume de l'agent activant. A la fin la suspension est centrifugée à 4000 tr/min pendant 5 min vue que la boue est

très fine. La boue récupérée est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, jusqu'à obtention d'un pH et d'une conductivité de l'eau de lavage stables. Ainsi la boue obtenue est séchée à 105°C pendant 3 jours et broyée afin d'obtenir une granulométrie dont le diamètre est inférieur à 315 µm similaire à la boue brute en vue de maintenir les mêmes conditions granulométriques. On note :

Tableau.3: Nomenclature des échantillons de la boue.

Indice	Désignation
BB	La boue brute
BA	La boue activée par les acides
BAB	La boue activée par les bases
BA _N	La boue activée par HNO ₃
BA _S	La boue activée par H ₂ SO ₄
BA _P	La boue activée par H ₃ PO ₄
BAB _n	La boue activée par NaOH
BAB _{CO3}	La boue activée par Na ₂ CO ₃
BAB _{HCO3}	La boue activée par NaHCO ₃
BAB _{SO4}	La boue activée par Na ₂ SO ₄

Observation :

L'appellation de chaque échantillon des deux sorbants est suivi par un chiffre indiquant la concentration de l'acide ou la base utilisée (ex : BA_{N0.1}: boue activée par l'acide nitrique à une concentration de 0.1 mole/L).

Pour l'étude de l'effet des différents paramètres de l'activation chimique, cités ci-dessus, les mêmes modes opératoires ont été appliqués en changeant seulement le paramètre dont l'effet est à étudier.

3.3.Dispositifs et procédure de sorption de la Rhodamine B par les deux sorbants

L'effet de l'activation thermique et chimique des deux sorbants a été étudié en considérant la sorption du colorant cationique la Rhodamine B. Les tests de sorption sont menés dans des systèmes batch, selon les conditions opératoires suivantes :

3.3.1.Pommes de cèdre

Une masse prédéterminée de PC a été introduite dans un volume de 200 mL d'une solution aqueuse de RhB à une concentration de 50 mg/L, dans un bécher de 400 mL. La suspension est agitée à l'aide d'un agitateur mécanique (IKA Janke & Kunkel, Eurostar Digital, vitesse d'agitation réglable entre 50-2000 tr/min, Le mobile d'agitation utilisé est un propulseur à quatre lames inclinées à 45°) à une vitesse de 300 tr/min. Le pH de la solution n'a pas été modifié, nous avons travaillé à pH naturel (pH₀). Les conditions batch sont les suivantes :

- ✓ Masse du PC traité: 2 g,
- ✓ Volume de la solution: 200 mL,
- ✓ Concentration du colorant: 50 mg/L,
- ✓ Vitesse d'agitation: 300 tr/min,
- ✓ Température de la solution: 25°C.
- ✓ pH de la solution : $\text{pH}_0 = \text{pH naturel}$



Figure.6. Dispositif expérimental de sorption de PC.

3.3.2. Boue activée

La sorption de la RhB par la boue est celle menée en introduisant une masse prédéterminée (4 g) dans un volume de 400 mL d'une solution aqueuse de RhB à une concentration de 50 mg/L. La suspension mise dans un bécher de 600 mL est agitée à l'aide d'un barreau magnétique à une vitesse de 300 tr/min à l'aide d'une plaque chauffante et d'agitation (Heidolph MR Hei-Standard) jusqu'à l'équilibre, la température est maintenue constante ($25 \pm 1^\circ\text{C}$). Le pH de la solution n'a pas été modifié, nous avons travaillé à pH naturel (pH_0). Un volume de 0.5 ml est prélevé périodiquement, jusqu'à obtention de l'équilibre d'adsorption, centrifugé dans une centrifugeuse sigma 1-6P à une vitesse de 4000 tr/min pendant 5 min. Ensuite, le surnageant est utilisé pour déterminer la concentration résiduelle du colorant en solution.

Les conditions batch utilisées sont :

- ✓ Masse de BB ou boue traitée : 4 g,
- ✓ Volume de la solution : 400 mL,
- ✓ Concentration du colorant : 50 mg/L,

- ✓ Température de la solution : 25°C
- ✓ Vitesse d'agitation : 300 tr/min.
- ✓ pH de la solution : pH₀ = pH naturel

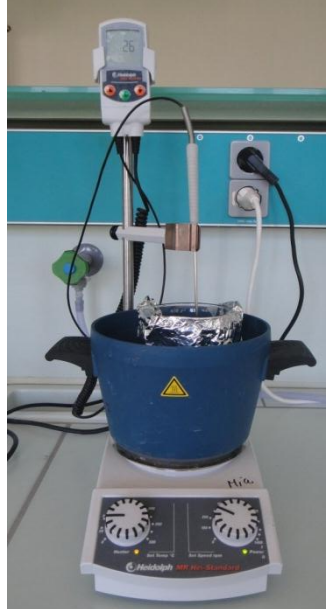


Figure.7. Dispositif expérimental de sorption de la boue.

3.3.3. Calcul de la quantité sorbée

La quantité sorbée est calculée à partir de la concentration résiduelle en solution selon l'équation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

où :

- ✓ C₀ : la concentration initiale du colorant (mg/L),
- ✓ C_t : la concentration au temps t (mg/L),
- ✓ V : le volume de la solution (L),
- ✓ m : la masse du sorbant (g),
- ✓ q_t : la quantité sorbée au temps t.

4. Techniques et équipement de caractérisation des sorbants

4.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les sorbants ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB). Les observations ont été réalisées au moyen d'un appareil Scanning Electron Microscope de type JEOL/EO, JSM-6360 LV. Cependant pour analyser des échantillons par MEB on doit vérifier

le caractère conducteur des échantillons. Si l'échantillon est de caractère conducteur il sera placé directement dans le microscope pour observation. Pour les échantillons non-conducteurs, ils auront besoin d'un revêtement afin de les rendre conducteurs, cela améliorera la qualité de l'imagerie. Le revêtement de l'échantillon se réfère à l'ajout d'une couche mince (entre 2 à 10 nm) d'un métal spécial, en général un alliage d'or, de chrome, de platine, de palladium, de carbone ou éventuellement d'autres matériaux. Le microscope utilisé pour la caractérisation des échantillons dispose de deux métalliseurs : Cressington 108 Auto avec une cible Palladium-Or (60 /40 %) et un autre de carbone. Comme les échantillons en poudre n'étaient pas conducteurs, un revêtement de 8 à 10 nm de Pd-Or a été appliqué.

4.2. Analyse thermo-gravitaire (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), en anglais Thermogravimetric Analysis (TGA), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné [6]. Pour réaliser cette analyse, un appareil : Thermo-balance de type MTB SETARAM a été utilisé ayant une précision de 10^{-8} g, piloté par un ordinateur. Les échantillons de poudre ont été placés dans des cuvettes de silice vitrifiée est chauffés de 25°C à 470°C.

4.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de diffraction aux rayons X des échantillons préparés a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre de marque Brukers D8-Advance utilisant une source (anticathode) de cuivre (raie Cu $K\alpha$), fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano avec une configuration θ - 2θ et une plage d'acquisition entre 0° et 90° avec une précision de pas allant jusqu'à 0.01°, une configuration en incidence rasante, avec un angle d'incidence minimale de 0.1° un monochromateur arrière en graphite de tension de 40 KV et une intensité du courant de 40 mA. Une longueur d'onde $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ est utilisée pour obtenir les données dans la gamme de $2^\circ < 2\theta < 88^\circ$, avec un pas angulaire de 0.05° par seconde.

4.4. Détermination de la surface spécifique (BET)

La mesure de la surface spécifique BET a été réalisée grâce à un appareil de mesure de surface spécifique de marque Micromeritics, modèle Gemini VII2390 P Version 2.00, il nous a fournis les isothermes d'adsorption de l'azote à (77K).

5. Conclusion

Les procédures expérimentales rappelées dans ce chapitre ont été utilisées dans les différents essais et expériences réalisés. La reproductibilité des résultats de ces procédures expérimentales a été vérifiée. Il faut rappeler qu'il était nécessaire de bien s'appliquer dans la mise au point de l'expérience du point de vue de la précision dans le choix des températures de consigne et durée d'activation thermique, de la concentration dans l'activation chimique pour assurer de bons résultats, surtout dans les essais d'activation des sorbants.

Les techniques de caractérisations des sorbants utilisées permettent de déterminer les changements dans la morphologie, la charge de surface, la distribution des pores, la composition chimique ainsi que la surface spécifique apportés par les différentes activations. Ce qui aidera à interpréter les résultats obtenus.

6. Références

- [1] R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, A. Mittal, Removal of the hazardous dye Rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments, *Journal of Environmental Management* 85, 956-964. 2007.
- [2] Majid Aliabadi , Toktam Sagharigar. Photocatalytic Removal of Rhodamine B from Aqueous Solutions Using TiO₂ Nanocatalyst. *J. Appl. Environ. Biol. Sci*, 1(12), 620-626, 2011.
- [3] Wei Liu, Zhihui Ai·Lizhi Zhang. Design of a neutral three-dimensional electro-Fenton system with foam nickel as particle electrodes for wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* 243, 257–264. 2012.
- [4] Fiche de sécurité de la Rhodamine B selon 1907/CE, article 21, <http://www.alfa.com/content/msds/french/A13572>.
- [5] <http://en.wikipedia.org/wiki/Rhodamine>.
- [6] http://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_thermogravim%C3%A9trique.

Chapitre III

Caractérisation des précurseurs de sorption

Ce chapitre englobe tous les résultats de caractérisation des différents matériaux préparés à partir de la boue.

Les techniques de caractérisation utilisées afin de déterminer les propriétés texturales et structurales ainsi que la composition chimique de la boue à l'état brute et après activation sont les suivantes :

- ✓ Détermination des groupements fonctionnels de surface (méthode Bohem).
- ✓ Analyse thermogravimétrique (ATG).
- ✓ Diffractions aux rayons X (DRX).
- ✓ Microscopie électronique à balayage (MEB).
- ✓ Détermination de surface spécifique par la méthode BET.
- ✓ La perte de masse après activation.
- ✓ La détermination du pH de point de charge nulle pH_{PZC} .

1. Perte de masse lors de l'activation des sorbants

La perte de masse après activation est un paramètre important dans le choix des sorbants activés. Lors de calcination ou d'activation chimique, une perte de poids est observée. Le rendement de production est défini comme le rapport du poids de sorbant traité sur le poids initial (avant traitement) [1].

$$\text{Rendement\%} = m_1/m_0 * 100 \quad (1)$$

où

m_1 : la masse de sorbant obtenue après traitement.

m_0 : la masse de sorbant avant activation.

Tableau.1. Rendement massique de préparation des échantillons de boue

Calcination		Activation chimique	
Echantillon	Rendement	Echantillon	Rendement
BC _{300,30}	88,97	BA _{N0.01}	95,90
BC _{300,60}	85,90	BA _{N0.1}	72,10
BC _{300,90}	79,82	BA _{N0.5}	48,89
BC _{300,120}	79,57	BA _{S0.01}	78,34
BC _{300,300}	68,89	BA _{S0.1}	69,22
BC _{400,30}	83,92	BA _{S0.5}	49,00
BC _{400,300}	63,21	BA _{P0.01}	83,92
BC _{500,30}	77,94	BA _{P0.1}	72,40
BC _{500,300}	63,94	BA _{P0.5}	50,25
BC _{600,60}	56,52		
BC _{600,300}	54,19		

D'après les résultats regroupés dans le Tableau.1, on remarque que le rendement diminue avec l'augmentation de la durée de calcination. De plus, la diminution du rendement est plus importante lorsque la température de calcination est plus élevée. Dans le cas de l'activation chimique par les acides, l'augmentation de la concentration de ces derniers réduit le rendement. Il est probable que l'augmentation de l'acidité a pour effet l'érosion de la surface interne des échantillons de boue résultant en une perte de masse.

2.Détermination du pH de point de charge zéro

Les phénomènes de sorption sont régis par des facteurs multiples, parmi lesquels les forces électrostatiques, qui jouent un rôle important. Celles-ci dépendent de la charge électrique du matériau sorbant et de celle du sorbat. C'est pourquoi la détermination du pH de point de charge zéro (pH_{PZC}) est indispensable vu qu'il renseigne sur la charge de surface du sorbant de part et d'autre du pH_{PZC} . La variation du pH de point de charge zéro pour les différents échantillons de boue en fonction de la température et de la durée de calcination pour l'activation thermique ainsi que celle de l'activation chimique en fonction de la concentration d'acide sont présentées sur les Figures ci-dessous.

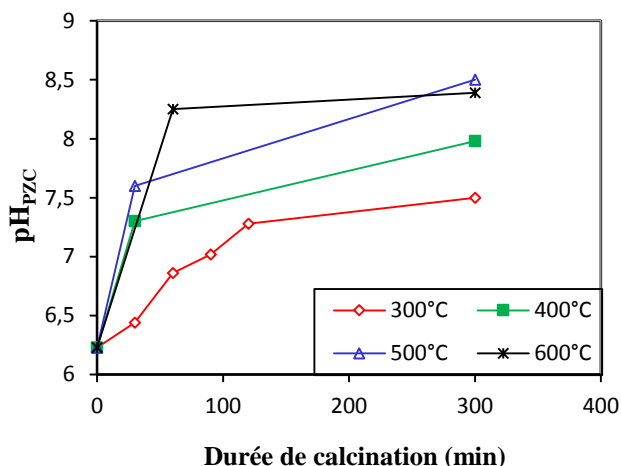


Figure.1. Evolution du pH_{PZC} en fonction de la température et de la durée de calcination de la boue.

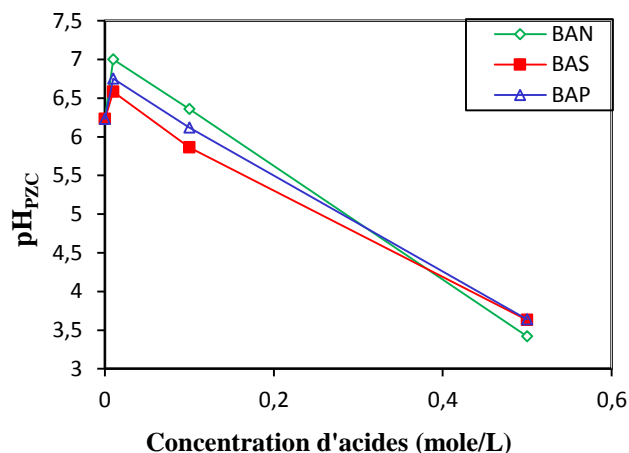


Figure.2. Evolution du pH_{PZC} en fonction de la concentration d'acide d'activation de la boue.

La Figure.1 montre que le pH_{PZC} augmente avec l'augmentation de la durée et la température de calcination, bien que la perte de l'acidité de la surface du sorbant est plus importante au début de la calcination, comme montré par la courbe de variation à la température de 300°C. La cinétique de perte d'acidité augmente avec la température entre 300°C et 500°C mais s'atténue à 600°C.

Il peut être remarqué que le pH_{PZC} à 300 min pour la température de calcination de 600°C est légèrement inférieur à celui de 500°C ($8,39 < 8,5$). La calcination tend à produire des charbons de nature basique. Dans le cas de l'activation chimique, et comme il est illustré dans la Figure.2, lorsque la concentration de l'acide augmente le pH_{PZC} diminue, pour les trois types d'acide utilisés. Ceci est attendu car le traitement de la boue par les acides a fait changer la nature de la surface de cette dernière, il est possible que des groupements fonctionnels acides ont été favorisés (une analyse par IR aurait donné des précisions sur la nature des groupements fonctionnels à la surface).

3. Détermination des fonctions de surface des sorbants

Les valeurs des fonctions de surface, acides et basiques, déterminées pour les différents échantillons de boue étudiés sont regroupés dans le Tableau.2.

Tableau.2. Fonctions de surface des différents échantillons de boue étudiés.

Echantillons	Fonctions de surface acides (meq/g)				Fonctions de surface basiques (meq/g)
	Acide carboxylique fort (G I)	Lactone et acide carboxylique faible (G II)	Hydroxyle et phénol (G III)	Totale	
BB	0,085	0,045	0,23	0,36	0,86
BC_{300,120}	0,11	0,06	0,15	0,32	0,88
BA_{N0.01}	0.01	0.57	0	0.58	0.92
BA_{N0.1}	0,185	0,015	0,18	0,38	0,66
BA_{N0.5}	0.065	0.115	0.24	0.42	0.11
BA_{S0.01}	0.01	0.1	0.23	0.34	0.87
BA_{S0.1}	0,125	0	0,4	0,525	0,27
BA_{S0.5}	0.06	0.055	0.205	0.32	0.06
BA_{P0.01}	0.02	0.09	0.15	0.26	0.93
BA_{P0.1}	0,03	0,09	0,16	0,28	0,72
BA_{P0.5}	0.07	0.02	0.25	0.34	0

D'après les résultats regroupés dans le Tableau.2 il peut être remarqué que la majorité des groupements fonctionnels mesurés sont de nature basique. L'activation chimique par les acides à enrichie la surface de la boue par des groupements fonctionnels acides par contre les groupements fonctionnels basiques ont diminué lorsque la concentration d'acide d'activation a augmenté. La valeur la plus élevée a été observé pour BA_{S0.1} ou le totale des fonctions acides est plus grand que celui des bases et il est composé majoritairement de groupements hydroxyle et phénol et une partie des acides carboxylique fort.

Pour l'activation par calcination, les groupements fonctionnels acides et basiques sont restés presque inchangés après traitement, signifiant que l'activation thermique n'a pas beaucoup d'effet sur la charge de surface du sorbant.

Dans ce qui suit nous présentons les différentes techniques de caractérisation, les échantillons de boue qui ont été caractérisées sont : BB, BC_{300,120}, BA_{N0.1}, BA_{S0.1}, BA_{P0.1}.

4.Caractérisation par l'analyse thermogravimétrie (ATG)

Les échantillons de boue à l'état brute et après traitement thermique ou chimique ont été caractérisés par analyse thermogravitaire. Une quantité déterminée de chaque échantillon a été calcinée dans la gamme de température de [25-470]°C.

Selon les Figures ci-dessous, représentant le pourcentage de la perte de masse en fonction de la température de chauffe, on distingue clairement deux zones de perte de masse pour tous les échantillons étudiés. Le pourcentage de la perte de masse correspond à chaque échantillon des deux zones distinctes, sont résumés dans le Tableau ci-dessous.

Tableau.3. Pourcentage de la perte de masse pour les échantillons étudiés

Echantillons	1 ^{ère} zone		2 ^{ème} zone	
	Intervalle de température (°C)	Pourcentage de la perte en masse (%)	Intervalle de température (°C)	Pourcentage de la perte en masse (%)
BB	T < 170	9	200°C <T<450	54.1
BC_{300,120}		2		11
BA_{N0.1}		4		19.5
BA_{S0.1}		4		24
BA_{P0.1}		3		20

La perte de masse pour des échantillons étudiés est plus importante dans la 2^{ème} zone de température (c.à.d. au-delà de 200°C), celle de la première zone est due à la déshydratation des matériaux par élimination de l'eau physiosorbée à la surface et à l'intérieure des mésopores et micropores des échantillons. Sans pour autant prendre en considération l'eau rentrant dans la constitution des échantillons. La perte de masse est importante dans le cas de la boue à l'état brute (BB) que pour les autres échantillons de boue traitée. Cette perte d'eau s'atténue après traitement par les acides. Au début du processus de calcination, la boue passe aussi par une étape de déshydratation, ce qui se traduit par la perte de masse négligeable de BC_{300,120}, car la majorité d'eau hygroscopique a été éliminée lors la calcination.

La deuxième zone de perte de masse, comme représenté par le plateau entre 200 et 450°C des Figures ci-dessous, peut être attribuée à l'élimination de l'eau de constitution (formation), ce qui implique la décomposition du groupement hydroxyles présent à la surface des échantillons, cela est en accord avec les résultats trouvés précédemment par le titrage de Bohem ou la majorité des groupements fonctionnels de surface trouvés sont de types hydroxyle et phénol (G III).

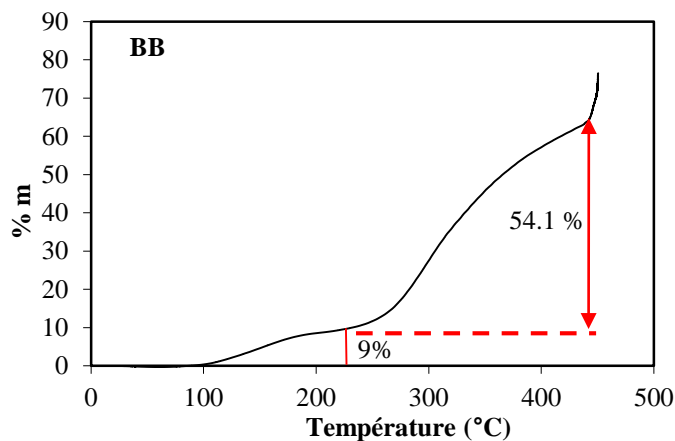


Figure.3.a.Courbes d'analyse thermogravimétrique (A.T.G) de la BB.

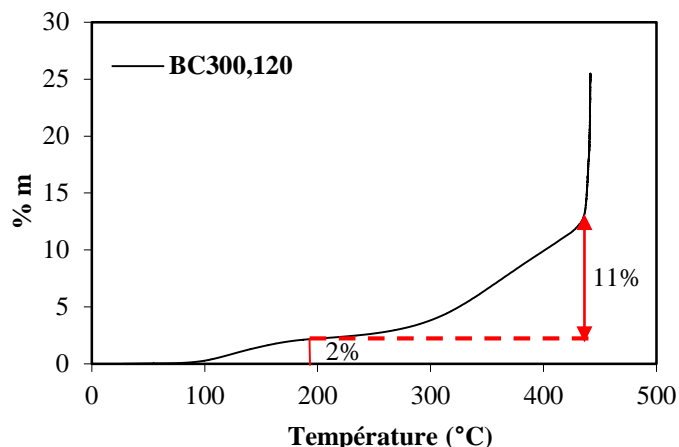


Figure.3.b.Courbes d'analyse thermogravimétrique (A.T.G) de la BC_{300,120}.

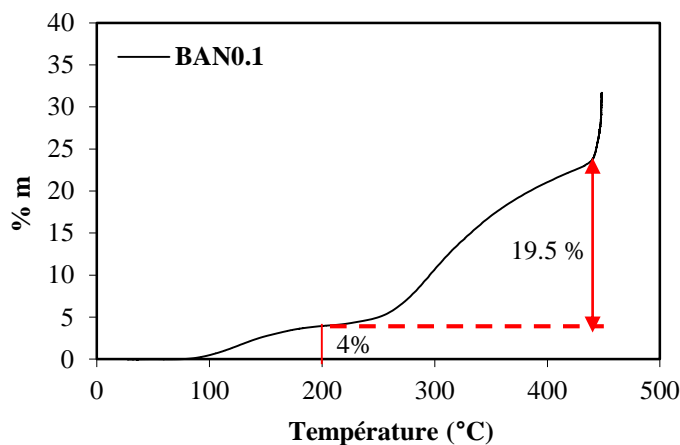


Figure.3.c.Courbes d'analyse thermogravimétrique (A.T.G) de la BA_{N0.1}.

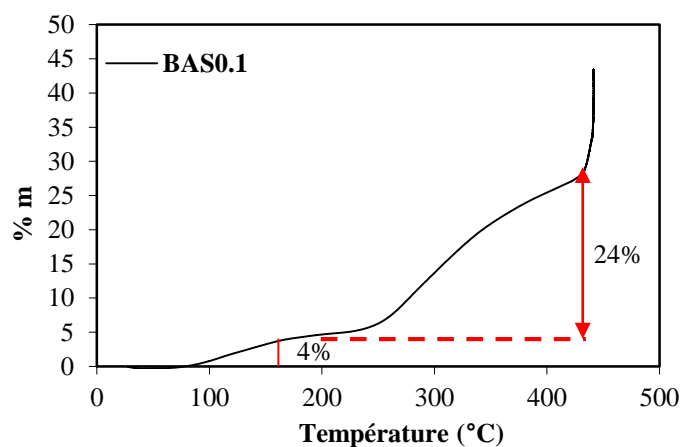


Figure.3.d.Courbes d'analyse thermogravimétrique (A.T.G) de la BA_{S0.1}.

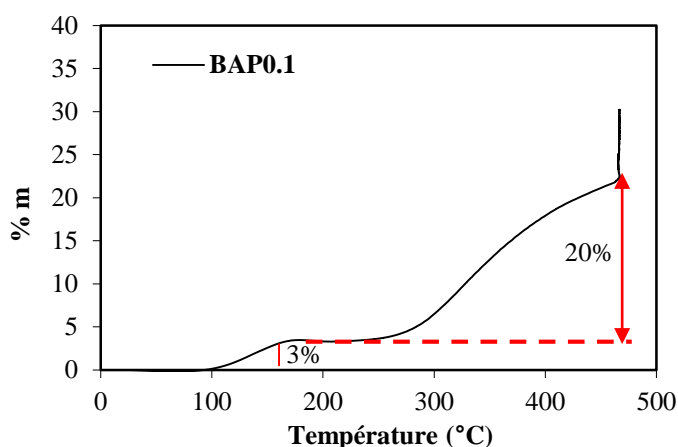


Figure.3.e.Courbes d'analyse thermogravimétrique (A.T.G) de la BA_{P0.1}.

5. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Des observations par microscopie à balayage électronique (MEB) ont été effectuées, afin d'identifier les différents changements de la morphologie et de la texture des échantillons, préparés par traitement chimique ou par calcination de la boue. Les images obtenues avec différents agrandissements sont représentées sur les Figures.4 ci-dessous.

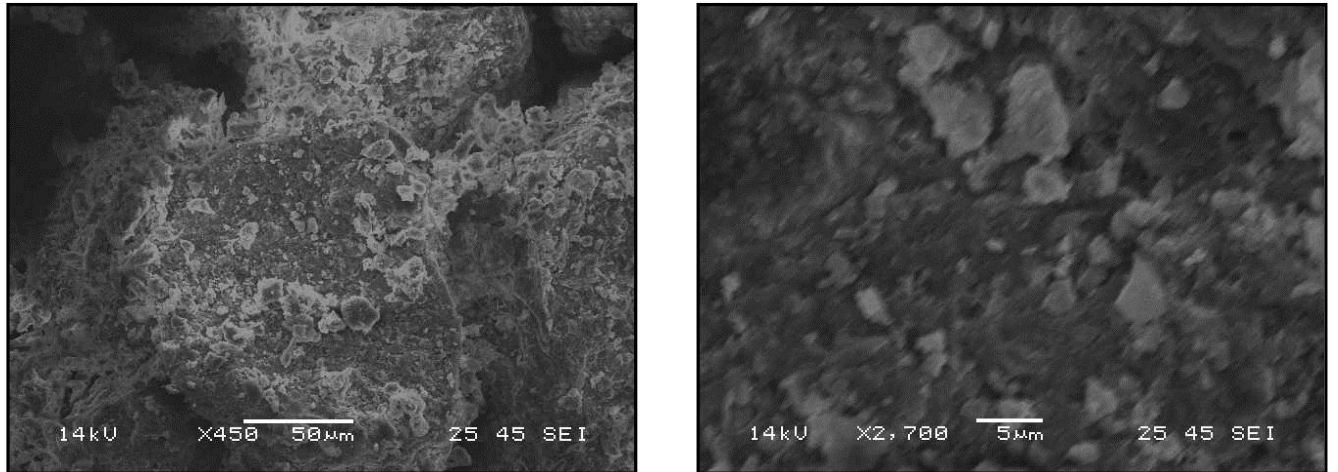


Figure.4.a. Imagerie de la microscopie électronique de la BB à différents agrandissements.

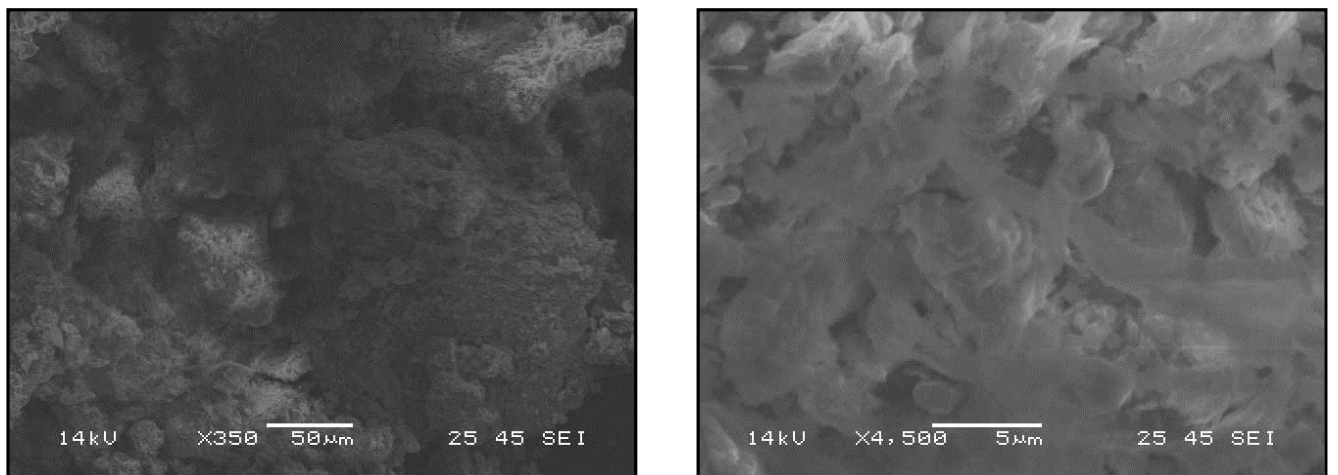


Figure.4.b. Imagerie de la microscopie électronique de la BC_{300,120} à différents agrandissements.

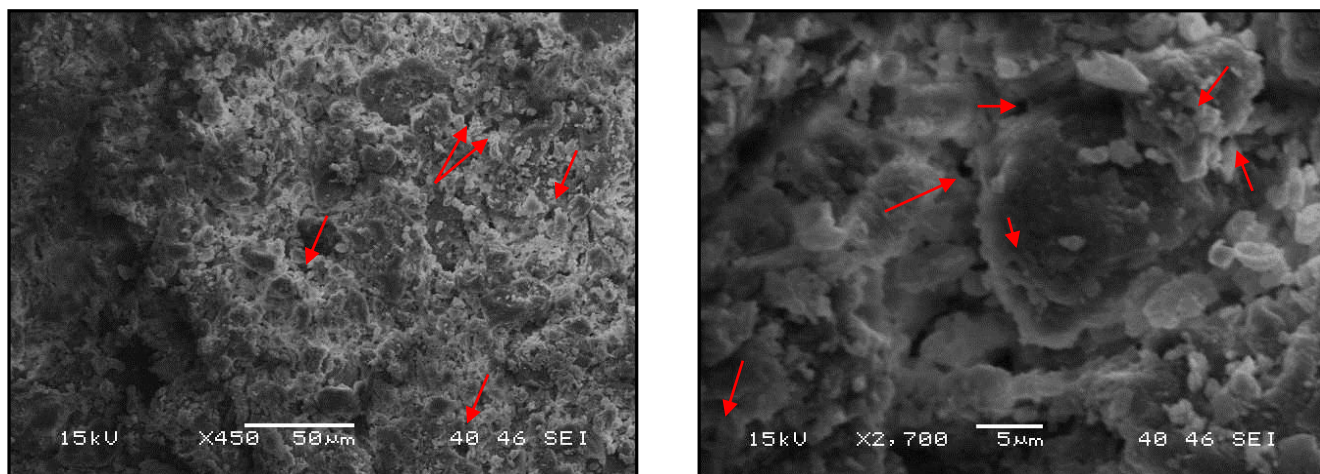


Figure.4.c. Imagerie de la microscopie électronique de la $BA_{No.1}$ à différents agrandissements.

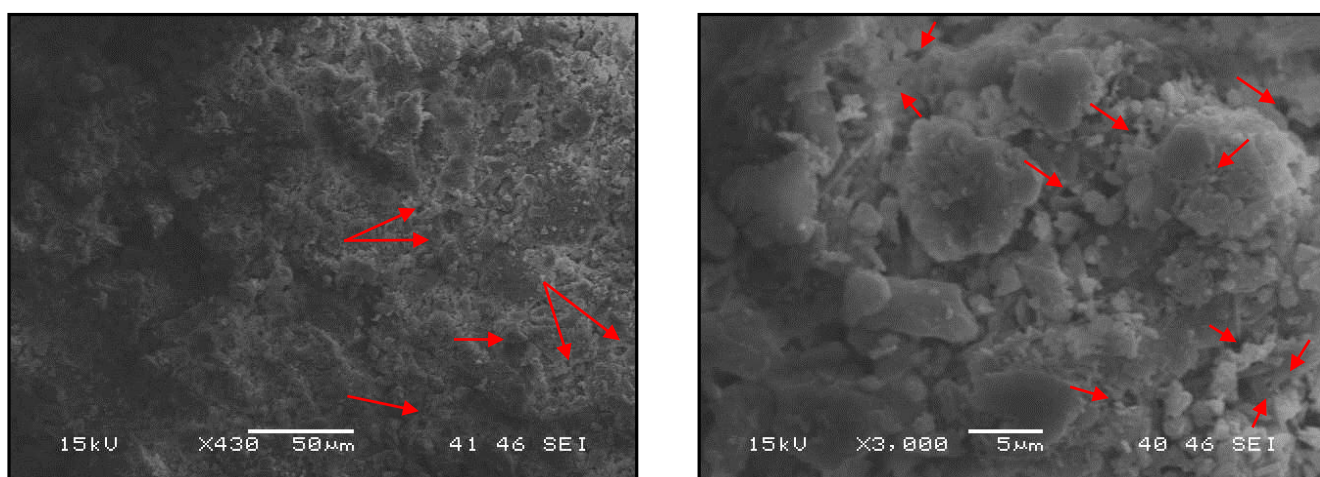


Figure.4.d. Imagerie de la microscopie électronique de la $BA_{So.1}$ à différents agrandissements.

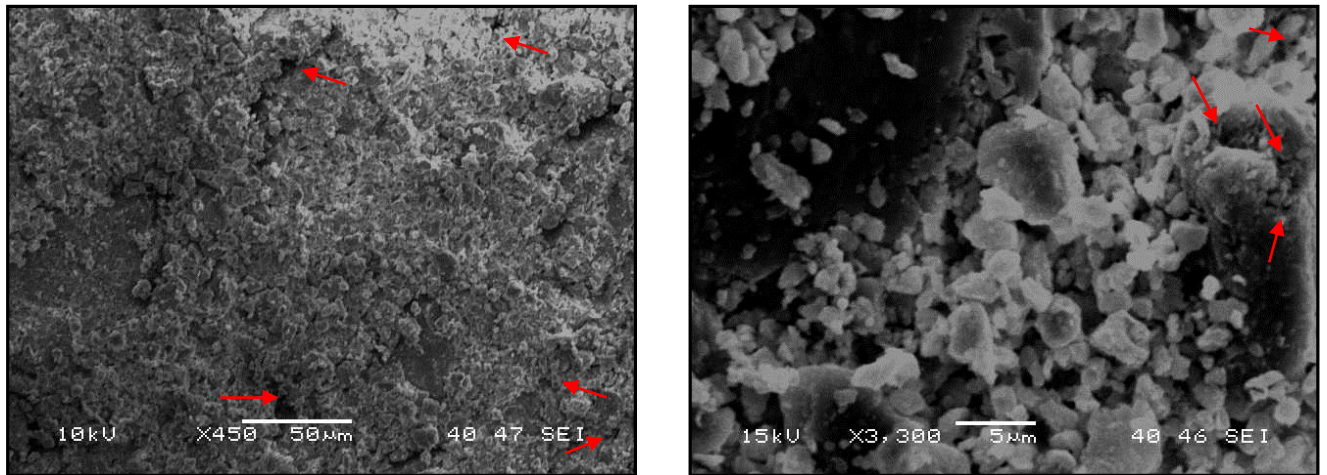


Figure.4.e. Imagerie de la microscopie électronique de la $BA_{P0.1}$ à différents agrandissements.

D'après les images Figure.4.a et b, on peut constater que la boue traitée thermiquement ($BC_{300,120}$) a une structure comparable à celle de l'état brute (BB). Tandis que les échantillons de boues traitées chimiquement ont montrés une certaine différence pouvant être résumée comme suit :

Les deux boues brute et calcinée présentent une structure dense, ne contenant, presque, pas de micropores, l'aspect général montre des grains solides de formes irrégulières et de taille importante.

L'activation chimique rend la structure de la boue moins dense en comparaison à la boue brute, des pores de différentes tailles et formes apparaissent sous forme de cavités. Des ressemblances peuvent être observées pour les trois types d'échantillons activés chimiquement ($BA_{N0.1}$, $BA_{S0.1}$, $BA_{P0.1}$) où il peut être constaté que la taille des grains est devenue plus fine que celle de la boue à l'état brute (BB) elle est de l'ordre de 5 μm .

III.II.6. Caractérisation par mesure de la surface spécifique BET

La mesure de la surface spécifique par la méthode de la BET a été utilisée pour caractériser uniquement trois échantillons (par défaut de moyen), il s'agit de la boue à l'état brute BB, la boue activée chimiquement par H_2SO_4 ($BA_{S0.1}$) et la boue calcinée $BC_{300,120}$. Les isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K des trois échantillons, donnant la variation de la quantité adsorbée (cm^3/g) en fonction de la pression relative (P/P_0) sont illustrées sur la Figure suivante :

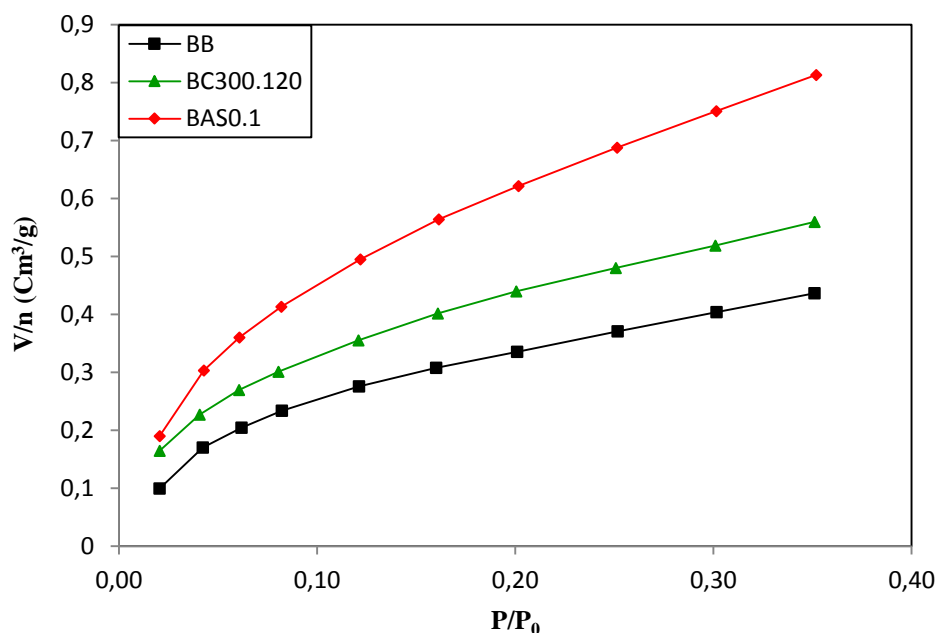


Figure.5. Isotherme d'adsorption de N₂ sur les trois échantillons de boue.

L'allure d'isotherme adsorption- désorption devrait nous informer sur le type d'isotherme et nous fournir des données sur la taille des pores, cependant, comme il est montré sur la Figure.5, le domaine de pression relative mesurés est celui de linéarisation, qui est un domaine de pression restreint ($0,05 \leq P/P_0 \leq 0,3$). Ainsi, on ne peut pas en déduire le type d'isotherme ni la taille de pore.

Nous avons calculé la surface spécifique à partir des équations de la théorie de BET, les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau.4 et les représentations linéaires sont représentées sur la Figure.6 :

Tableau.4. Surface spécifique BET des échantillons de boue.

	BB	BC_{300.120}	BA_{S0.1}
Surface spécifique BET (m²/g)	1.3613	1.7751	2.5851

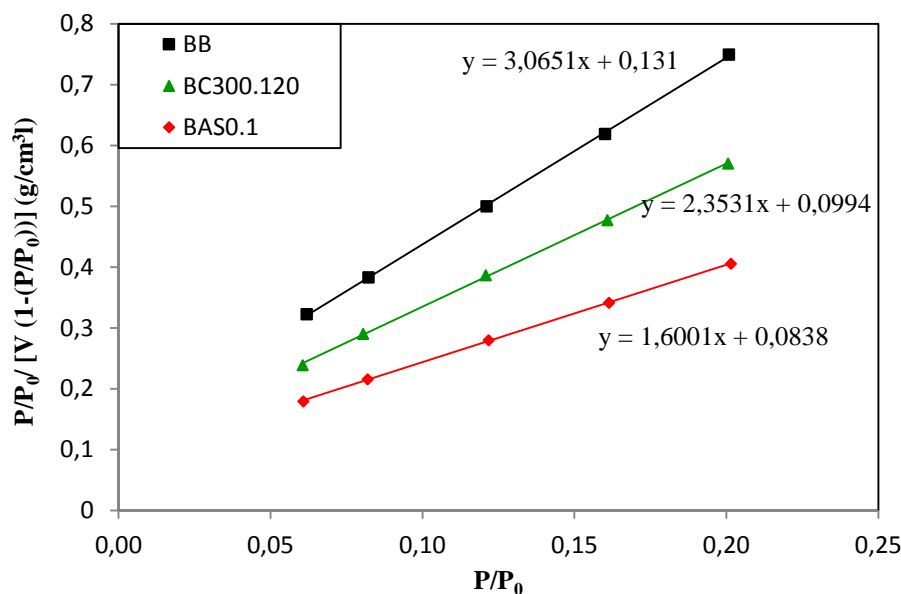


Figure.6. Représentation linéaire de l'isotherme de BET d'adsorption de N₂ sur les échantillons de boue.

D'après les résultats regroupés dans le Tableau.4, on remarque que la surface spécifique obtenue pour la boue traitée s'est améliorée par rapport à la boue brute. Il est clair aussi que le traitement chimique par H₂SO₄ est meilleur que la calcination, d'où l'intérêt du traitement chimique effectué.

7.Caractérisation par diffraction aux rayons X

Pour apprécier l'effet de l'activation chimique et thermique sur la composition de la boue à l'état solide. Des échantillons de boue brute et activée ont été analysés par la diffraction aux rayons X. Les résultats obtenus sont représentés par les diffractogrammes ci-dessous.

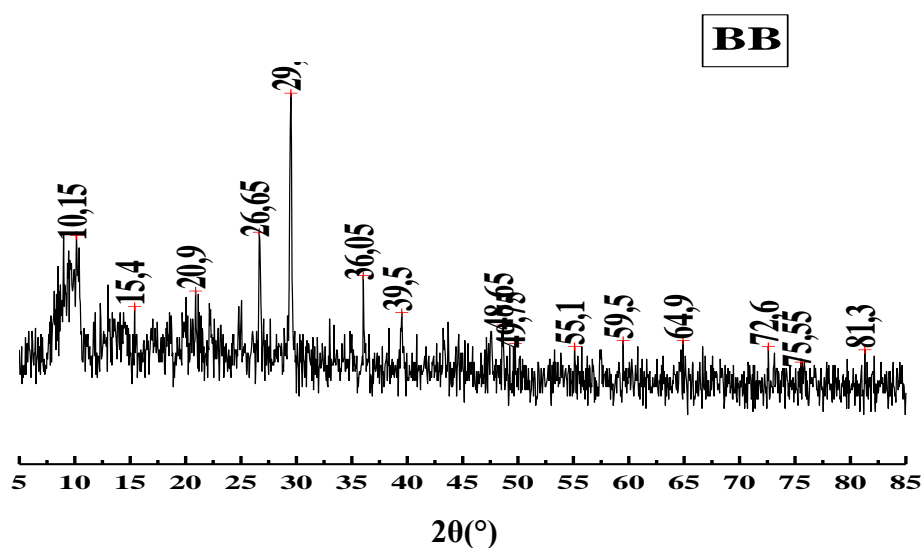
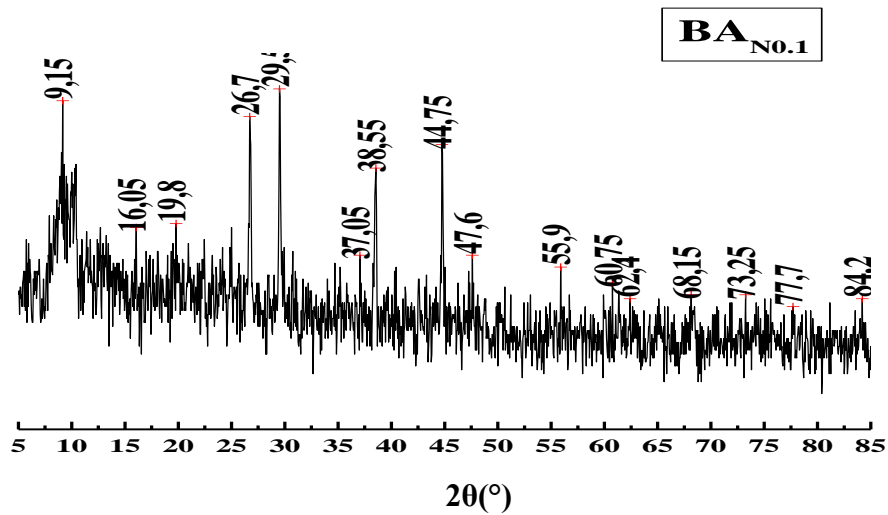
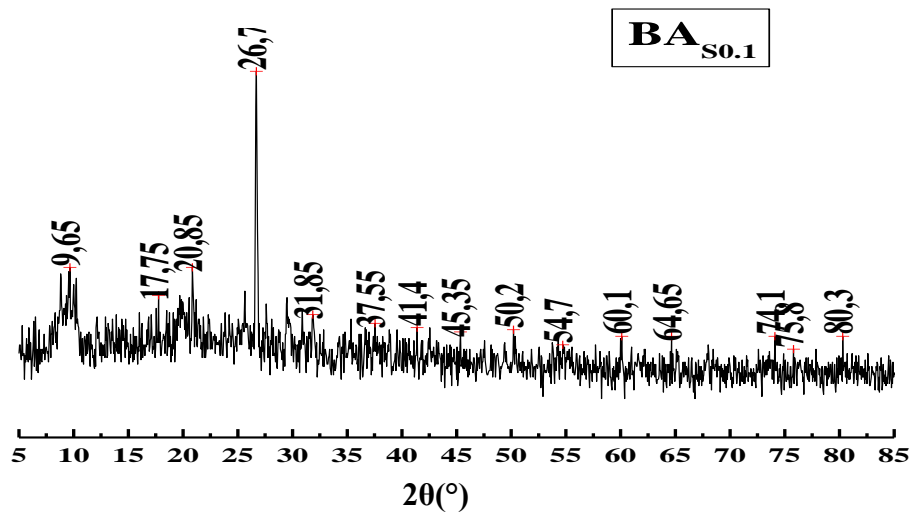
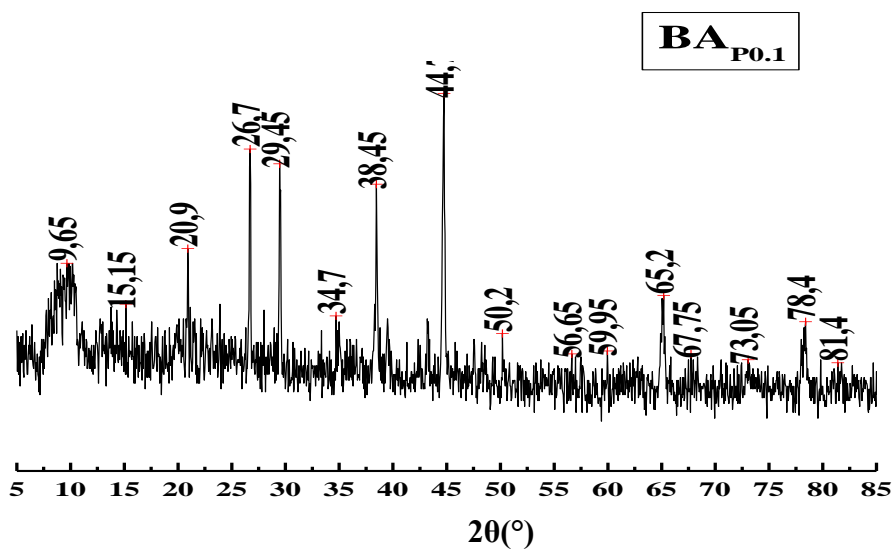


Figure.7.a.Spectre RX de la BB.

Figure.7.b.Spectre RX de la BA_{No.1}.Figure.7.c.Spectre RX de la BA_{S0.1}.Figure.7.d.Spectre RX de la BA_{P0.1}.

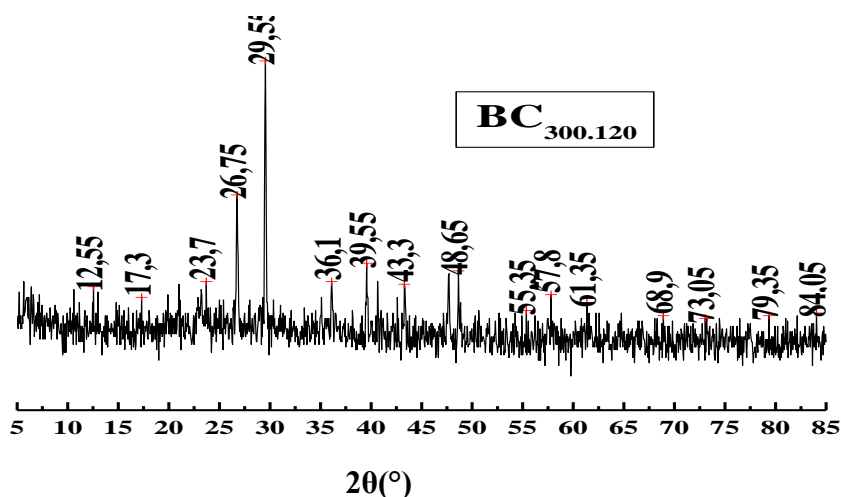


Figure.7.e.Spectre RX de la BC_{300.120}.

Comme représentés par les différents diffractogrammes plusieurs pics ont été identifiés, les valeurs de l'angle de diffraction $2\theta(^{\circ})$ mesurés, correspondent à chaque pic, renseignent sur les phases et les espèces minérales présentes pour chaque échantillon. L'identification de ces derniers est réalisée par comparaison des valeurs de $2\theta(^{\circ})$ mesurés avec ceux publiés dans les fiches ASTM (voir Annexe.2).

Les phases identifiées pour l'ensemble des échantillons de la boue à l'état brut et traitée thermiquement et chimiquement, révèlent la présence des phases suivantes : quartz, Kaolinite, Alumina et la calcite. L'hématite a été identifiée uniquement pour la boue calcinée (BC_{300.120}). Les résultats de l'analyse aux rayons X sont résumés dans les tableaux suivants :

Tableau.5.a. Angles de diffraction des phases de la boue brute (BB).

	Quartz (Silica SiO ₂)					Alumina (Al ₂ O ₃)				Kaolinite Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄				Calcite CaCO ₃	Indéfinie
	BB	20.9	26.65	39.5	72.6	81.3	15.4	29.5	48.65	59.5	36.05	49.75	55.1	64.9	75.55

Tableau.5.b. Angles de diffraction des phases de la BA_{N0.1}.

	Quartz (Silica SiO ₂)		Alumina (Al ₂ O ₃)					Kaolinite Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄					Calcite CaCO ₃	Indéfinie	
	BA _{N0.1}	68.15	77.7	29.5	37.05	44.75	47.6	55.9	26.7	38.55	62.4	16.05	19.8	60.75	73.25

Tableau.5.c. Angles de diffraction des phases de la BA_{S0.1}.

	Quartz (Silica SiO ₂)				Alumina (Al ₂ O ₃)	Kaolinite Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄								Indéfinie
	BA_{S0.1}	20.85	50.2	64.65	75.8	80.3	17.75	26.7	31.85	37.55	41.4	45.35	54.7	60.1

Tableau.5.d. Angles de diffraction des phases de la BA_{P0.1}.

	Quartz (Silica SiO ₂)					Alumina (Al ₂ O ₃)				Kaolinite Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄			Calcite CaCO ₃	Indéfinie	
	BA_{P0.1}	20.9	50.2	59.95	67.75	81.4	29.45	34.7	44.75	73.05	26.7	38.45	65.2	56.65	78.4

Tableau.5.e. Angles de diffraction des phases de la BC_{300.120}.

	Alumina (Al ₂ O ₃)					Kaolinite Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄					Calcite CaCO ₃		Hématite Fe ₂ O ₃	Indéfinie		
	BC_{300.120}	29.55	43.3	48.65	61.35	73.05	12.55	26.75	36.1	39.55	55.35	68.9	84.05	57.8	17.3	23.7

D'après ces résultats on remarque que la boue brute présente des pics relatifs à la présence de Quartz (Silica SiO₂), l'Alumina (Al₂O₃), la Kaolinite (Al₂Si₂O₅ (OH)₄) et une faible quantité de Calcite (CaCO₃) à 2θ(°)= 75.55. Les différents traitements appliqués à la boue ont apporté quelque changement dans la composition de cette dernière, nous avons observé que pour la boue traitée par l'acide nitrique BA_{N0.1} les phases mesurées (Quartz, Alumina, Kaolinite et Calcite) sont les mêmes que ceux de la boue brute avec toujours des traces de calcite vers (2θ(°)= 60.75). Nous avons constaté aussi que la calcite a été disparu après activation chimique de la boue par l'acide sulfurique et par calcination. Une nouvelle phase a été mesurée après traitement de la boue par calcination il s'agit de hématite (Fe₂O₃) mais en état de trace à 2θ(°)= 57.8. Les échantillons qui ont préservé une composition similaire à celle de la boue brute (BB) sont ceux de la boue traitée par l'acide phosphorique (BA_{P0.1}) et par l'acide nitrique. Par ailleurs, l'intensité des pics des échantillons de boue traitée ont augmenté par comparaison à celle de la boue brute.

Bellir et all [2], ont confirmés la présence de la Kaolinite dans la composition de bentonite naturelle, alors que la présence de Quartz et de Calcite a été signalée comme impureté majeure dans la bentonite brute. Aussi, Baccour et all [3] ont détecté la présence de l'Alumina, Kaolinite et le Quartz dans la composition des échantillons d'argile.

Ces résultats nous permettent d'assimiler la composition de notre boue utilisée dans cette étude à une argile.

8. Conclusion

Ce chapitre avait pour but la caractérisation d'un certain nombre d'échantillons, obtenus après activation chimique et thermique de la boue. Les différentes techniques de caractérisation utilisées, nous ont fourni les résultats suivants :

Le rendement massique diminue avec l'augmentation de la durée de calcination. De plus, la diminution du rendement est plus importante lorsque la température de calcination est plus élevée. Dans le cas de l'activation chimique par les acides, l'augmentation de la concentration de ces derniers réduit le rendement. Il est possible que l'augmentation de l'acidité a pour effet l'érosion de la surface interne des échantillons de boue résultant en une perte de masse.

La calcination de la boue tend à produire des charbons de nature basique, ceci est traduit par l'augmentation du pH_{PZC} avec l'augmentation de la durée et la température de calcination. La cinétique de perte d'acidité augmente avec la température entre 300 et 500°C mais à 600°C elle s'atténue. Dans le cas de l'activation chimique, lorsque la concentration de l'acide augmente le pH_{PZC} diminue, pour les trois types d'acide utilisés. Ceci est attendu car le traitement de la boue par les acides a fait changer la nature de la surface de cette dernière, il est possible que des groupements fonctionnels acides ont été favorisés (une analyse par IR aurait donné des précisions sur la nature des groupements fonctionnels à la surface).

Le calcul des fonctions de surface montre que la majorité des groupements fonctionnels mesurés sont de nature basique. L'activation chimique de la boue par les acides a enrichie la surface de cette dernière par des groupements fonctionnels acides, alors que les groupements fonctionnels basiques ont diminué lorsque la concentration d'acide d'activation a augmenté. La valeur la plus élevée des groupements fonctionnels acides a été observé pour la boue traitée par l'acide sulfurique $BA_{S0.1}$, et ils sont composé principalement de groupements hydroxyle et phénol et une partie des acides carboxylique fort. L'activation par calcination n'a pas beaucoup d'effet sur la charge de surface du sorbant, les groupements fonctionnels ont resté presque inchangés.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des échantillons de boue étudiée à montrer deux zones de perte de masse, ou celle de la deuxième zone est plus importante que la première. La perte de masse de la première zone est due à la déshydratation des matériaux par élimination de l'eau physiosorbée à la surface et à l'intérieure des mésopores et micropores des échantillons. Sans pour autant prendre en considération l'eau rentrant dans la constitution des échantillons.

La perte de masse est plus importante dans le cas de la boue à l'état brute (BB) que pour les autres échantillons de boue traitée et elle diminue après traitement par les acides. La perte de masse pour la boue calcinée ($BC_{300,120}$) est négligeable au début de la calcination, car la majorité d'eau hygroscopique a été éliminée lors de la calcination. La deuxième zone de perte de masse, située entre 200 et 450°C, peut être attribuée à l'élimination de l'eau de constitution (formation), ce qui implique la décomposition du groupement hydroxyles présent à la surface des échantillons, cela est en accord avec les résultats trouvés par le titrage de Bohem ou la majorité des groupements fonctionnels de surface trouvés sont de types hydroxyle et phénol (G III).

Les observations par microscopie à balayage électronique (MEB) des échantillons de boue, ont montré que la boue traitée thermiquement ($BC_{300,120}$) a une structure comparable à celle de l'état brute (BB). Ces deux boues (BB et $BC_{300,120}$) présentent une structure dense, ne contenant, presque, pas de micropores, l'aspect général montre des grains solides de formes irrégulières et de taille importante. L'activation chimique rend la structure de la boue moins dense en comparaison à la boue brute, des pores de différentes tailles et formes apparaissent sous forme de cavités. Des ressemblances ont été observées pour les trois types d'échantillons activés chimiquement ($BA_{N0.1}$, $BA_{S0.1}$, $BA_{P0.1}$) où il peut être constaté que la taille des grains est devenue plus fine que celle de la boue à l'état brute (BB). Les opérations de lavage de la boue effectuées après traitement chimique, ont probablement pour effet la lixiviation de la matière résiduelle qui pourrait obstruer les pores, par conséquent le développement de la structure poreuse.

La diffraction aux rayons X des échantillons de boue révèle que la composition de la boue brute est similaire à celle de la boue activée par HNO_3 et H_3PO_4 , cela est traduit par la présence des mêmes pics caractéristiques des phases suivantes : Quartz, Alumina, Kaolinite et la Calcite en état de trace. Après traitement de la boue par calcination, la calcite a disparu et une autre phase a été détectée, il s'agit de l'hématite en état de trace à $2\theta(^{\circ}) = 57.8$. La calcite aussi a disparu après traitement de la boue par H_2SO_4 . Par ailleurs, l'intensité des pics des échantillons de boue traitée ont augmenté par comparaison à celle de la boue brute. Ces résultats nous permettent d'assimiler la composition de notre boue utilisée dans cette étude à une argile, du fait que les phases détectées sont aussi caractéristiques de l'argile.

La mesure de la surface BET des trois échantillons de boue suivant : BB, $BA_{S0.1}$, $BC_{300,120}$, montre une nette amélioration de la surface spécifique de la boue activée chimiquement par H_2SO_4 que celle à l'état brut et calcinée, d'où l'intérêt de l'activation chimique effectuée.

Toutes ces constatations et ces observations nous conduisent à conclure que le traitement chimique de la boue par les acides est meilleur que le traitement thermique. Le type d'acide

utilisé pour l'activation chimique, avait une relation directe avec l'amélioration de la structure interne ainsi que la composition chimique de la boue.

9. Références

- [1] Reffas Abdelbaki. Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de doctorat en génie des procédés, Constantine, Algérie, 2010.
- [2] Bellir Karima. 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 en génie des procédés, Constantine, Algérie, 2013.
- [3] H. Baccour Zghal , M. Medhioub, T. Mhiri. Caractérisation Physicochimique Et Mécanique De Matériaux Céramiques Obtenus A Partir Des Argiles Tunisiennes. Verres, Céramiques & Composites, Vol.1, N°2, 25-33. 2011.

Chapitre IV

Partie I : Techniques de préparation et activation des précurseurs de sorption

L'utilisation des pommes de cèdre, comme produit d'origine naturelle, ou les boues d'épuration, comme sous-produits, dans la préparation de sorbants, était l'objectif de cette étude. Ils étaient activés chimiquement ou thermiquement, en utilisant respectivement les acides ou les bases pour la première méthode et la calcination pour la deuxième. Ainsi, ces deux types d'activation ont été étudiés en faisant varier différents paramètres, tels que, l'effet de la concentration de l'agent activant, le taux d'imprégnation, la température d'imprégnation pour l'activation chimique et la température et la durée de calcination dans le cas de l'activation thermique. En effet, dans cette partie l'intérêt est porté sur l'évaluation du pouvoir sorbant (de rétention) en fonction des différents traitements utilisés.

1. Sorption de la Rhodamine B par les précurseurs

La sorption de la Rhodamine B a été testée sur les deux précurseurs, la boue brute (BB) et les pommes de cèdre (PC), à leur état brut. Les résultats sont représentés sur les Figures ci-dessous.

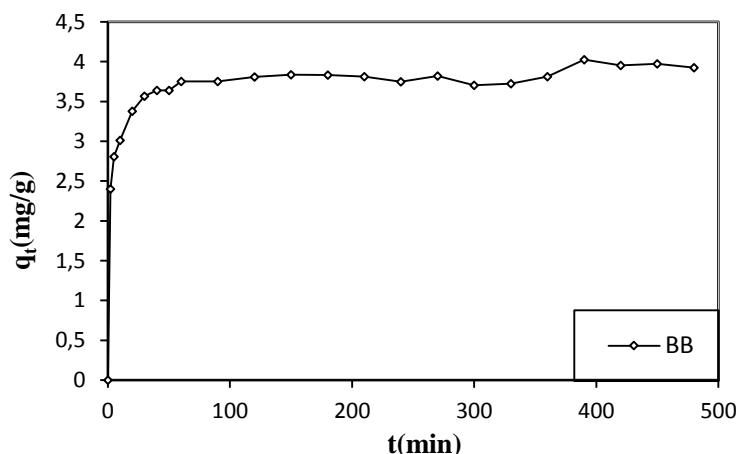


Figure.1. Cinétique de sorption de la RhB par la BB ($m = 4$ g, $V = 400$ mL, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $w = 300$ tr/min, $\text{pH}_0 = \text{pH naturel}$).

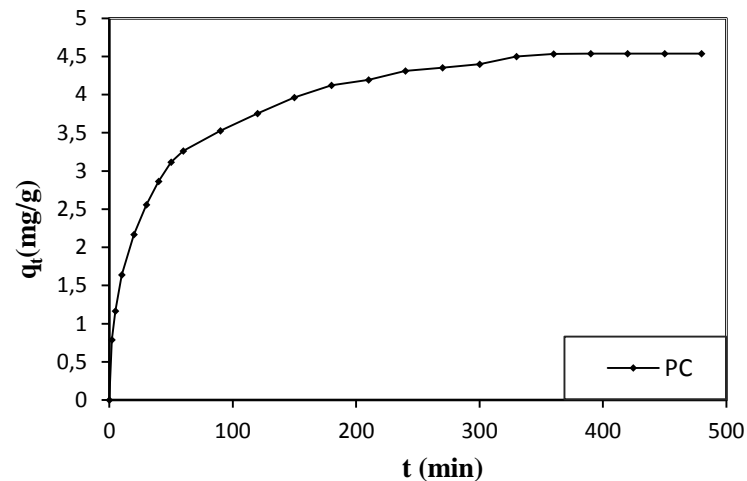


Figure.2. Cinétique de sorption de la RhB par les PC ($m = 2$ g, $V = 200$ mL, $T = 25^{\circ}\text{C}$, $w = 300\text{tr/min}$, $\text{pH}_0 = \text{pH naturel}$).

D'après les deux Figures ci-dessus il peut être remarqué que la boue brute (BB) et les pommes de cèdre (PC) sont relativement de bons sorbants de la RhB. Environ 70% du colorant a été éliminé au cours des 50 premières minutes pour la BB et des 90 premières minutes pour les PC. Par comparaison entre les deux sorbants choisis, la boue brute semble être plus rentable que les pommes de cèdre, du fait que le pourcentage d'enlèvement du colorant est plus élevé pour le même temps de sorption.

Afin d'améliorer au mieux la capacité de sorption des deux sorbants (BB et PC) d'une part et minimiser le temps d'équilibre d'autre part, il a été proposé d'essayer les processus d'activation chimique et de calcination.

Dans ce qui suit les deux types de traitements sont testés et optimisés, les sorbants produits ont été utilisés dans l'élimination du colorant cationique la Rhodamine B.

2.Effet de la durée et de la température de calcination

Des essais de sorption ont été réalisés sur les sorbants traités à différentes température (200, 300, 400, 500 et 600°C) et durée de calcination (30, 60 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 et 330 min), en vue de déterminer la capacité de sorption à l'équilibre.

2.1. Pomme de cèdre

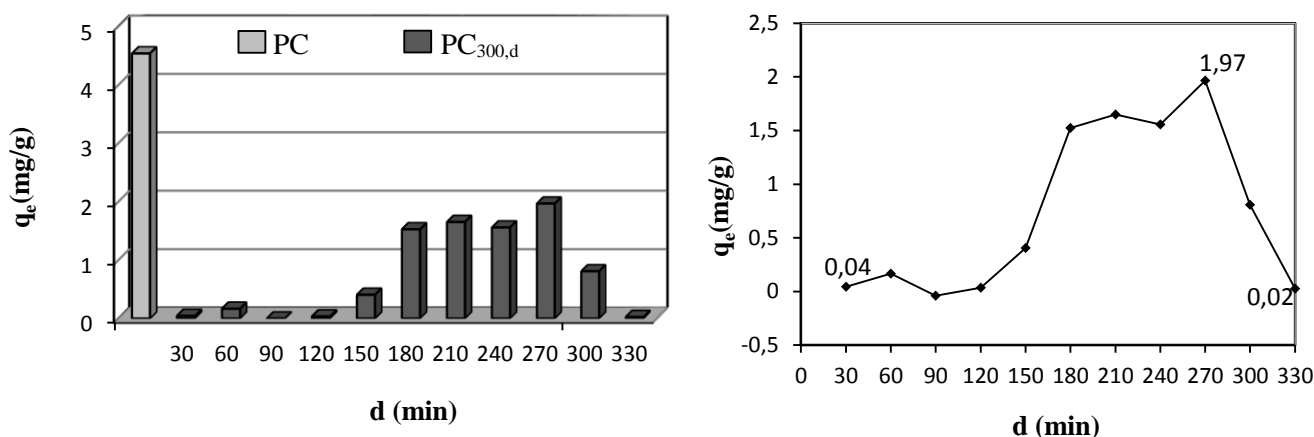


Figure.3. Quantité de la RhB sorbée à l'équilibre pour différentes durées de calcinations des PC à 300°C.

La Figure.3 montre qu'à la température de calcination de 300°C, la capacité de sorption à l'équilibre s'améliore, en général, avec la durée de calcination jusqu'à 270 min, à l'exception, toutefois, de 90, 120 et 240 min où des réductions (fluctuations) toutes relatives peuvent être constatées. Au-delà de 270 min, une perte importante de la capacité de sorption peut être soulignée.

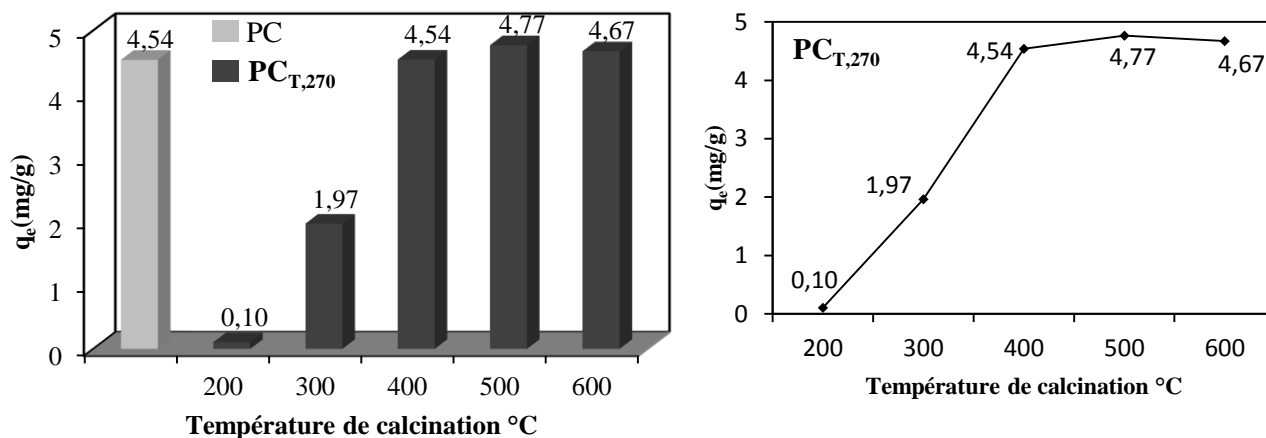


Figure.4. Capacité de sorption des PC_{T,270} à l'équilibre pour différentes températures de calcination.

La Figure.4 montre que la capacité de sorption à l'équilibre à 270 min augmente quand la température de calcination augmente. Entre 300°C et 400°C cette dernière a été multipliée par un facteur de 2.3, plus que doublée. Au-delà de 400°C elle est presque constante.

2.2. Boue d'épuration

Les mêmes essais de sorption ont été réalisés pour les boues d'épuration et les résultats obtenus concernant la variation de la capacité de sorption à l'équilibre pour différentes durée et température de calcination sont représentés ci-dessous :

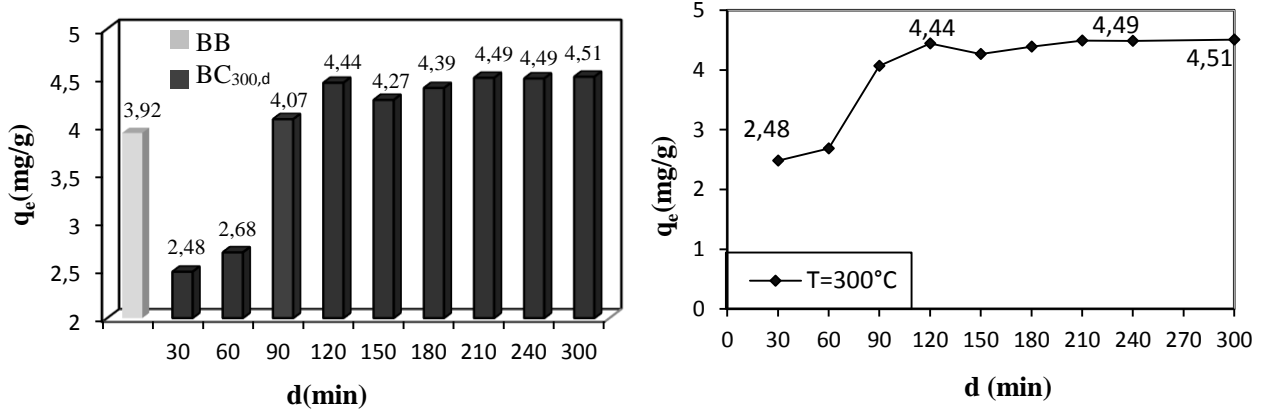


Figure.5. Evolution de la capacité de sorption à l'équilibre de BC_{300,d} en fonction de la durée de calcination.

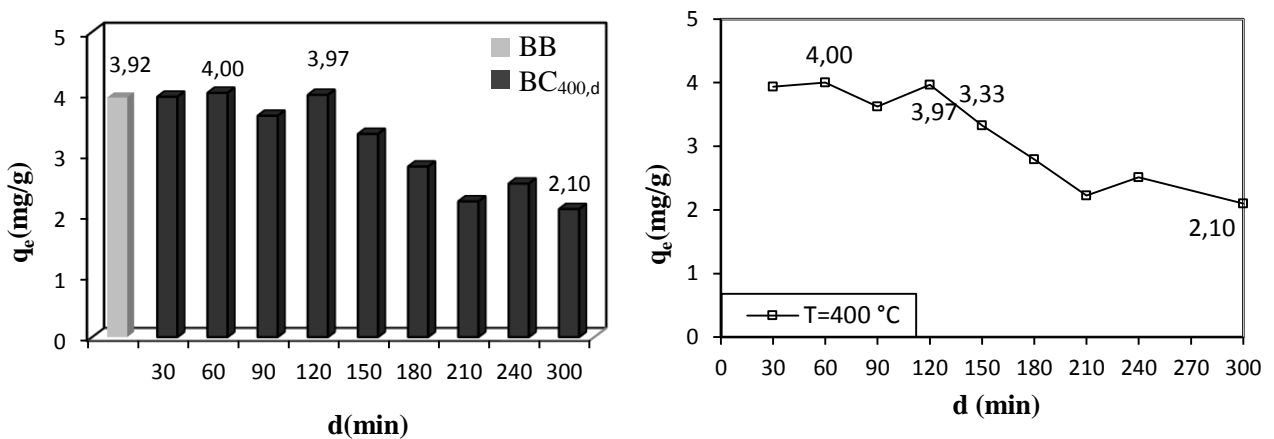


Figure.6. Evolution de la capacité de sorption à l'équilibre de BC_{400,d} en fonction de la durée de calcination.

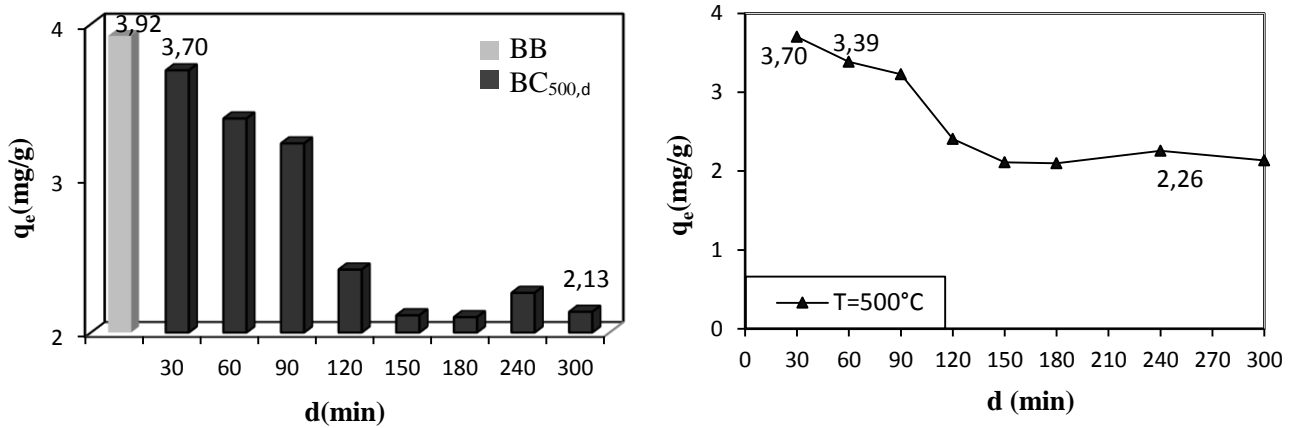


Figure.7. Evolution de la capacité de sorption à l'équilibre de BC_{500,d} en fonction de la durée de calcination.

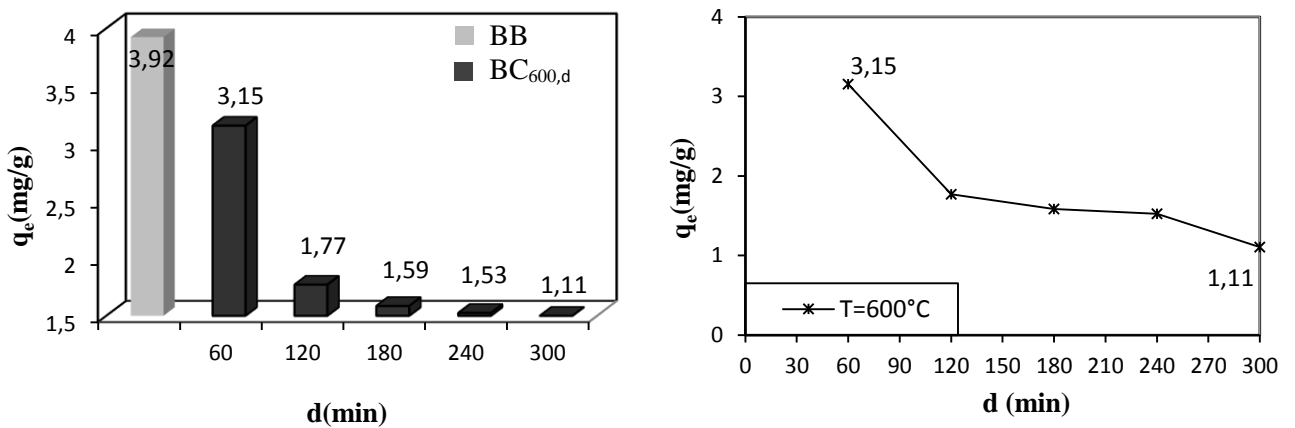


Figure.8. Evolution de la capacité de sorption à l'équilibre de BC_{600,d} en fonction de la durée de calcination.

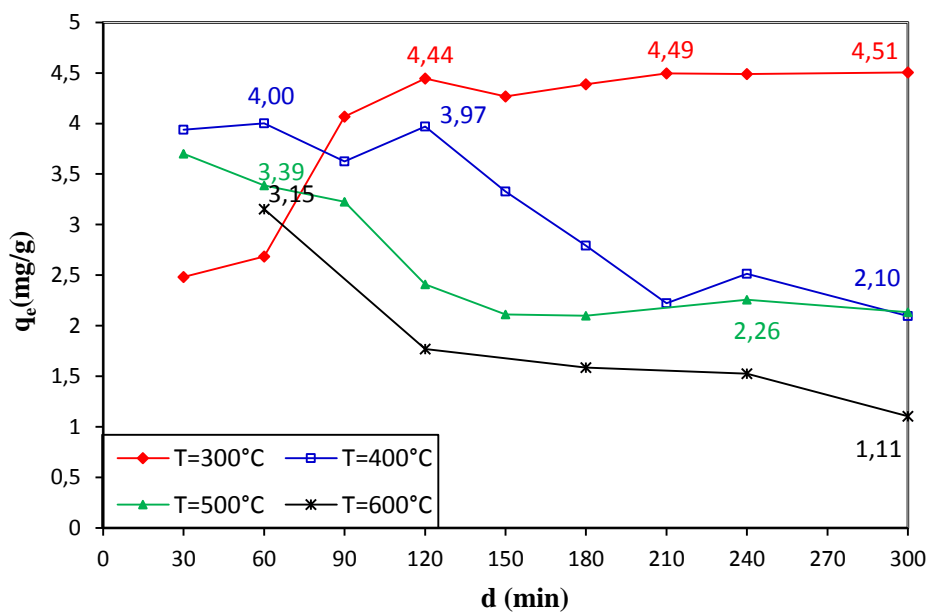


Figure.9. Capacité de sorption à l'équilibre de BC_{T,d}.

D'après les Figures.5, 6, 7, 8 et 9, il peut être constaté qu'une amélioration de la capacité de sorption à l'équilibre de la boue calcinée en résulte avec l'accroissement de la durée de calcination, à la température de calcination de 300°C. Contrairement aux autres températures testées de 400, 500 et 600°C où une importante diminution est constatée.

Les constatations suivantes peuvent être déduites :

- La température et la durée de calcination pour lesquelles, le maximum de sorption est obtenu sont respectivement de 300°C et 300 min d'après la Figure.5. Cependant nous considérons que le maximum est atteint à 120 min pour le gain d'énergie.
- A 400°C, il peut être observé qu'à 60 min de calcination, la capacité de sorption obtenue est légèrement supérieure à celle de l'état brute (sans calcination) ($4 > 3.92$ mg/g). Avec une évolution descendante pour atteindre à 300 min une capacité de sorption de 2.10 mg/g.
- Pour les deux températures de calcination de 500 et 600°C, le pourcentage d'élimination du colorant est inférieur à celui de la BB et ce quel que soit la durée de calcination considérée. Cette perte considérable de la capacité de sorption est probablement due à une possible déstructuration, à ces températures, de la surface active de la boue, une diminution de la surface spécifique et des pores éventuellement. Par conséquent la calcination à ces deux températures ne semble pas être efficace.
- En comparant les résultats obtenus pour les deux températures de calcinations de 400 et de 300°C, il est clair que ceux correspondants à 300°C sont meilleurs en termes de rendement d'élimination et de consommation d'énergie, puisque pour la même durée de calcination, le rendement d'élimination du colorant à 300°C est supérieur à celui à 400°C, à l'exception de 30 et 60 min de durée de calcination où l'inverse peut être constaté.
- Les valeurs de la capacité de sorption obtenues à la température de calcination de 400°C pour les durées de calcination de 30 et 60 min sont comparables à celles obtenues pour la boue à l'état brute.

En conclusion, il peut être avancé, à partir de l'étude de l'activation des boues, que la température de calcination détermine la nature du processus d'activation en termes d'amélioration ou de détérioration. En effet, à 300°C l'activation a résulté en une amélioration de la capacité de sorption tandis qu'à 400, 500 et 600°C c'est une détérioration. En outre, la durée de calcination accentue la nature du processus d'amélioration ou de détérioration. En effet, à 300°C, l'augmentation de la durée de calcination améliore la capacité de sorption,

contrairement aux autres températures de 400, 500 et 600°C où la détérioration s'accroît quand la durée de calcination augmente.

On retient que les conditions optimales de calcination de la boue sont celles de 300°C et 120 min pour respectivement la température et la durée de calcination.

En comparant les deux sorbants traités par calcination, des niveaux de capacité de sorption similaires peuvent être atteints. La capacité de sorption des PC_{500,270} (4.77 mg/g) est comparable avec celle de la BC_{300,120} (4.44 mg/g). Cependant, l'inconvénient majeur réside justement dans les valeurs de la température et de durée de calcination où pour la boue ils sont respectivement de 300°C et 120 min tandis que pour les pommes de cèdre ils sont de 500°C et de 270 min, signifiant qu'en termes d'énergie les pommes de cèdre nécessiteraient beaucoup plus. Par conséquent, les boues calcinées seraient un meilleur sorbant de la Rhodamine B que les pommes de cèdre.

3.Activation chimique

3.1.Effet de l'activation chimique par les bases et les acides

Les résultats de l'activation chimique par les acides et les bases pour les deux sorbants choisis sont représentés par les Figures suivantes.

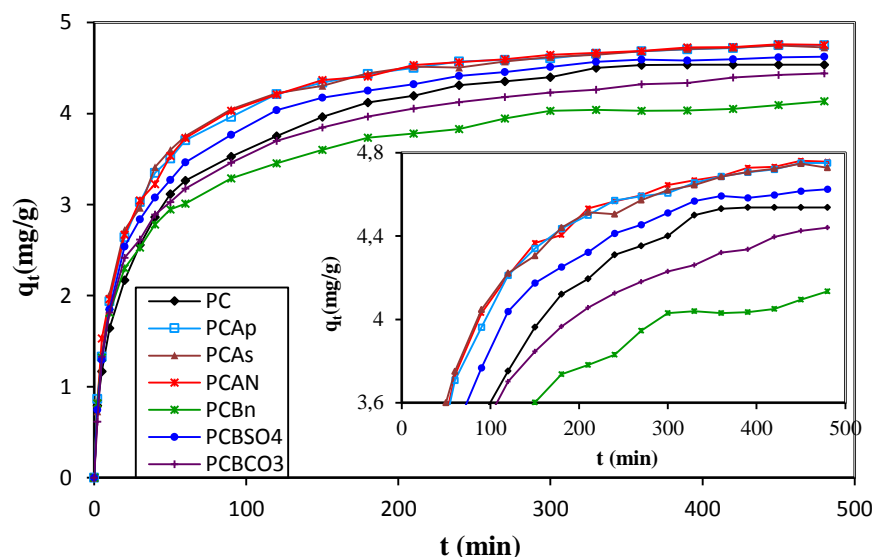


Figure.10. Comparaison entre l'activation chimique de PC par les acides et les bases sur la sorption de la RhB. ($C_0 = 50$ mg/L; masse du sorbant = 2 g/(200 mL); vitesse d'agitation = 300 tr/min, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = \text{pH naturel}$).

D'après la Figure.10 en remarque que :

- L'activation chimique des PC est bénéfique quel que soit le type d'activation, en raison de l'amélioration de la capacité de sorption qui en résulte, à l'exception de l'activation par le NaOH et le Na₂CO₃ où il est observé une diminution de la capacité de sorption par rapport à celle des PC qui est de 4.53 mg/g tandis que celles des PCB_N et PCB_{CO₃} elles sont respectivement de 4.44 et 4.13 mg/g. Ceci est peut-être dû au fait que les cations de Na⁺ libérés en solution, ont probablement occupé des sites libres de sorption lors du traitement, ce qui a réduit la capacité de sorption.
- L'activation par le NaOH est meilleure que celle par le Na₂CO₃, ceci peut être expliqué par la différence dans le nombre de cations (concentration) Na⁺ libérés dans l'eau. Par conséquent, il y a plus de sites occupés par Na⁺ en présence de Na₂CO₃, ce qui fait que la quantité de RhB sorbée serait moindre.
- D'autre part l'activation par Na₂SO₄ est légèrement meilleur que celle des PC (4.62 mg/g > 4.53 mg/g), toutefois cette augmentation reste insignifiante par rapport aux pommes de cèdre activées par les acides. Cette augmentation est peut-être due à ce que lors de l'activation, des ions SO₄⁻² se sont fixés à la surface des PC, ces ions peuvent participer en plus à l'élimination du sorbat.
- Parmi les agents chimiques utilisés pour activés les pommes de cèdre, le traitement par les acides semble plus efficace, le pourcentage d'élimination suit l'ordre suivant : PCA < PCB < PC.
- PCA_N donne le meilleur rendement par rapport aux PCA_S et PCA_P (4.97 > 4.70 > 4.61 mg/g respectivement). Donc on peut dire que l'activation par le HNO₃ a fait apparaître des fonctions de surface qui ont plus d'affinité à la RhB.
- Le temps d'équilibre c'est réduit de 330 min pour PC à 240 min pour PCA_P, 210 min pour PCA_S et 150 pour PCA_N.

Sur la base de toutes ces observations énoncées ci-dessus, le traitement des PC par les acides est plus efficace, particulièrement par le HNO₃, qui offre une augmentation de la capacité de sorption et une diminution du temps d'équilibre.

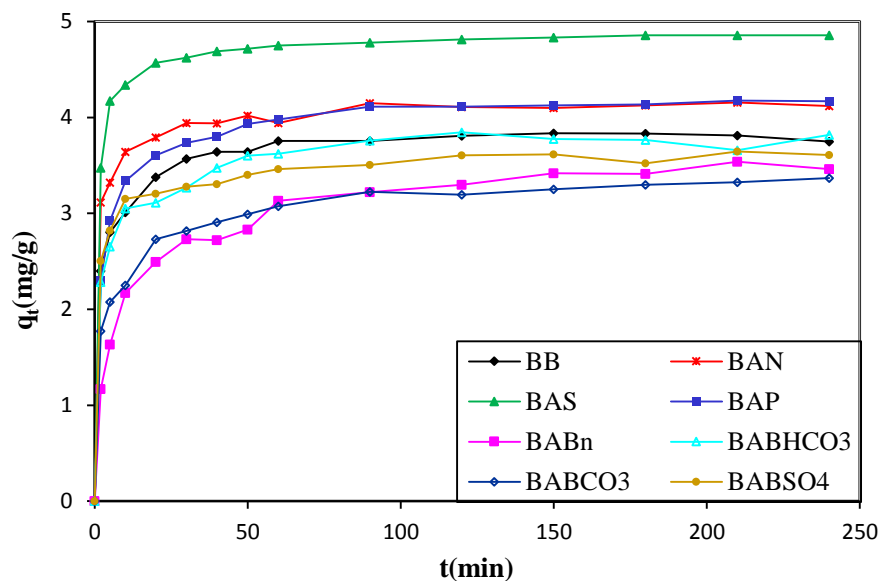


Figure.11. Effet de l'activation chimique de la boue sur la sorption de la RhB.

Selon la Figure.11 on remarque :

L'activation chimique de la boue par les différents agents activant utilisés révèle que :

- ✓ L'activation par les acides est bénéfique car la capacité de sorption est supérieure à celle de la boue à l'état brute,
- ✓ L'activation par les bases n'a pas d'effet quel que soit le type de base utilisée,
- ✓ En comparant les trois acides utilisés l'acide sulfurique serait le meilleur agent activant donnant la plus grande capacité de sorption ; suivi, en outre, de l'acide phosphorique H_3PO_4 et enfin l'acide nitrique HNO_3 .

L'activation chimique a pour but de générer des sites actifs sur la surface du sorbant, en introduisant des fonctions de surface à caractère basique ou à caractère acide en fonction de l'agent activant. En outre, comme la RhB est cationique, c'est-à-dire chargée positivement, il est, par conséquent, attendu à ce que le traitement favorisant l'augmentation des fonctions de surface acides de l'adsorbant serait favorable à la sorption de la RhB. Cependant, si on se réfère à la partie précédente et plus particulièrement au Tableau.2 la charge de surface de la boue brute est fortement positive et après le traitement à l'acide la charge de surface nette est devenue moins positive ce qui améliore l'attraction entre le colorant et la boue traitée à l'acide.

De plus la structure poreuse du matériau de sorption a certainement un effet avéré qu'il n'était pas possible de caractériser en raison du manque de moyens et de possibilités de le réaliser ailleurs.

Pour expliquer de mieux en mieux l'effet de l'activation par les acides, on a optimisé l'effet de la concentration de chaque acide utilisé.

3.2.Effet de concentration des acides sur le traitement des sorbants

La concentration des acides a été variée dans la gamme de [0.1-2.5] mole/L pour les pommes de cèdre et entre [0.01-2] mole/L pour la boue. Les acides considérés sont HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 . Les conditions d'imprégnation et expérimentales sont maintenues les mêmes que précédemment. Les résultats obtenus sont représentés sur les graphiques suivants :

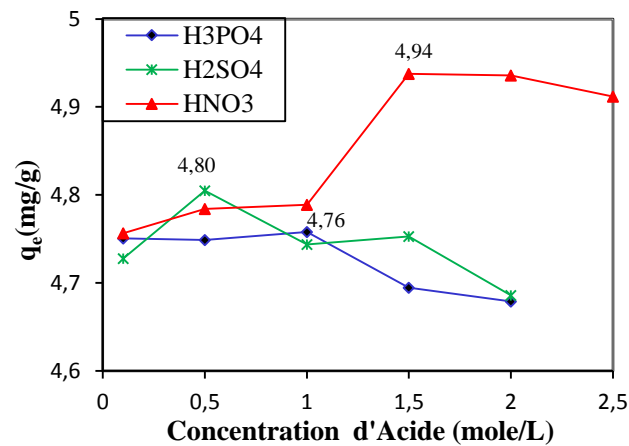


Figure.12. Evolution de la capacité de sorption de PCA en fonction de concentration des acides.

Tableau.1 : Comparaison entre le temps d'équilibre pour les différentes activations de PC.

Concentration (mole/L) \ Temps (min)	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
HNO ₃	150	120	120	90	60	50
H ₂ SO ₄	210	150	120	120	120	/
H ₃ PO ₄	120	120	90	150	120	/

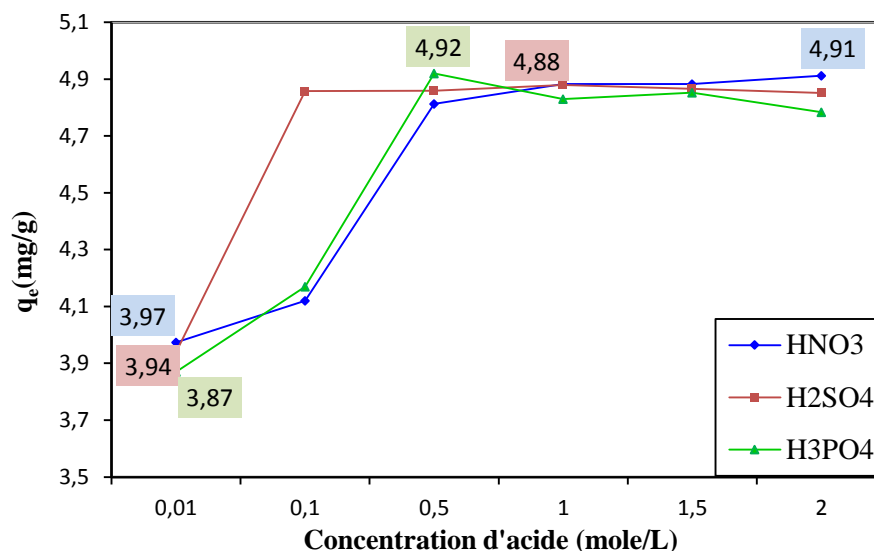


Figure.13. Effet de la variation de la concentration d'acides sur la capacité de sorption de la boue.

Tableau.2 : Comparaison entre le temps d'équilibre pour les différentes activations de la boue.

Concentration (mole/L) \ Temps (min)	Concentration (mole/L)					
	0.01	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
HNO ₃	50	90	20	60	40	90
H ₂ SO ₄	50	30	20	30	20	90
H ₃ PO ₄	90	90	30	40	40	50

D'après les résultats ci-dessus on peut déduire ce qui suit :

a- Le cas des pommes de cèdre

- L'acide sulfurique H₂SO₄, donne la meilleure capacité de sorption à 0,5 mole/L (4.80 mg/g) puis diminue légèrement pour atteindre 4.69 mg/g à 2 mole/L.
- L'acide phosphorique H₃PO₄, donne la meilleure capacité de sorption à 1 mole/L (4.76 mg/g), puis diminue pour atteindre une valeur de 4.68 mg/g à 2 mole/L.
- L'acide nitrique HNO₃, donne la plus grande capacité de sorption à 2 mole/L (4.94 mg/g), ensuite elle diminue légèrement (4.91 mg/g) à 2.5 mole/L.
- En termes de temps d'équilibre la différence est remarquable, une diminution de 150 à 50 min est observée lorsque la concentration varie de 0.1 à 2.5 mole/L pour PCA_N, bien qu'il soit estimé à 330 min pour PC.
- Les temps d'équilibre obtenus par PCA_S et PCA_P sont inférieurs par rapport à ceux obtenue par PC, mais supérieur à celui obtenue par PCA_N.

L'activation des PC par HNO_3 donne les meilleurs résultats de sorption de RhB. La capacité maximale d'élimination est obtenue pour une concentration de 2 mole/L de HNO_3 .

Remarque : Il est important de mentionner que lors de l'activation des PC par HNO_3 , une couleur marron est dégagée, cette couleur devient de plus en plus foncée lorsque la concentration de l'acide augmente. Cela révèle que certainement de nouveaux sites de sorption sont devenus libres ou accessibles.

b- Le cas de la boue

L'activation chimique de la boue par les trois acides à une concentration faible de 0.01 mole/L donne une légère fluctuation de la valeur de la capacité (3.87 mg/g pour H_3PO_4 , 3.94 mg/g pour H_2SO_4 , 3.97 mg/g pour HNO_4). Plus la concentration augmente plus l'écart dans les valeurs de capacité de sorption se prononce. Où on remarque le meilleur rendement pour l'acide sulfurique (4.86 mg/g) suivi de l'acide phosphorique (4.17 mg/g) et l'acide nitrique (4.12 mg/g), à 0,1 mol/L. Au-delà de cette valeur le rendement est presque identique pour les différents acides (4.88 mg/g pour HNO_3 et H_2SO_4 et 4.83 mg/g pour H_3PO_4 à la concentration de 1 mole/L).

Ainsi, nous considérons que l'acide sulfurique à la concentration de 0.1 mole/L donne la meilleure activation de la boue par rapport aux deux autres acides.

L'activation chimique a une relation directe avec les fonctions de surfaces présentes sur la surface du sorbant. La quantité et la concentration de ces dernières reposent sur le mode et la manière d'activation. Une bonne imprégnation chimique du support peut favoriser l'activation et l'enrichissement de la surface en groupements de surface. De même la température d'imprégnation pourrait avoir un effet synergique. Ces deux effets ont été étudiés d'une manière approfondie et les résultats obtenus sont discutés dans les paragraphes suivants.

3.3.Effet du taux d'imprégnation

Le taux d'imprégnation IR (Impregnation Ratio) est défini comme étant le rapport entre le volume de la solution d'imprégnation sur la masse du solide (sorbant).

Taux d'imprégnation (IR) = (volume de l'agent activant) : (masse du sorbant)

$$\mathbf{IR = v/m} \quad (2).$$

Ainsi, la masse des deux sorbant a été maintenue constante tout en faisant varier le volume pour avoir des taux d'imprégnation comme suit :

PC : 20:1/ 60:1/ 80:1/ 120:1/ 160:1 et 240:1.

BB : 6.25 :1 / 12.5 :1 / 25 :1/ 50 :1 et 75 :1.

L'agent activant considéré est celui qui a donné le maximum de rendement pour les deux sorbants. Cependant, HNO_3 à 2 mole/L a été utilisé pour les PC, et H_2SO_4 à 0.1 mole/L est celui utilisé pour la BB. La variation de la quantité sorbée du colorant en fonction du taux d'imprégnation est représentée par les Figures suivantes.

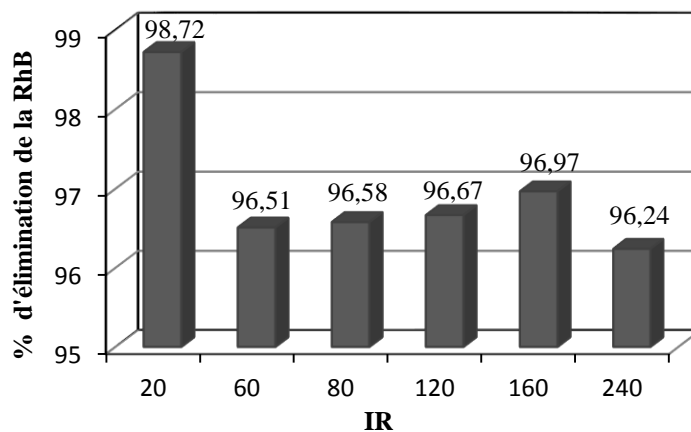


Figure.14. Pourcentage d'élimination de la RhB par PCAN_2 à différent taux d'imprégnation.

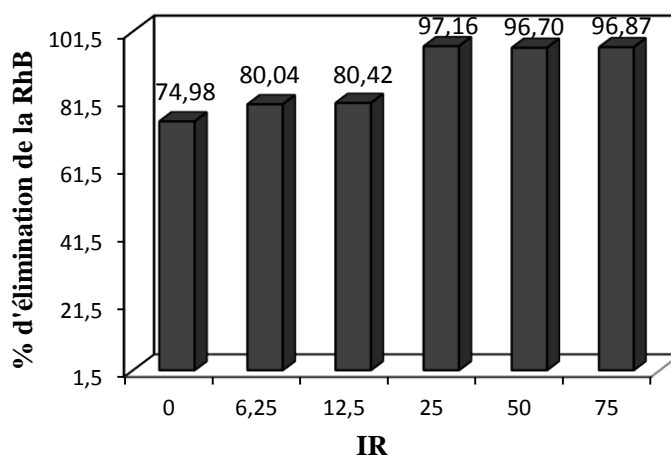


Figure.15. Pourcentage d'élimination de la RhB par $\text{BAS}_{0.1}$ à différent taux d'imprégnation.

Les Figures.14 et 15 montrent que pour les pommes de cèdre lorsque le taux d'imprégnation augmente de 20 à 60, le pourcentage d'élimination diminue de 98.72% à 96.51%. Ce dernier demeure stable aux alentours de 96%, malgré la variation graduelle de l'IR de 60 à 240. Concernant la boue, plus le taux d'imprégnation est grand plus le rendement est meilleur. Au-delà de la valeur IR égale 25 le rendement est devenue presque constant (90.7%).

Le taux d'imprégnation pour lequel on obtient un très bon recouvrement de la surface des deux précurseurs en fonction de surface et celui de 20 pour PC et 25 pour la BB, ce taux assure une bonne imprégnation du solide.

Remarque : Il peut être souligné que le taux d'imprégnation à l'acide a un effet similaire à celui de la concentration de l'acide.

3.4.Effet de la température d'imprégnation

L'effet de la température d'imprégnation (T_i) est examiné pour les températures de 10, 20, 30 et 40°C. Les résultats obtenus sont illustrés sur les Figures.16 et 17, il est clair que la température d'imprégnation n'a pas d'effet important sur la sorption du colorant. L'imprégnation à la température ambiante parait plus efficace. A cet effet, les conditions optimales testées et évaluées plus efficace pour l'activation des précurseurs sont résumées dans le Tableau ci-dessous :

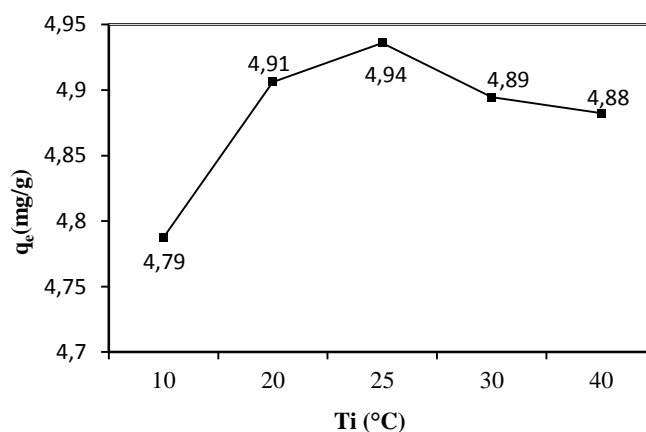


Figure.16. Evolution de la capacité maximale à l'équilibre de $PCAN$ pour différente température d'imprégnation.

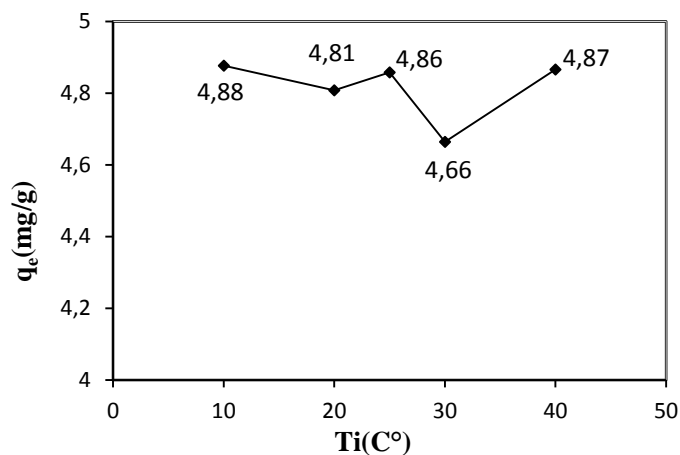


Figure.17. Evolution de la capacité maximale à l'équilibre de $BA_{S0.1}$ pour différente température d'imprégnation.

Tableau.3 : Conditions optimales de l'activation chimique de PC et BB.

	PC	BB
Type d'acide	HNO ₃	H ₂ SO ₄
Concentration d'acide (mole/L)	2	0.1
Le taux d'imprégnation	20	25
La température d'imprégnation (Ti)	Ambiante	

3.5.Comparaison entre la calcination et l'activation chimique des sorbants

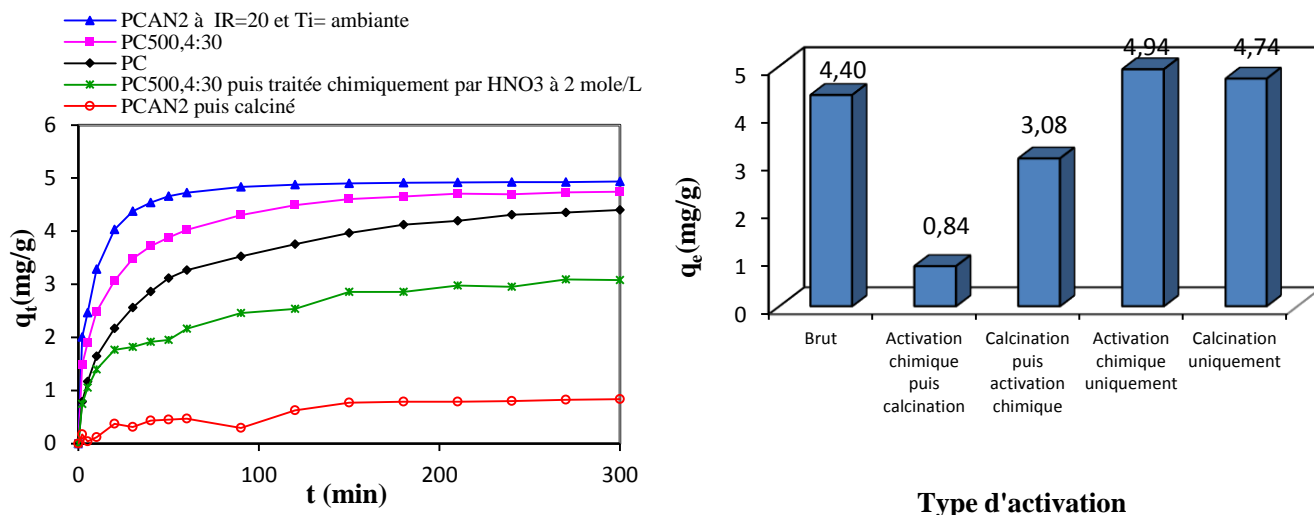


Figure.18. Comparaison entre les différents traitements de Pomme de cèdre.

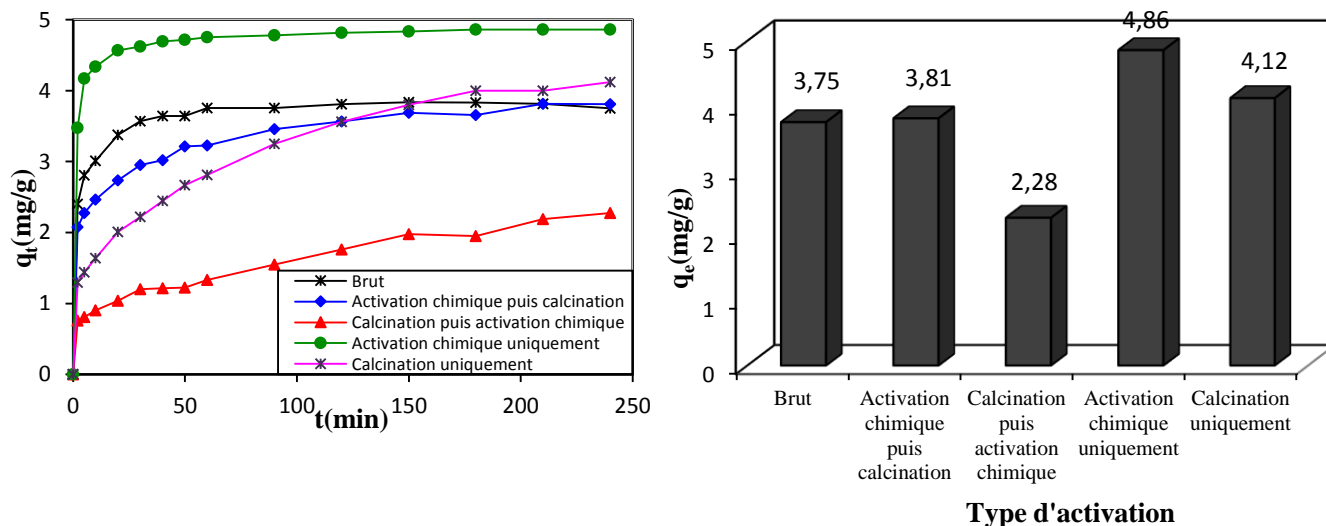


Figure.19. Comparaison entre les différents modes d'activation de boue.

D'après la Figure.18 et 19, il peut être constaté que l'activation chimique est plus efficace par rapport aux autres types de traitements étudiés, soient, en termes de capacité de sorption où en termes de réduction du temps d'équilibre. Cela est peut-être due que les fonctions de surface

formées lors de l'activation chimique améliorent la sorption, alors que la combinaison entre les deux types d'activation n'a pas révélé un effet de synergie.

4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons procédé à l'activation des deux sorbants étudiés, la boue et les pommes de cèdre par voie chimique et physique. Les tests d'activation effectués ne reposent pas sur une méthode standard. Il s'agit des essais d'optimisation des paramètres d'activation afin de déterminer les plus appropriés pour produire des sorbants plus promoteurs. Pour ce qui est de l'activation physique, une pyrolyse à des températures et des durées de calcination différentes a été effectuée, les résultats trouvés montrent que la température de calcination optimale pour les pommes de cèdre est celle de 500°C pour une durée de 4 h : 30 min, et de 300°C pour une durée de 120 min pour la boue.

L'activation chimique a été étudiée profondément en considérant plusieurs paramètres tels que : l'agent activant, sa concentration, le taux et la température d'imprégnation. L'effet de chaque paramètre a été testé sur la sorption du colorant cationique la Rhodamine B, les résultats obtenus montrent que le meilleur agent activant pour la boue est l'acide sulfurique à la concentration de 0.1 mole/L avec un taux d'imprégnation de 25. Tandis que pour les pommes de cèdre, l'acide nitrique à la concentration de 2 mole/L s'est révélé le meilleur agent activant avec un taux d'imprégnation de 20. Par contre, la température d'imprégnation n'avait pas un effet remarquable sur l'activation chimique des deux sorbants.

Par comparaison entre les deux traitements (la pyrolyse et l'activation chimique) testés sur les deux sorbants, il est clair que l'activation chimique est plus intéressante que la pyrolyse. Cela s'est traduit par les valeurs élevées des capacités de sorption obtenues et les temps d'équilibre réduits pour les deux sorbants dans le cas de l'activation chimique que dans le cas de la pyrolyse. La combinaison entre la pyrolyse et l'activation chimique aux conditions optimales trouvées n'était pas prometteuse, cependant le traitement chimique reste le plus performant pour les deux sorbants choisis.

Chapitre IV

Partie II : Sorption de la boue

Dans cette partie, nous utilisons la boue activée chimiquement par l'acide sulfurique (H_2SO_4) à une concentration de 0.1 mole/L, un taux d'imprégnation de 25 et à la température ambiante ($\approx 25^\circ\text{C}$) ($\text{BA}_{\text{S}0.1}$), conditions déjà évaluées optimale dans la partie I de ce chapitre. Nous avons examiné l'influence des conditions opératoires sur la cinétique de sorption de la Rhodamine B tels que : l'effet de la concentration du colorant, la dose du sorbant, l'effet du pH et de la température de la solution, l'effet de la force ionique et de la vitesse d'agitation.

L'application de différents modèles cinétique pour la description des résultats expérimentaux est le but de la deuxième partie, cette modélisation permet à la fois : de générer une base de donnée de sorption du colorant par les boues activées chimiquement en termes de vitesse et de capacité de sorption, et de préciser la validité et surtout les limites d'application du processus et d'identifier les mécanismes mis en jeu. Ceci a pour intérêt de connaître les facteurs à optimiser pour arriver à la cinétique la plus rapide possible.

En troisième partie, et afin d'appréhender les interactions entre la boue activée et le colorant à travers la validité des modèles d'isothermes, les résultats expérimentaux des équilibres sont corrélés par divers équation : Langmuir, Freundlich, Fowler-Guggenheim, Kiselev, d'Harkins-Jura.

Observation : vue le nombre important de manipulations effectuées dans la partie (I) optimisation des conditions d'activation, la quantité de boue échantillonnée s'est épuisée. Cependant, on avait recours à un deuxième échantillonnage de boue dans la même période de saison dont on a prélevé la boue pour la première fois. Notant que quelques différences de valeurs de la capacité de sorption ont été constatées par rapport à la boue du premier échantillonnage. Le protocole expérimental utilisé est comme décrit dans le Chapitre.II.

1. Résultats Et Discussion

1.1. Effet de paramètres opératoire

1.1.1. Effet de la masse du sorbant

L'influence de la masse du sorbant sur la sorption de la Rhodamine B par la boue brute (BB) et la boue activée chimiquement $BA_{S0.1}$ a été étudiée en variant la masse du sorbant de 0,25 à 6 g. Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures.1 et 2.

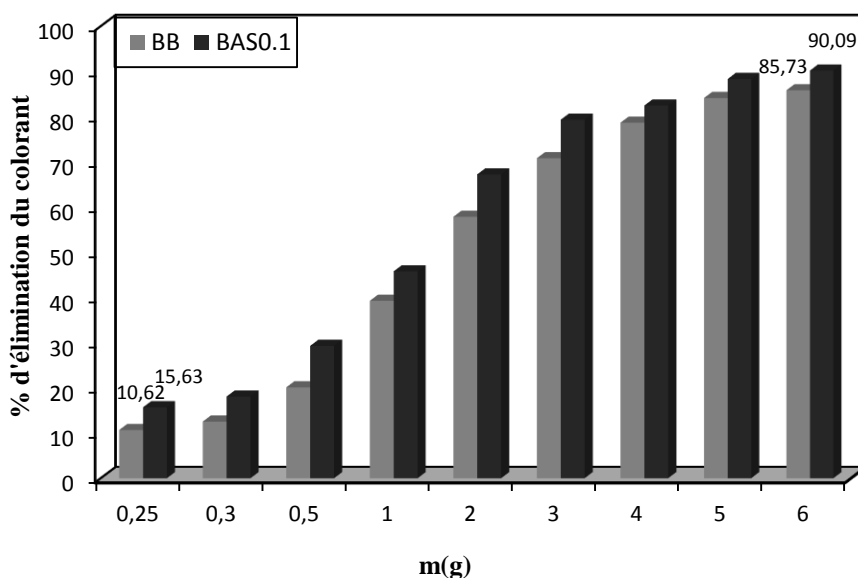


Figure.1. Pourcentage d'élimination de la RhB par la BB et la $BA_{S0.1}$ pour différentes masses de sorbant. ($C_0 = 50$ mg/L, $w = 300$ tr/min, $T = 25^\circ\text{C}$, $V = 400$ mL, $\text{pH}_0 = \text{pH naturel}$).

Le pourcentage d'élimination du colorant augmente de 10.62 à 85.73% pour la BB et de 15.63 à 90.09 % pour la $BA_{S0.1}$ lorsque la masse du sorbant augmente de 0.25 g à 6 g. Cette augmentation explique clairement la disponibilité des sites actifs existants à la surface du sorbant. Ces derniers augmentent avec la quantité de sorbant disponible c'est-à-dire l'augmentation de la surface active libre. L'élévation du pourcentage d'élimination est accompagnée par une diminution de la quantité du colorant sorbée par unité de masse cela est due au gradient de concentration du soluté entre la solution et la surface du matériau sorbant. La capacité de sorption diminue de 8.5 à 2.86 mg/g et de 12.51 à 3 mg/g pour la boue brute et la $BA_{S0.1}$ lorsque la masse du sorbant augmente de 0.25 g à 6 g respectivement.

Pour des masses élevées de la BB ou la $BA_{S0.1}$, il y a une sorption superficielle rapide sur la surface du sorbant qui engendre une faible concentration du soluté dans la solution.

Par comparaison des deux types de boues utilisées, il est clair que la quantité du colorant sorbée par la $BA_{S0.1}$ est plus élevée que celle éliminée par la BB. En plus de sites de sorption existants initialement à la surface de la boue, l'activation a généré de nouveaux sites de sorption.

Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est plus rapide dans le cas de la $BA_{S0.1}$ (Tableau.1), il est estimé à 10 min lorsque les masses varient de 4, 5 et 6 g ce qui indique la rapidité du processus de sorption.

En se basant sur la quantité sorbée à l'équilibre pour les deux boues utilisées et le temps d'équilibre, la masse optimale choisie étant de 4 g, cette masse assure un maximum d'élimination du colorant pour un minimum de temps d'équilibre, au-delà de cette masse la quantité adsorbée est presque identique.

Tableau.1 : Temps de l'équilibre pour différentes masses de sorbant.

m (g)		0.25	0.3	0.5	1	2	3	4	5	6
t _e (min)	BB	90	90	90	90	40	40	40	20	20
	BA _{S0.1}	60	60	60	30	30	20	10	10	10

1.1.2.Effet de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation, la vitesse est variée de 200 à 600 tr/min en maintenant constantes les autres conditions opératoires.

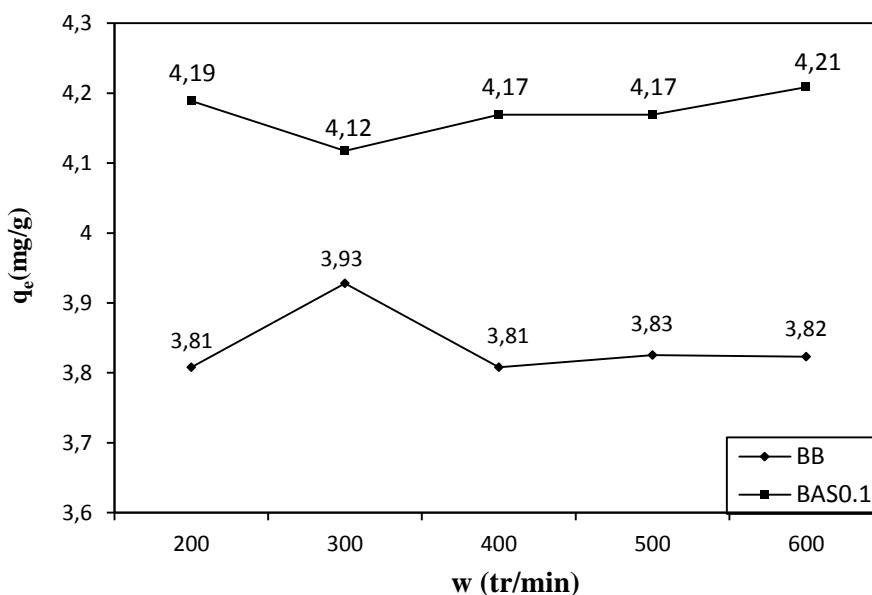


Figure.2. Effet de la vitesse d'agitation sur l'élimination de la Rhodamine B par la BB et la BA_{S0.1}.

L'augmentation de la vitesse d'agitation n'a pas d'effet remarquable sur la quantité sorbée, un maximum de sorption est distingué à la vitesse d'agitation de 300 tr/min pour la BB, tandis que pour la BA_{S0.1} le maximum est atteint à la vitesse de 600 tr/min. En effet, l'énergie mécanique dissipée à cette vitesse (600 tr/min) est importante comparée à la quantité sorbée qui

demeure constante par rapport aux autres valeurs. Ainsi, la vitesse d'agitation de 300 tr/min peut assurer une bonne distribution de particule de sorbant afin d'assurer un bon contact avec le sorbat, sans fournir une énergie importante. Par conséquent, cette même vitesse d'agitation est considérée optimale pour la boue traitée. En effet, la vitesse d'agitation a une relation directe avec l'épaisseur de la couche limite qui entoure les particules et qui constitue une résistance au transfert de matière, la diminution de l'épaisseur du film liquide à l'interface solide liquide facilite ainsi le transfert du soluté vers le sorbant. Cependant, à la vitesse optimale de 300 tr/min il semble qu'il n'y a pas de résistance importante au transfert de matière.

1.1.3.Effet de la température de la solution

Afin d'examiner l'influence de la température de la solution sur la sorption de la RhB par la $BA_{S0.1}$ et la BB, nous avons suivi l'évolution de la quantité sorbée pour la gamme de températures de 10 à 50°C.

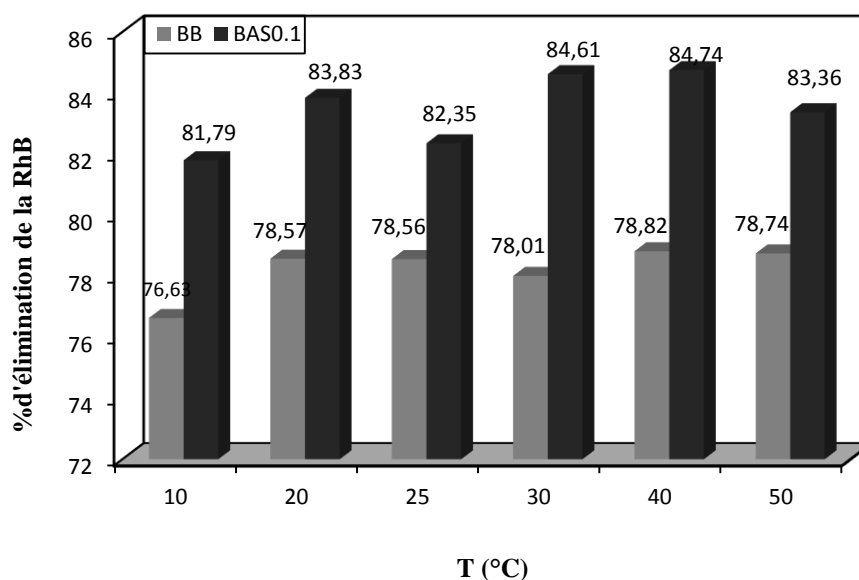


Figure.3. Pourcentage d'élimination du colorant par la BB et la $BA_{S0.1}$ en fonction de la température de la solution.

D'après cette Figure, on constate que lorsque la température passe de 20 à 50°C la quantité sorbée est presque constante pour la BB et la $BA_{S0.1}$, par contre à une température de 10°C nous avons enregistré le pourcentage d'élimination le plus faible, ceci pour les deux boues. L'augmentation de la température peut avoir comme effet la diminution de la viscosité de la solution et l'augmentation de l'énergie cinétique des particules donc l'amélioration du transfert

de matière. La température optimale pour laquelle on obtient un maximum de sorption de colorant pour les deux sorbants est celle de 25°C.

1.1.4.Effet de la force ionique

Pour étudier l'effet de la force ionique, on a suivi l'évolution de la sorption du colorant en présence de NaCl à plusieurs concentrations. L'effet de la force ionique est illustré sur la Figure.4.

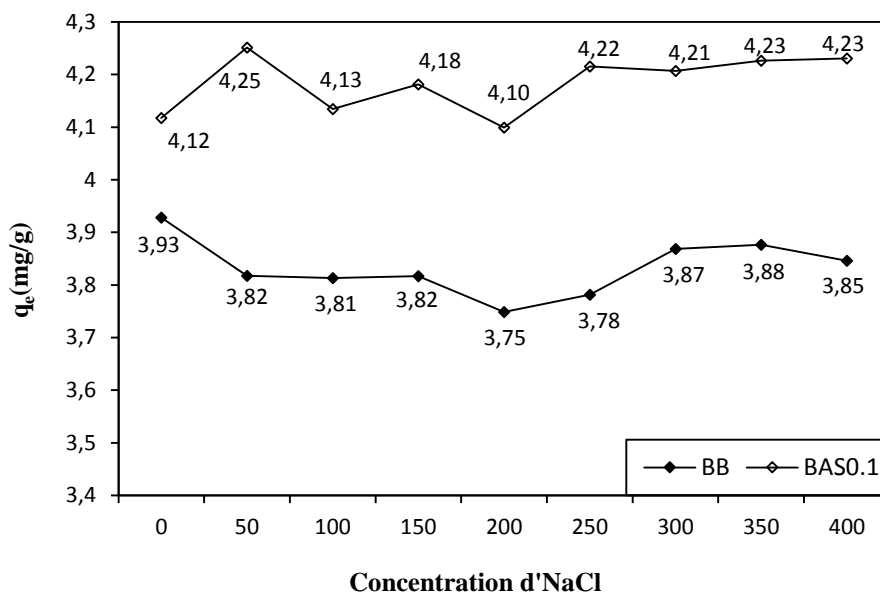


Figure.4. Effet de la force ionique sur la capacité de sorption de la BB et la BAS0.1.

Il peut être constaté que la force ionique n'a pas un effet considérable sur la sorption du colorant et cela quel que soit la concentration de NaCl considérée et qui varie de 0 à 400 mg/L pour le cas de la BAS0.1. Cette propriété donne à la boue traitée, en plus de son pouvoir épurateur développé, l'avantage que sa capacité de sorption n'est pas influencée par la présence du sel. Par contre, dans le cas de la boue brute, on remarque que la capacité de sorption diminue légèrement en présence de NaCl, ce qui peut être expliqué par le fait que les ions de sodium Na^+ entrent en compétition avec la Rhodamine B pour occuper les sites de sorption, même si ceci a été constaté lors de l'utilisation de la boue activée chimiquement (BAS0.1), ce phénomène passe inaperçu car le nombre de sites de sorption est plus important par rapport à la boue brute, qui fait que la sorption ne s'influence pas par la présence du sel. Le traitement de la boue par l'acide sulfurique lui offre une légère résistance contre le sel chois.

1.1.5.Effet du pH

Le pH de la solution constitue un des plus importants paramètres qui a une influence directe sur la sorption, ce facteur peut changer la charge du colorant en solution ainsi que celle de la

surface du sorbant. La surface du sorbant est chargée soit positivement ou négativement en fonction du pH. En tenant compte de la valeur du pH_{PZC} trouvée, lorsque le $pH < pH_{PZC}$ la surface du sorbant est chargée positivement, au-delà de pH_{PZC} elle est chargée négativement. La Rhodamine B est un colorant cationique il présente une charge positive, son élimination est favorisée par les surfaces négative ($pH > pH_{PZC}$). En effet, ce colorant cède un proton de sa fonction carboxylique à pH égale à pK_a ($pK_a = 6.41$ [1]) pour se retrouver sous les deux formes la forme cationique et la forme zwitterionique (Figure.5).

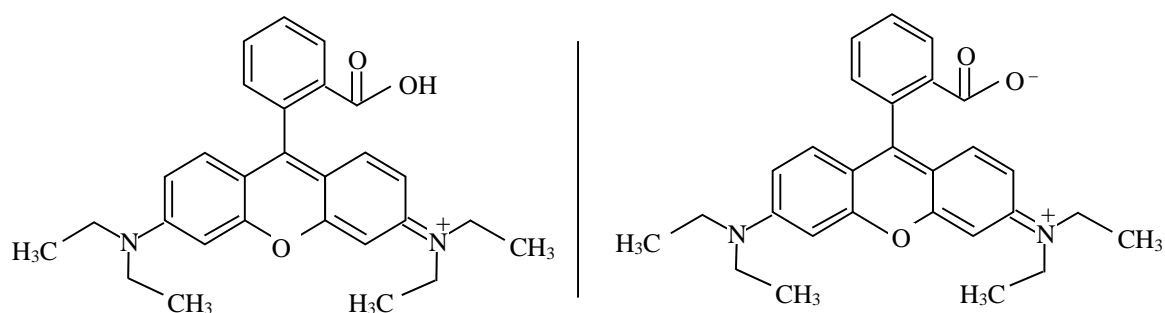


Figure.5. Formes cationique et zwitterionique de la Rhodamine B.

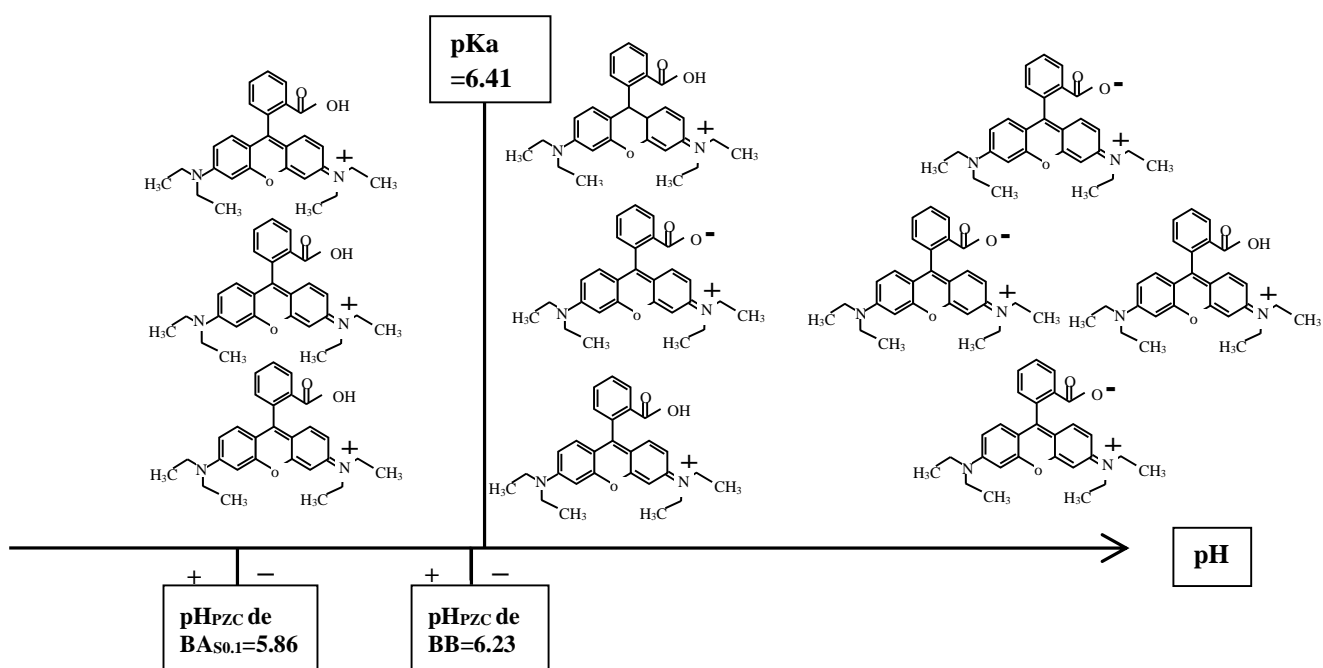


Figure.6. Différent formes de la Rhodamine B en fonction du pH.

Cependant pour étudier cet effet, le pH de la solution est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique (0,1N) ou d'hydroxyde de sodium (0,1N), la plage de pH de 2 à 12 a été étudiée. Les résultats obtenus sont illustrés sur les Figures suivantes :

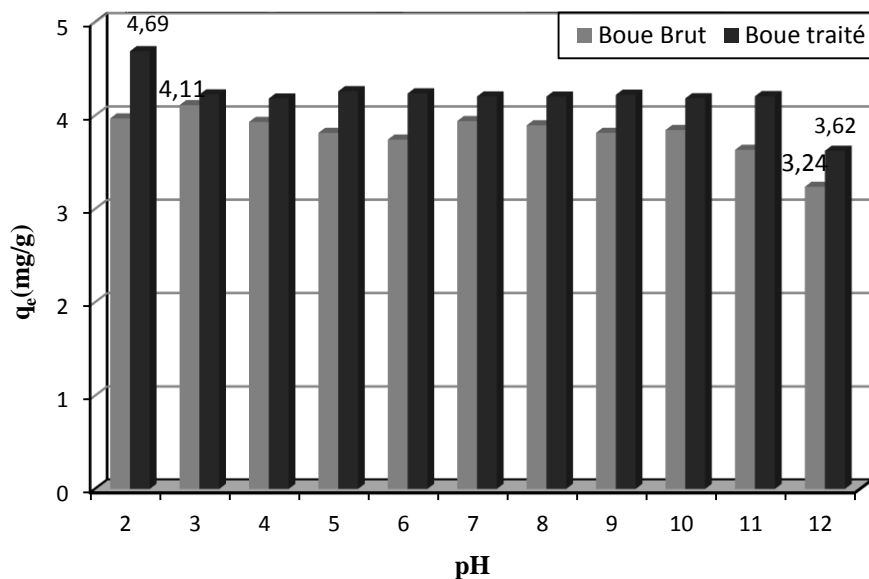


Figure.7. Effet du pH de la solution sur l'élimination de la RhB par les deux boues.

D'après la Figure.7, qui illustre l'effet du pH sur la sorption de la RhB par les deux boues, on constate qu'à pH 2 un maximum de sorption (4.49 mg/g) a été observé pour la boue traitée chimiquement ($BA_{S0.1}$) alors que pour la boue brute le maximum de sorption (4.11 mg/g) a été mesuré pour un pH égale à 3. Dans la plage de pH [4 -10], la quantité sorbée pour les deux boues est presque constante. Au-delà du pH égale à 10, la quantité sorbée diminue jusqu'à atteindre 3.24 mg/g à pH 12 pour la BB et 3.62 mg/g pour la $BA_{S0.1}$.

L'apparition de la forme zwitterionique de la Rhodamine B se fait à pK_a égale à 6,41 (Figure.6). A $pH \geq 6.41$ la Rhodamine B existe sous les deux formes cationique et zwitterionique (avec prédominance de la forme cationique) [2-3], au-dessous de pH_{PZC} de $BA_{S0.1}$ la surface de la boue activée est chargée positivement ($pH < pH_{PZC} = 5.8$) ce qui induit une répulsion électrostatique entre la forme cationique de la RhB et cette dernière. A $pH = pK_a$, d'une part il y a une répulsion électrostatique de la forme zwitterionique (fonction carboxylique) de la Rhodamine B et la surface négative de la boue traitée ($pH > pH_{PZC} = 5.8$), et d'autre part une attraction se produit entre la forme cationique du colorant et la surface négative de la boue, la compensation entre attraction et répulsion rend la sorption presque stable à cet intervalle [5.8-6.41]. Au fur et à mesure que le pH augmente ($pH > 6.41$), la prédominance revient à la forme zwitterionique, ce qui induit aussi une répulsion électrostatique car la surface est négativement chargée. La stabilité observée pour cet intervalle [6.41-10], revient à la même raison que les deux phénomènes attraction et répulsion électrostatique se présentent à la fois. La quantité de la forme cationique de la Rhodamine B restante en solution est adsorbée par attraction sur la surface de la boue, alors que la répulsion peut se produire entre la fonction carboxylique et la

surface négative de la boue. Ces observations peuvent expliquer cette stabilité dans l'influence du pH dans la plage entre [5.8-10].

La légère diminution de la rétention après pH égale à 11 est peut-être expliquée par le fait que la forme zwitterionique de la RhB peut entraîner l'agrégation de la RhB pour former le dimère, qui a une taille plus grande que celle de la RhB ce qui empêche la pénétration du dimère dans les pores [2-3]. Ces constatations sont valables pour la boue brute du fait que les mêmes résultats sont obtenus.

Un maximum de sorption a été observé pour la boue traitée et la boue brute à pH 2 et 3 successivement. A ces deux pH, il y a une forte possibilité d'une chimisorption. Vu que la sorption électrostatique ne peut pas s'appliquer du fait qu'il y a répulsion entre la surface des boues chargées positivement ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) et la forme cationique prédominante de la Rhodamine B ($\text{pH} < \text{pK}_a$), ce résultat est en accord avec la littérature portée par les auteurs Hamdi et al, et Sureshkumar et al [4-5], qui suggèrent qu'un maximum de sorption à faible pH est attribué à une chimisorption alors que la physiosorption est prédominante pour des pH supérieurs.

1.1.6. Effet de la concentration initiale du colorant

Pour étudier l'effet de la concentration initiale de la Rhodamine B sur la biosorption du colorant par les boues, on a fait varier la concentration du sorbat de 10 à 400 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures ci-dessous.

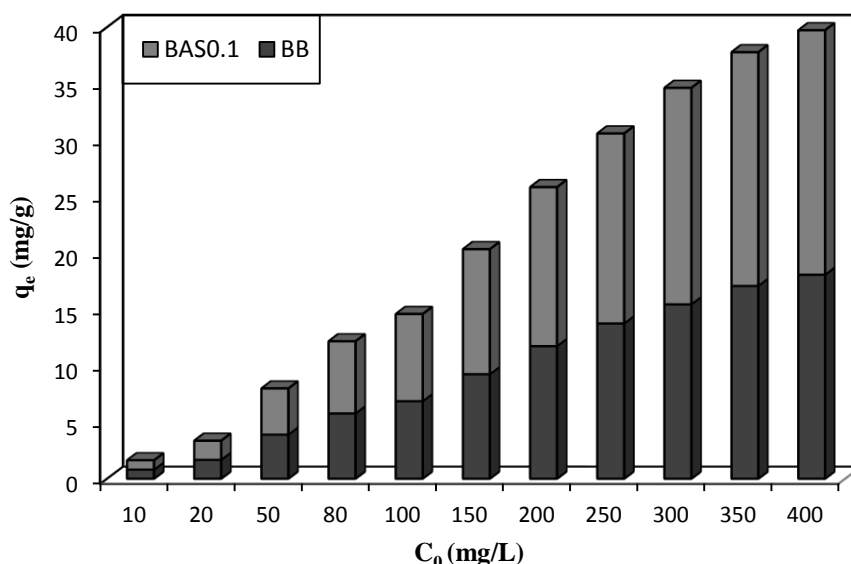


Figure.8. Effet de la concentration initiale du colorant sur la sorption de la Rhodamine B par la BB et la BAS0.1.

L'augmentation de la concentration initiale du colorant de 10 à 400 mg/L entraîne une augmentation de la capacité de sorption de 0.81 à 18,13 mg/g pour la BB et de 0.83 à 21.6 mg/g pour la BA_{S0.1} respectivement. Cette augmentation est justifiée par le fait que la force motrice augmente avec l'augmentation de la concentration, facilitant ainsi le passage du soluté de la solution vers le sorbant.

Quel que soit la concentration initiale du colorant utilisée, la BA_{S0.1} donne un rendement meilleur que celui obtenu par la boue brute.

1.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

1.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et les capacités de sorption à l'équilibre. Les modèles cinétiques de pseudo premier et second ordre décrits dans les paragraphes 2.10.3 et 2.10.4 du Chapitre I, sont utilisés pour identifier l'ordre de la cinétique de sorption de la Rhodamine B par la BA_{S0.1}, ainsi que la BB.

Les paramètres du modèle de pseudo premier ordre, la constante cinétique K_1 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e sont obtenus grâce au tracé linéaire de $\ln(q_e - q)$ en fonction de t .

$$\ln(q_e - q) = -K_1 t + \ln q_e \quad (1)$$

Les paramètres caractéristiques du modèle de pseudo second ordre de Blanchard K_2 et q_e , sont obtenus par le tracé de (t/q) en fonction de $(1/q_e)$.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{q_e^2 K_2} \quad (2)$$

Les représentations linéaires de chaque modèle sont sur les Figures ci-dessous, alors que les paramètres cinétiques sont regroupés dans les Tableaux.2 et 3.

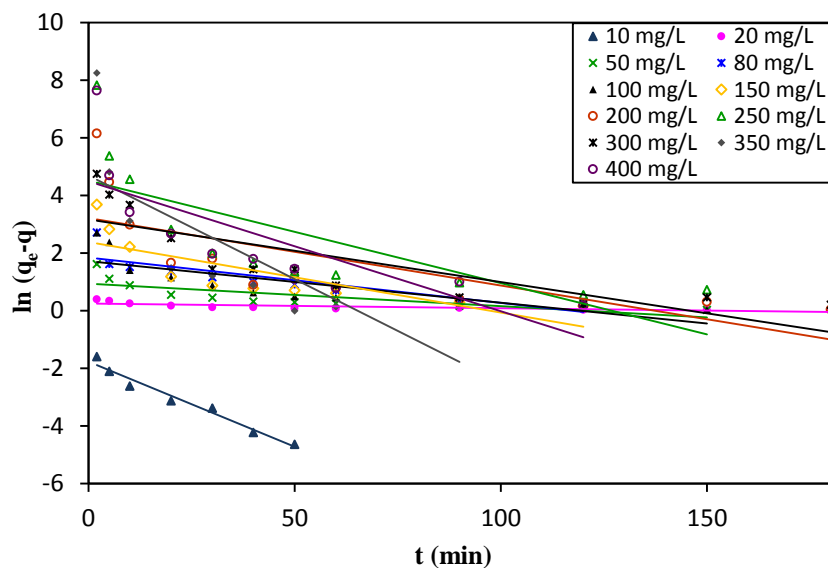


Figure.9. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour la Boue Brute.

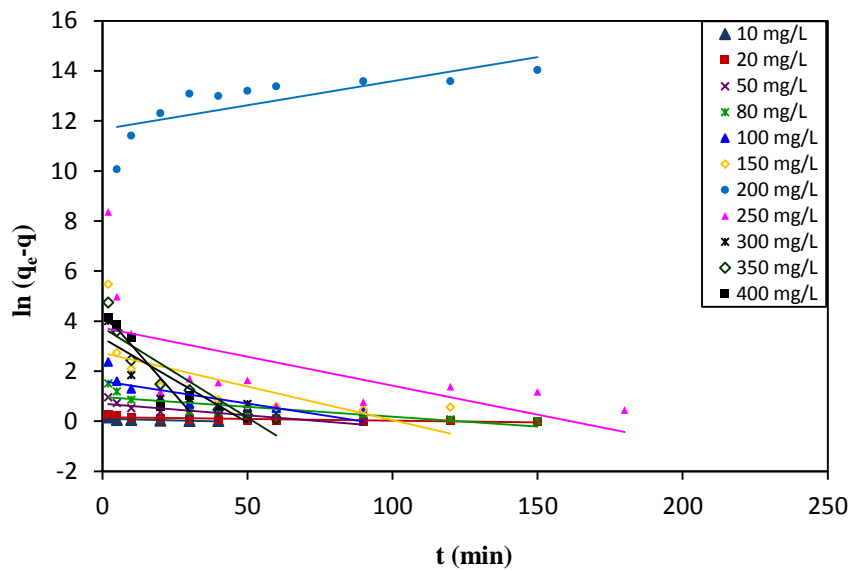


Figure.10. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-premier-ordre pour la Boue traitée.

Tableau.2: Valeurs des constantes de vitesse de sorption de la BB du modèle de Lagergren et les coefficients de détermination.

C_0 (mg/L)	K_1 (1/min)	$q_{\text{théor}}$ (mg/g)	q_{exp} (mg/g)	r^2
10	0.058	0.17	0.81	0.967
20	0.016	0.28	1.69	0.924
50	0.022	1.08	3.93	0.952
80	0.017	2.01	5.82	0.949
100	0.025	2.14	6.91	0.917
150	0.024	2.59	9.31	0.939
200	0.022	3.65	11.81	0.916
250	0.015	4.33	13.83	0.813
300	0.017	3.36	15.51	0.881
350	0.089	2.77	17.15	0.142
400	0.026	5.26	18.13	0.906

Tableau.3: Valeurs des constantes de vitesse de sorption de la BA_{S0.1} du modèle de Lagergren et les coefficients de détermination.

C_0 (mg/L)	K_1 (1/min)	$q_{ethéor}$ (mg/g)	q_{exp} (mg/g)	r^2
10	0.053	0.09	0.83	0.700
20	0.027	0.16	1.70	0.811
50	0.035	0.85	4.12	0.971
80	0.026	1.30	6.43	0.914
100	0.018	1.58	7.75	0.830
150	0.017	2.38	11.08	0.685
200	0.017	2.38	14.06	0.685
250	0.010	3.03	16.79	0.511
300	0.039	3.31	19.14	0.820
350	0.061	5.31	20.65	0.981
400	0.065	4.82	21.60	0.721

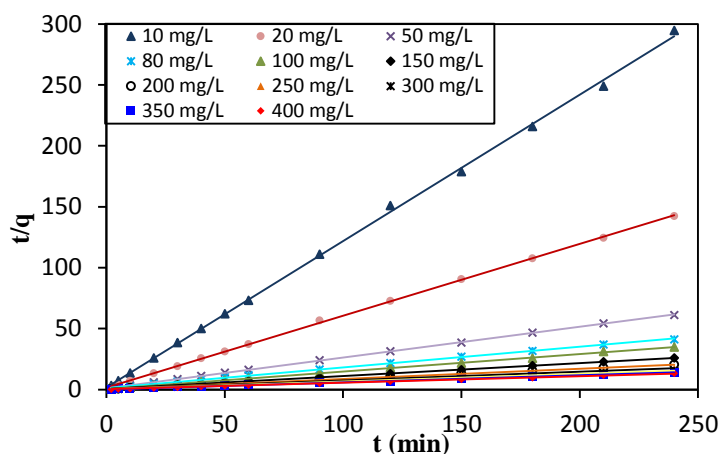


Figure.11. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-second-order pour la BB.

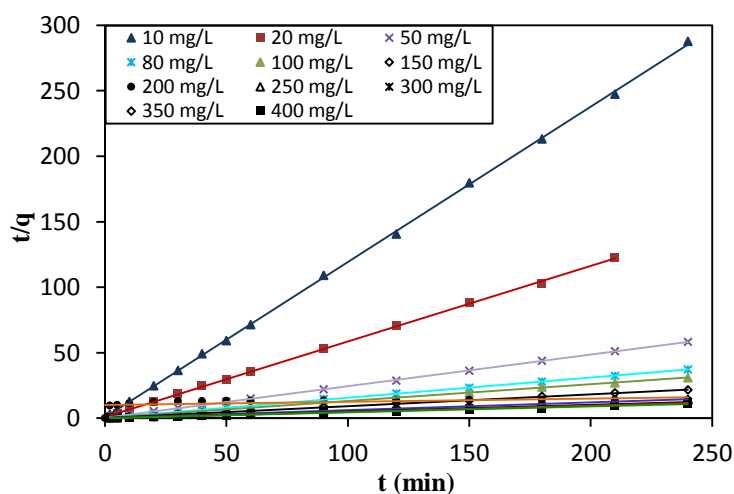


Figure.12. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-second-order pour la Boue traitée.

Tableau.4: Valeurs des constantes de vitesse de sorption du modèle de pseudo-second-ordre et les coefficients de détermination pour différentes concentrations de la BB.

Concentration (mg/L)		K_2 (g/mg min)	q_e théo (mg/g)	q_e exp (mg/g)	r^2	h (mg/g min)
BB	10	0.803	0.83	0.81	0.999	0.56
	20	0.229	1.70	1.69	0.999	0.66
	50	0,075	3.95	3.93	0,999	1.17
	80	0.028	5.88	5.82	0.998	0.96
	100	0.039	6.99	6.91	0.999	1.93
	150	0.032	9.43	9.31	0.999	2.87
	200	0.020	12.05	11.81	0.999	2.87
	250	0.013	14.08	13.81	0.999	2.64
	300	0.018	15.87	15.51	0.999	4.42
	350	0.032	17.54	17.15	0.999	9.71
	400	0.014	18.87	18.13	0.998	5.08

Tableau.5: Valeurs des constantes de vitesse de sorption du modèle de pseudo-second-ordre et les coefficients de détermination pour différentes concentrations de la boue traitée.

Concentration (mg/L)		K_2 (g/mg min)	q_e théo (mg/g)	q_e exp (mg/g)	r^2	h (mg/g min)
BA_{S0.1}	10	2.012	0.84	0.83	0.999	1.43
	20	0.459	1.73	1.70	0.999	1.37
	50	0.145	4.17	4.12	0.999	2.51
	80	0.062	6.54	6.43	0.999	2.65
	100	0.043	7.87	7.75	0.999	2.65
	150	0.030	11.11	11.08	0.999	3.76
	200	0.022	14.29	14.06	0.999	4.59
	250	0.016	16.95	16.79	0.997	4.50
	300	0.038	20.00	19.14	0.998	14.71
	350	0.040	21.28	20.65	0.999	18.18
	400	0.069	22.73	21.6	0.996	35.71

D'après les résultats rassemblés dans les deux Tableaux ci-dessous, il est clair que les valeurs des coefficients de détermination r^2 pour le modèle du second ordre sont très satisfaisant (≈ 1), et ils sont supérieurs à ceux obtenus avec le modèle de pseudo-premier-ordre, et cela pour les deux types de boues utilisées et pour toutes les concentrations étudiées. En outre, les valeurs expérimentales des capacités de sorption à l'équilibre sont presque identiques à celles calculées par le modèle de pseudo-second-ordre, pour les deux types de boues étudiées. Cela n'était pas le cas pour le modèle du premier ordre, où ces valeurs sont supérieures aux valeurs théoriques.

Compte-tenu de ces résultats, on constate que la cinétique de sorption de la Rhodamine B par les deux types de boues étudiées est du pseudo-second-ordre.

1.2.2. Modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris)

Le modèle de diffusion intra-particulaire décrit déjà précédemment au Chapitre. I (paragraphe 2.10.1) a été utilisé dans le but de connaître si la diffusion intra-particulaire est l'étape limitante du processus de sorption. L'application du modèle de Weber et Morris aux résultats expérimentaux sont représentés sur les Figures. 13 et 14 les Tableaux. 6 et 7 regroupent les paramètres du modèle.

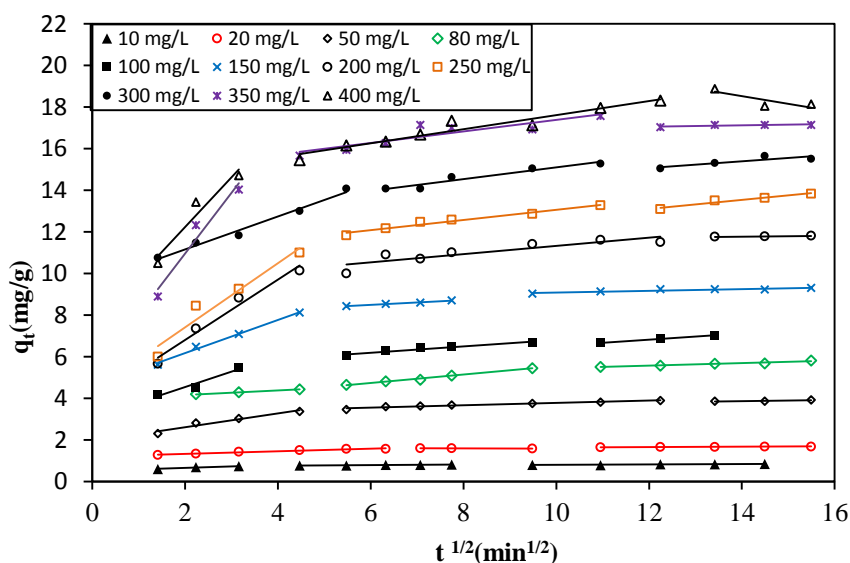


Figure.13. Evolution de la quantité sorbée de la BB en fonction de la racine carrée du temps pour différentes concentrations initiales en Rhodamine B.

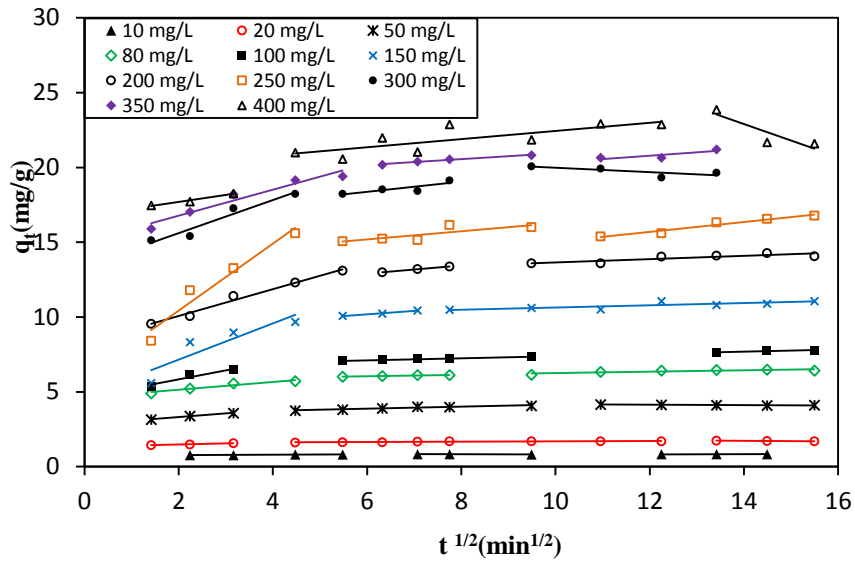


Figure.14. Evolution de la quantité sorbée de la BA_{S0.1} en fonction de la racine carrée du temps pour différentes concentrations initiales en Rhodamine B.

Tableau.6: Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de détermination pour différentes concentrations initiales de la BB.

	C ₀ (mg/L)										
	10	20	50	80	100	150	200	250	300	350	400
k_{d1}(mg/g √min)	0.074	0.06	0.33	0.0108	0.745	0.799	1.449	1.538	0.789	2.915	2.389
c_{a1}(mg/g)	0.511	1.217	1.95	3.953	3.051	4.752	3.907	4.341	9.583	5.129	7.453
r²₁	0.966	0.957	0.944	0.999	0.942	0.993	0.973	0.940	0.982	0.949	0.934
k_{d2} (mg/g√min)	0.014	-0.006	0.056	0.201	0.152	0.115	0.198	0.244	0.282	0.277	0.338
c_{a2}(mg/g)	0.702	1.654	3.215	3.533	5.278	7.806	9.339	10.62	12.24	14.6	14.22
r²₂	0.975	0.775	0.959	0.990	0.947	0.992	0.779	0.966	0.928	0.804	0.930
k_{d3} (mg/g√min)	0.008	0.008	0.03	0.062	0.152	0.041	0.023	0.215	0.161	0.03	-0.364
c_{a3}(mg/g)	0.720	1.562	3.44	4.817	4.995	8.86	11.45	10.52	13.12	16.69	23.63
r²₃	0.647	0.938	0.786	0.949	0.992	0.835	0.956	0.942	0.765	0.631	0.682

Tableau.7: Paramètres du modèle de Weber et Morris et coefficients de détermination pour différentes concentrations initiales de la BA_{50.1}.

	C ₀ (mg/L)										
	10	20	50	80	100	150	200	250	300	350	400
k_{d1} (mg/g√min)	0.013	0.068	0.245	0.263	0.451	0.590	0.895	2.235	1.104	0.869	0.466
c_{d1}(mg/g)	0.751	1.344	2.819	4.615	4.937	7.055	8.285	0.597	13.4	15.03	16.75
r²₁	0.929	0.990	0.993	0.933	0.912	0.994	0.983	0.948	0.939	0.940	0.969
k_{d2}(mg/g√min)	-0.008	0.011	0.068	0.046	0.106	0.236	0.264	0.273	0.337	0.196	0.272
c_{d2}(mg/g)	0.901	1.572	3.456	5.773	6.452	8.763	11.33	13.56	16.34	18.99	19.72
r²₂	0.999	0.697	0.922	0.900	0.900	0.974	1	0.641	0.729	0.981	0.609
k_{d3} (mg/g√min)	0.006	-0.022	-0.012	0.046	0.073	0.073	0.108	0.33	-0.148	0.226	-1.101
c_{d3}(mg/g)	0.754	2.047	4.29	5.93	6.652	9.899	12.57	11.73	21.46	18.08	38.32
r²₃	0.972	0.958	0.760	0.712	0.591	0.657	0.730	0.954	0.585	0.724	0.795

Les Figures.13 et 14 montrent que les représentations de q_t en fonction de la racine carrée du temps pour les différentes concentrations testées et pour les deux types de boues étudiées ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus de sorption mais n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption. Il paraît que d'autres mécanismes sont impliqués. Les tracés ne sont pas linéaires pour tout l'intervalle de temps, on constate que la sorption de la Rhodamine B par les deux sorbants est divisée en trois régions, une région linéaire au début qui représente une sorption rapide à la surface externe suivie d'une région de sorption progressive, représentant la diffusion dans les pores (diffusion intra-particulaire) et enfin une dernière étape qui représente l'équilibre ou la diffusion intra-particulaire commence à ralentir en raison de la faible concentration du soluté en solution [6].

D'après les résultats regroupés dans les deux Tableaux.6 et 7, les valeurs de c_i de la deuxième région sont supérieures à ceux de la première région, et ils croient lorsque la concentration augmente, pour les deux types de boues. L'augmentation de valeur de la pente de la deuxième région avec l'augmentation de la concentration initiale indique que l'épaisseur de la couche limite (ou la résistance au transfert de masse) augmente considérablement avec l'augmentation de la concentration initiale. Cependant, dans la deuxième région les valeurs montrent que la diffusion dans les pores est plus faible (résistance au transfert de matière) que celle de la diffusion externe et que cette résistance augmente avec l'élévation de la concentration initiale en sorbat [7,8].

1.2.3. Modèle de Boyd

Le modèle de la diffusion du film de Boyd suppose que la principale résistance à la diffusion est dans le film mince (couche limite) qui entoure la particule de l'adsorbant. Ainsi, l'évolution de Bt (fonction mathématique du modèle) en fonction de t pour différentes concentrations initiales pour les deux sorbants choisis est représentée sur les Figures suivantes :

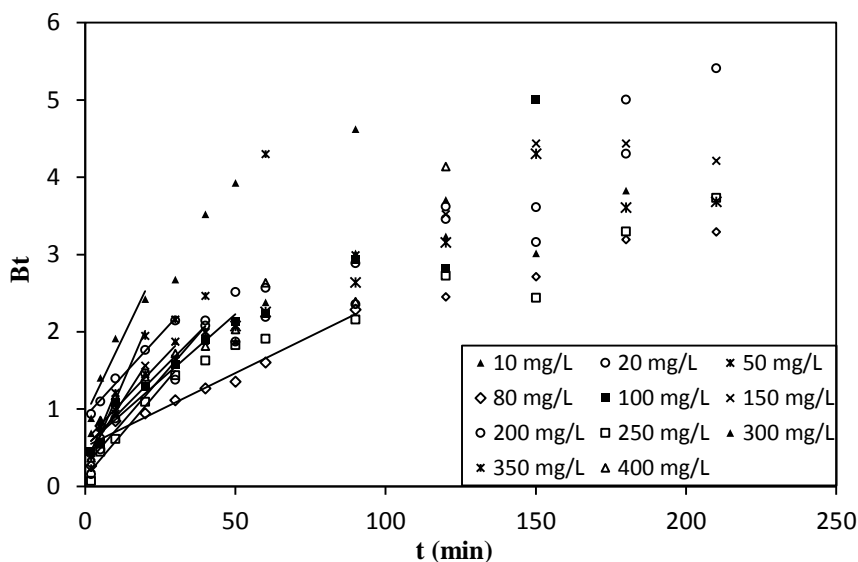


Figure.15. Évolution de Bt en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de RhB pour la BB.

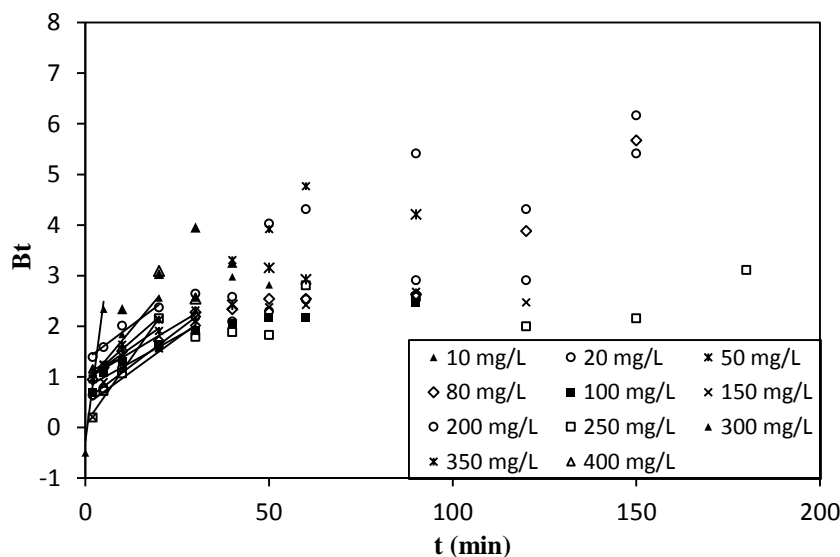


Figure.16. Évolution de Bt en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de la Rhodamine B pour la BA_{0.1}.

D'après les Figures.15 et 16, nous observons que les droites sont linéaires uniquement dans la phase initiale d'adsorption et ne passent pas par l'origine, pour toute la gamme de concentrations étudiées et pour les deux types de sorbants testés, ce qui indique que le transfert

de masse externe (diffusion extra-particulaire) est le processus qui contrôle la sorption seulement au début.

1.3. Isothermes de sorption

Les isothermes de sorption de la RhB par les deux types de boues ($BA_{S0.1}$ et BB) aux températures de 10, 25 et 40°C ont été effectuées. Les résultats obtenus sont illustrés sur les Figures.17 et 18.

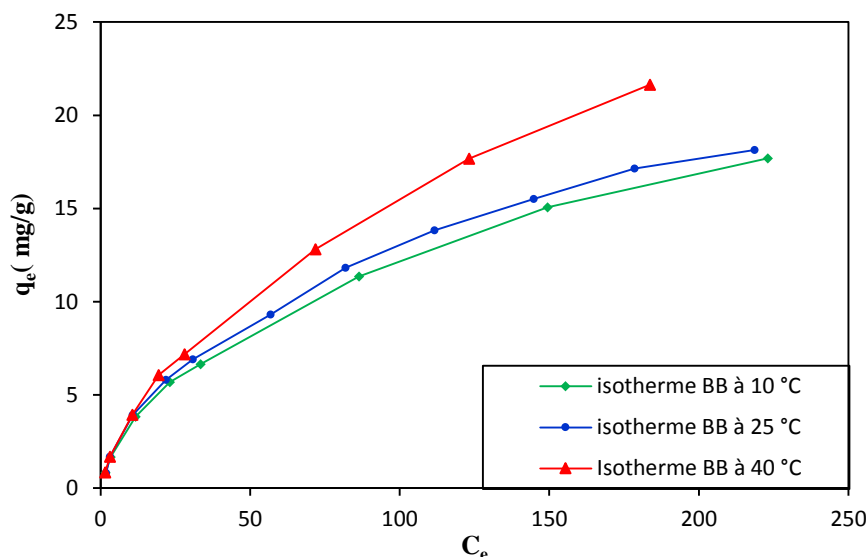


Figure.17. Isothermes de sorption de la RhB par la BB à différentes températures.

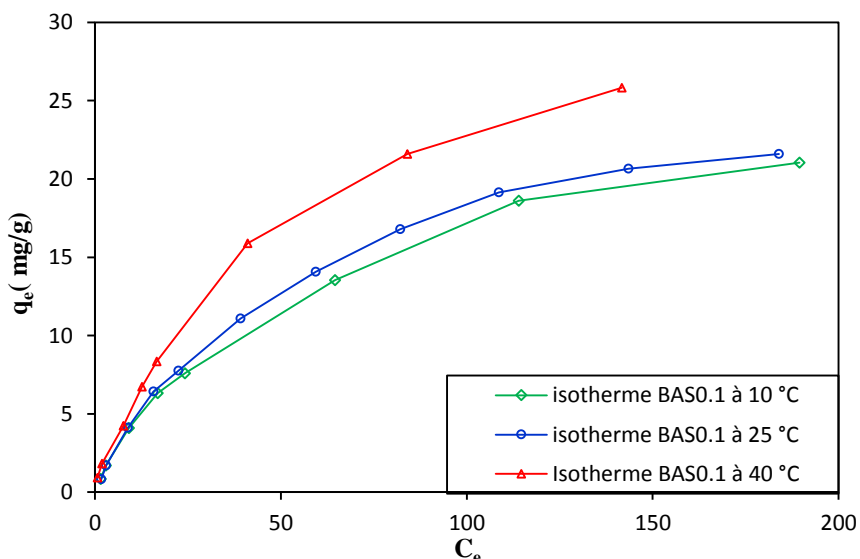


Figure.18. Isothermes de sorption de la Rhodamine B par la $BA_{S0.1}$ à différentes températures.

Selon la classification de Giles *et al.* [9], les isothermes obtenues aux températures de 10, 25 et 40°C pour les deux boues étudiées, montrent une allure du type L (dite de Langmuir). La

forme L des isothermes de sorption signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption.

1.3.1. Isotherme de Langmuir

L'application du modèle de Langmuir décrit en détail dans le chapitre I, permet de calculer la capacité maximale de sorption des boues pour l'élimination de la Rhodamine B. Ainsi, les différentes formes linéaires du modèle de Langmuir ont été appliquées.

1.3.1.a. Application de différentes formes linéaires du modèle de Langmuir

Les quatre formes linéaires du modèle de Langmuir, sont données par les équations résumées dans le Tableau.8 [10].

Tableau.8 : Equations de formes linéaires du modèle de Langmuir.

La forme linéaire	L'équation	La représentation
Langmuir I	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e}$ (3)	1/q _e en fonction de 1/C _e
Langmuir II	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{1}{q_m} C_e$ (4)	C _e /q _e en fonction de C _e
Langmuir III	$q_e = -\frac{1}{b} \frac{q_e}{C_e} + q_m$ (5)	q _e en fonction de q _e /C _e
Langmuir IV	$\frac{q_e}{C_e} = -b q_e + b q_m$ (6)	q _e /C _e en fonction de q _e

Les représentations graphiques de sorption de la Rhodamine B par les deux sorbants choisis par les différentes formes linéaires de l'isotherme de Langmuir aux températures de 10, 25 et 40°C sont présentées sur les Figures ci-dessous. Le Tableau.9 regroupe les paramètres caractéristiques de chaque forme ainsi que les coefficients de détermination.

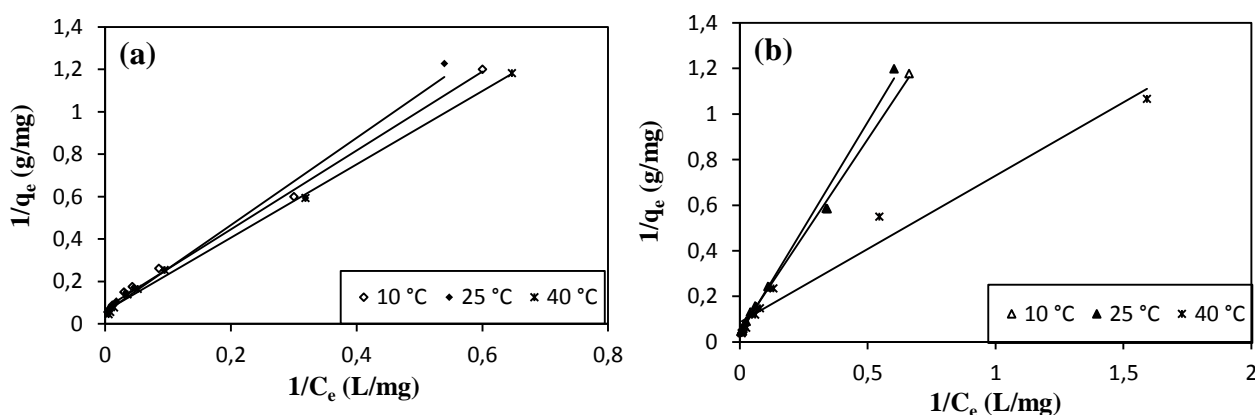


Figure.19. Modélisation des isothermes de sorption de la BB (a) et la BAS0.1 (b) par la forme I de l'équation de Langmuir.

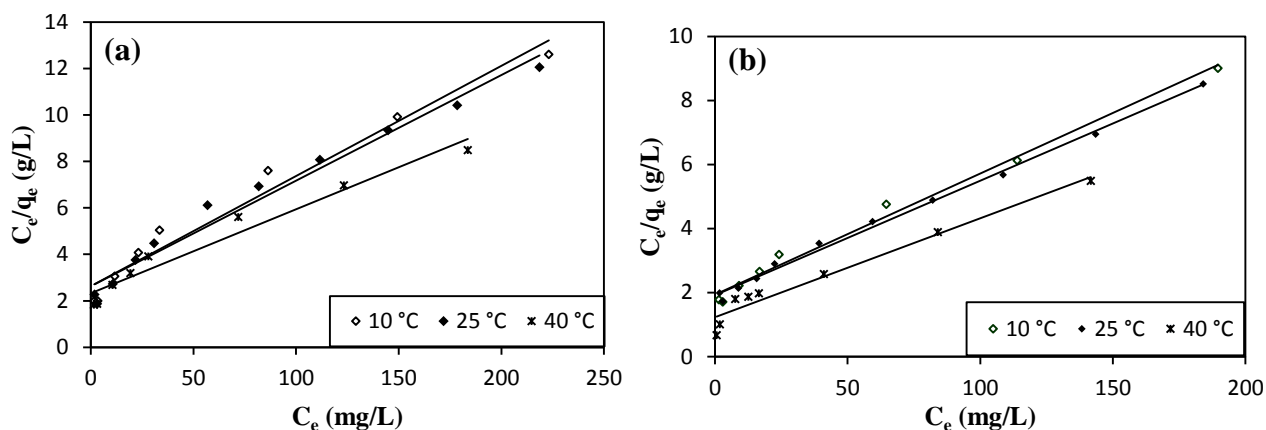


Figure.20. Modélisation des isothermes de sorption de la BB (a)et la $BA_{S0.1}$ (b)par la forme II de l'équation de Langmuir.

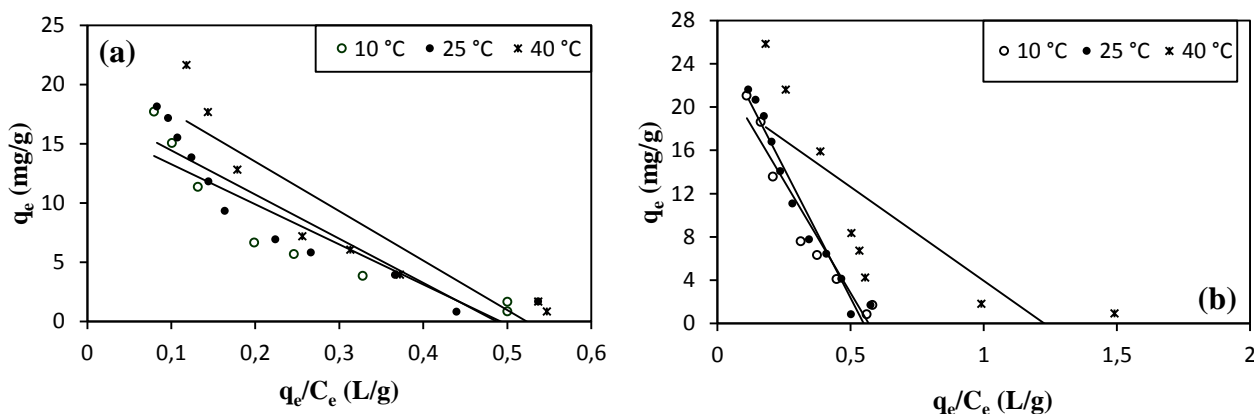


Figure.21. Modélisation des isothermes de sorption de la BB (a)et la $BA_{S0.1}$ (b)par la forme III de l'équation de Langmuir.

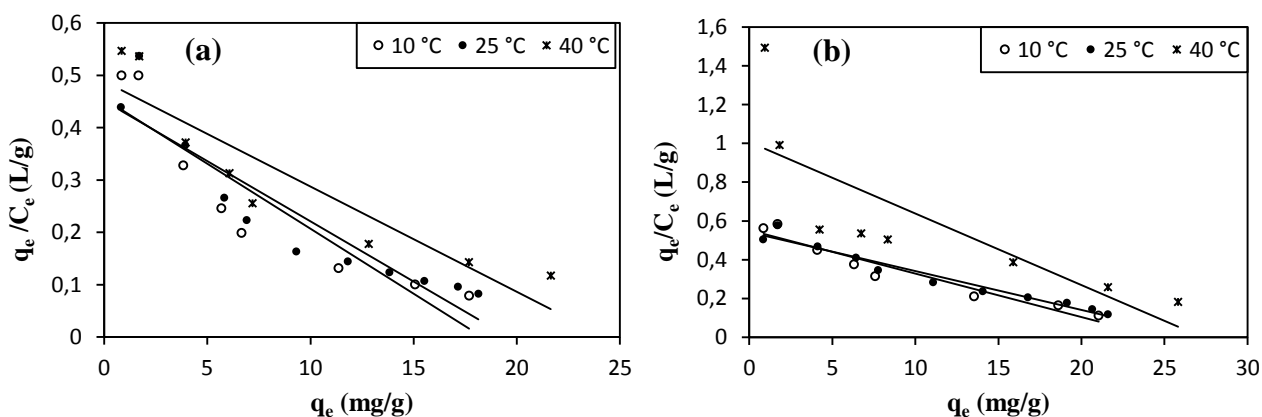


Figure.22. Modélisation des isothermes de sorption de la BB (a) et la $BA_{S0.1}$ (b)par la forme IV de l'équation de Langmuir.

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir montre des différences remarquables qui reviennent au type de linéarisation utilisés et qui intervient dans les différences obtenues lors l'estimation des paramètres des isothermes de sorption. D'après les résultats regroupés dans le Tableau.9, les coefficients de détermination pour l'équation de Langmuir en forme II, pour les deux sorbants à différentes températures, indiquent une bonne linéarisation (≥ 0.959).

En outre, les valeurs des capacités maximales de sorption théoriques déterminées par la forme linéaire II du modèle de Langmuir sont supérieures à celles obtenues par les autres formes et elles sont en accord avec les capacités de sorption expérimentales. Par comparaison entre les deux boues étudiées, il est clair que la capacité de sorption déterminée par la boue brute est inférieure à celle de la boue traitée, avec une exception à la température de 40°C pour les autres formes. Ceci confirme l'effet avantageux de l'activation chimique sur la sorption. Il en ressort aussi que l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la capacité de sorption, ce qui indique que le processus global de sorption est endothermique. Parmi les quatre formes linéaires de l'isotherme de Langmuir appliqués, la forme linéaire II décrit parfaitement les données d'équilibre de sorption du colorant par les deux types de boues étudiées. La constante d'équilibre sorbat-sorbant obtenue par la forme II est inférieure à celles déterminées à l'aide des formes I, III et IV.

Tableau.9 : Comparaison entre les paramètres du modèle de Langmuir obtenus à l'aide des quatre formes linéaires pour la BB et la BA_{S0.1}.

T (°C) Modèle		BB			BA _{S0.1}		
		10°C	25°C	40°C	10°C	25°C	40°C
Expérimental	q_{exp}	17.70	18.13	21.63	21.05	21.60	25.83
Langmuir(I)	q_m	13.70	18.52	16.67	21.28	30.30	11.63
	b	0.039	0.026	0.035	0.028	0.018	0.134
	r²	0.996	0.985	0.997	0.998	0.993	0.971
Langmuir(II)	q_m	21.28	22.22	27.78	27.03	28.57	33.33
	b	0.018	0.017	0.016	0.019	0.018	0.024
	r²	0.970	0.975	0.959	0.990	0.995	0.961
Langmuir(III)	q_m	16.66	18.17	21.83	23.57	26.37	21.30
	b	0.030	0.027	0.024	0.024	0.020	0.058
	r²	0.839	0.857	0.840	0.933	0.960	0.640
Langmuir(IV)	q_m	18.96	19.61	24.40	25.14	27.05	15.20
	b	0.024	0.023	0.020	0.022	0.020	0.041
	r²	0.839	0.857	0.840	0.933	0.960	0.966

1.3.2. Isotherme de Freundlich

Les Figures.23(a,b) montrent la représentation des isothermes de sorption pour la BB et la $BA_{S0.1}$ respectivement par le modèle de Freundlich.

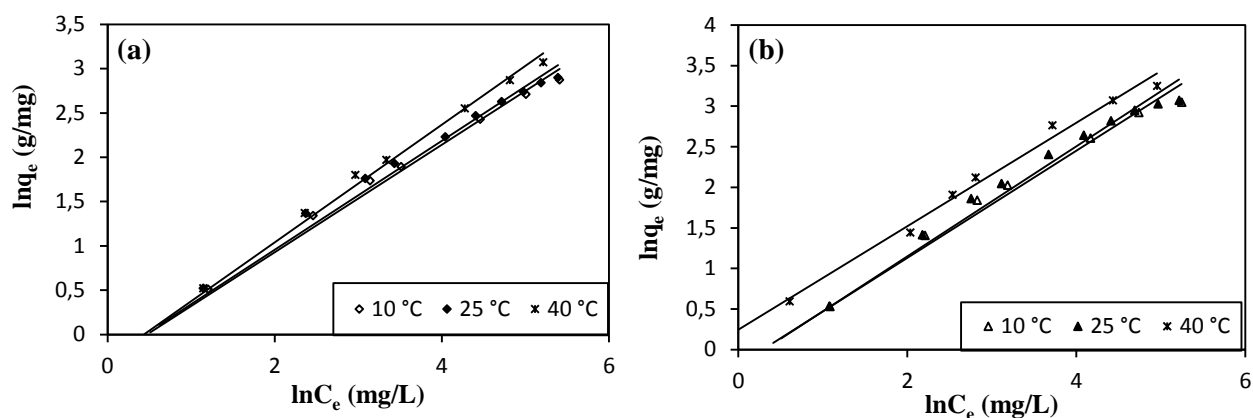


Figure.23. Isotherme de Freundlich de la BB (a) et la $BA_{S0.1}$ (b) à la température de 10, 25 et 40°C.

Tableau.10 : Résultats du modèle de Freundlich

Echantillon, T (°C) Paramètre	BB			BA _{S0.1}		
	10°C	25°C	40°C	10°C	25°C	40°C
K_F	0.753	0.761	0.750	0.826	0.816	1.276
n	1.65	1.63	1.51	1.52	1.48	1.57
r^2	0.987	0.980	0.992	0.980	0.975	0.993

D'après les résultats consignés dans le Tableau.10, et les Figures.23 (a,b) on note que les coefficients de détermination sont satisfaisants ($r^2 \geq 0.980$ pour la BB, $r^2 \geq 0.974$ pour la $BA_{S0.1}$). Les valeurs du paramètre n pour les deux sorbants sont supérieures à 1 ($n \geq 1.42$ pour la BB et $n \geq 1.29$ pour la $BA_{S0.1}$), ce qui indique que la sorption de la Rhodamine B par les deux types de boues est favorable. Cependant le modèle de Freundlich peut aussi décrire les données expérimentales de sorption du colorant par les deux sorbants.

1.3.3. Isotherme de Fowler-Guggenheim

Les résultats expérimentaux des isothermes de sorption par les deux boues de la Rhodamine B sont modélisés par la relation de Fowler-Guggenheim. Pour le calcul de taux de recouvrement θ , la capacité maximale d'adsorption utilisée est celle obtenue à partir de la forme linéaire II du modèle de Langmuir. Les représentations graphiques de l'isotherme de Fowler-Guggenheim sont présentées sur les Figures.24(a,b).

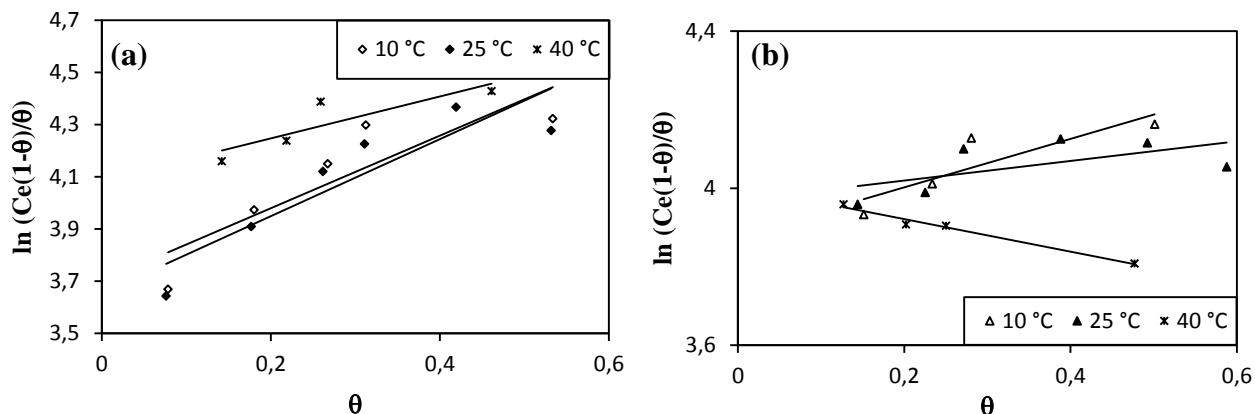


Figure.24. Isotherme de Fowler-Guggenheim de la BB (a) et la BA_{so.1}(b) à la température de 10°C, 25°C et 40°C.

Tableau.11 : Valeurs des paramètres de l'équation de Fowler-Guggenheim

Echantillon, T (°C) Paramètre	BB			BA _{so.1}		
	10°C	25°C	40°C	10°C	25°C	40°C
K_{FG} (L/mg)	0.025	0.026	0.017	0.021	0.019	0.118
W (kJ/mol)	1.64	1.83	1.04	0.725	0.307	-0.537
r²	0.769	0.809	0.753	0.760	0.366	0.979

La modélisation des résultats expérimentaux de sorption du colorant par les deux boues utilisant le modèle de Fowler-Guggenheim, révèlent que ce modèle ne peut pas décrire les données expérimentales de sorption par les deux types de sorbants utilisés, du fait des coefficients de détermination qui ne sont pas satisfaisants. La valeur de l'énergie d'interaction entre les molécules (W) est positive, ce qui signifie qu'il y a répulsion entre les molécules sorbées [11.12], avec une exception à la température de 40°C pour la BA_{so.1} où on a obtenu une valeur négative, il se peut que à cette température, il y a eu attraction entre les molécules sorbées.

1.3.4. Isotherme de Kiselev

La description des cinétiques d'adsorption par la relation de Kiselev est présentée sur la Figure.25. Le Tableau.12 regroupe les paramètres de l'équation de Kiselev ainsi que les coefficients de détermination.

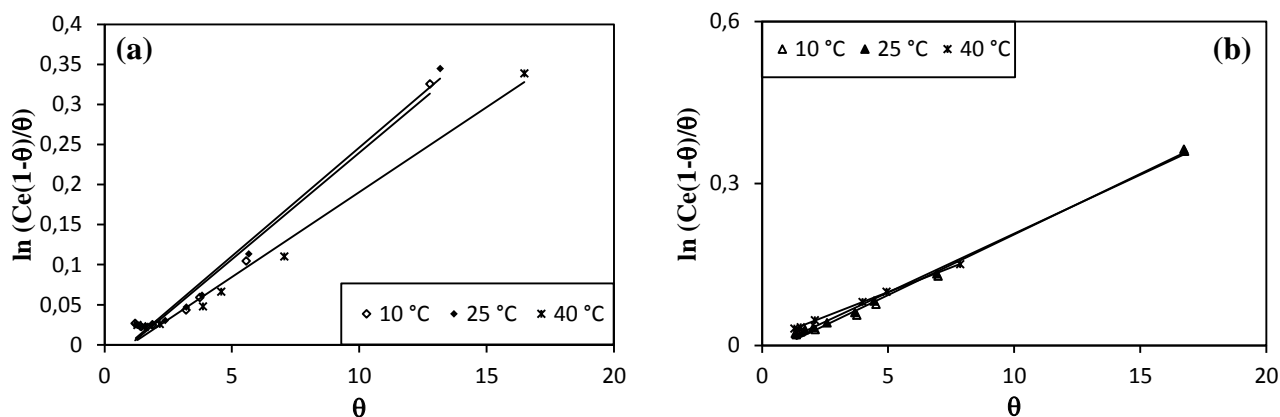


Figure.25. Isotherme de Kiselev de la BB (a) et la BAS_{0.1}(b) à la température de 10°C, 25°C et 40°C.

Tableau.12 : Valeurs des paramètres de l'équation de Kiselev

Echantillon, T (°C) Paramètre	BB			BAS _{0.1}		
	10°C	25°C	40°C	10°C	25°C	40°C
k_1 (L/mg)	0.026	0.027	0.021	0.022	0.021	0.018
k_n	-1.00	-0.889	-1.00	-0.864	-0.476	0.007
r^2	0.979	0.982	0.985	0.995	0.997	0.999

Les résultats représentés dans le Tableau ci-dessus indiquent que ce modèle décrit parfaitement les données expérimentales du fait que les coefficients de détermination sont élevés. La constante d'équilibre de formation de complexe entre les molécules adsorbées k_n est négative, ce qui indique qu'il n'y a pas de formation de complexe entre les molécules adsorbées. Cela n'était pas le cas pour la BAS_{0.1} à la température de 40°C ou ce modèle a montré une constante d'équilibre positive, ceci indique que à cette température il y a eu formation de complexe entre les molécules sorbées, ce résultat est en accord avec la modélisation des données expérimentales par le modèle de Fowler-Guggenheim où à cette même température on a trouvée qu'il y'a peut-être attraction entre les molécules sorbées.

1.3.5. Isotherme d'Harkins–Jura

Ce modèle a aussi été testé les résultats de modélisation sont présentés sur les Figures ci-dessous :

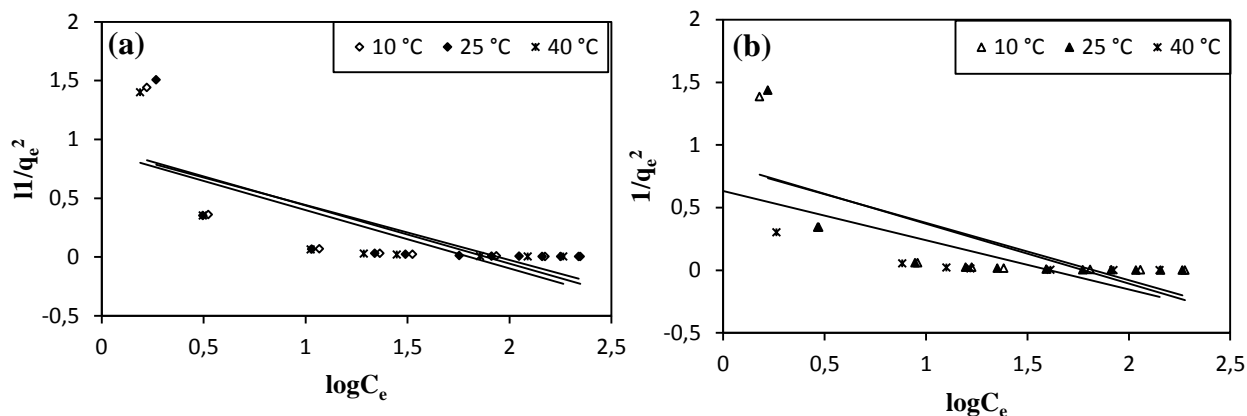


Figure.26. Isotherme de d'Harkins-Jura de la BB (a) et la BAS0.1(b) à la température de 10, 25 et 40°C.

Tableau.13 : Valeurs des paramètres du modèle d'Harkins–Jura

Echantillon, T (°C) Paramètre	BB			BAS0.1		
	10°C	25°C	40°C	10°C	25°C	40°C
A (mg ² /g ²)	2.024	2.132	2.016	2.096	2.188	2.545
B	1.885	1.942	1.806	1.778	1.829	1.608
r ²	0.571	0.538	0.574	0.542	0.524	0.635

Ce modèle et comme il est indiqué dans le Tableau.13, ne peut pas décrire les données expérimentales de sorption de la Rhodamine B par les deux types de boues, du fait des coefficients de détermination très faible.

1.4. Estimation des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° de la sorption de la Rhodamine B par la boue brute et la boue traitée sont calculés en utilisant l'équation (7) et l'équation (8) [13,14]:

La variation de l'énergie libre ΔG° :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln b \quad (7)$$

$$\ln b = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

où :

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K),

T : température (K),

b : constante de Langmuir (forme II) (L/mole).

Le Tableau.14 regroupe les paramètres thermodynamiques calculés pour les deux types de boues étudiées à la température de 10 et 25°C.

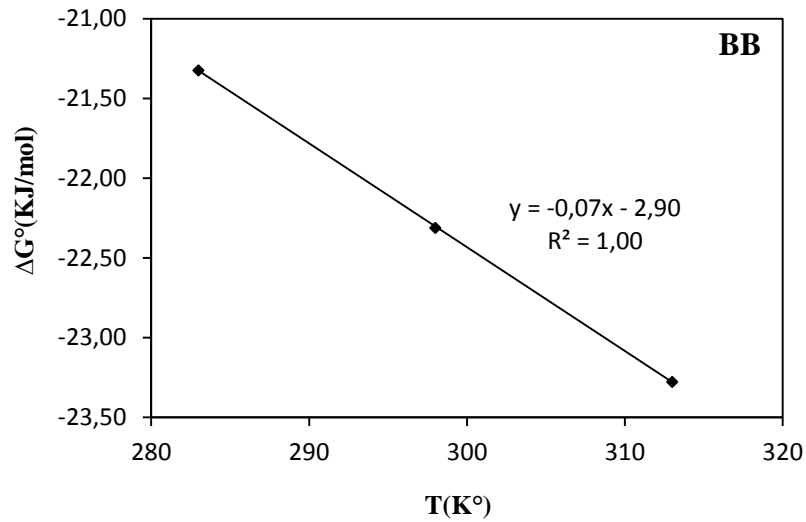


Figure.27. Variation de ΔG° en fonction de la température pour la BB.

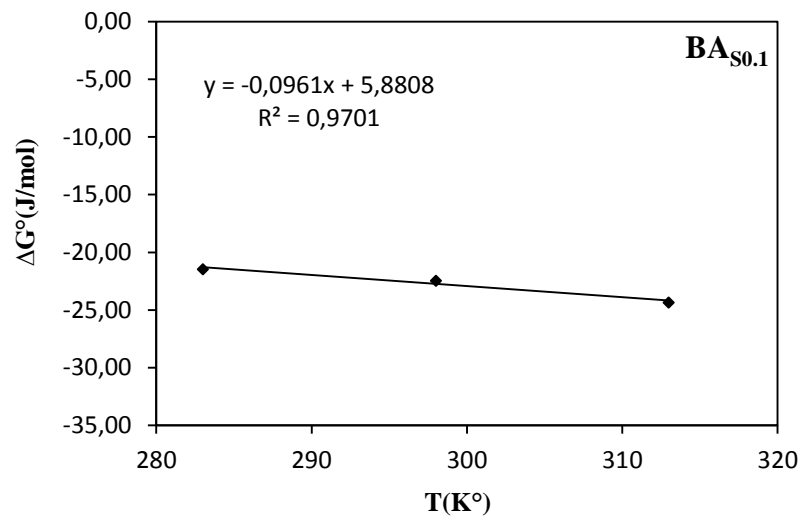


Figure.28. Variation de ΔG° en fonction de la température pour la BA_{S0.1}.

Tableau.14 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de la Rhodamine B par la BB.

T (K°)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K)
283	2.90	-21.32	0.085
298		-22.31	
313		-23.28	

Tableau.15 : Paramètres thermodynamiques de la sorption de la Rhodamine B par la BA_{S0.1}.

T (K°)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K)
283	5.88	-21.45	0.096
298		-22.45	
313		-24.33	

D'après les résultats regroupés dans les deux Tableaux ci-dessus on remarque que :

- La variation de l'énergie libre du processus est négative pour toutes les températures testées et pour les deux types de sorbants étudiés ($\Delta G^\circ < 0$) montrant la spontanéité du processus,
- La valeur positive de ΔH° pour les deux types de boues utilisées, indique l'endothermicité du processus globale de sorption,
- La valeur de la variation de l'entropie est petite et positive ce qui reflète l'affinité de la Rhodamine B à la surface des boues utilisées.

2. Conclusion

Cette partie à générer un certain nombre de données de sorption du colorant la Rhodamine B en phase aqueuse, sur les deux types de boues traitées chimiquement par l'acide sulfurique (BA_{S0.1}) et la boue à l'état brute (BB). L'utilisation de la boue brute avait pour but de tester à chaque étape l'effet de l'activation chimique sur la boue. Les paramètres opératoires tels que le pH, la température de la solution, la force ionique peuvent influencés le pourcentage d'enlèvement du sorbat. Des conditions opératoires optimales ont été déterminées afin d'atteindre un maximum de purification des eaux à traiter. Cependant, l'étude de ces paramètres nous a conduit à certaines constatations :

L'augmentation de la dose du sorbant entraîne une augmentation du pourcentage d'élimination du colorant avec un taux plus élevé pour la boue activée chimiquement par rapport à la boue brute. Ceci s'est traduit parfaitement dans la réduction du temps d'équilibre de 10 min pour une masse de 4 g de $BA_{S0.1}$ au lieu de 40 min pour la BB. La vitesse d'agitation ainsi que la température de la solution n'ont pas d'effet important sur l'amélioration des capacités de sorption du colorant quel que soit le type de boue utilisée. La sorption par la boue activée chimiquement ne s'est pas influencée par la présence de NaCl dans la solution tandis que cela n'était pas le cas pour la boue brute, ou nous avons observé une diminution dans la capacité de sorption. Probablement les cations de sel libérés en solution sont entrés en compétition avec le colorant pour occuper les sites de la surface du solide. Le pH de la solution n'avait pas un effet important dans l'intervalle de 6.41 (pKa) à 10, les phénomènes agissant sont probablement une attraction et une répulsion électrostatique simultanément, qui avaient pour effet de maintenir une sorption plus au moins stable dans cet intervalle de pH. À pH égale à 2 pour la boue traitée, et égale à 3 pour la boue brute, un maximum de sorption a été observé. A ces deux pH, l'explication électrostatique ne peut pas s'appliquer du fait des forces de répulsion qui devraient diminuer la sorption. Cependant, il est possible qu'il s'agit ici d'une chimisorption. Enfin, l'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la quantité sorbée pour les deux types de boues avec toujours un rendement plus élevé dans le cas de la boue traitée chimiquement par rapport à la boue brute.

Les cinétiques et les isothermes d'adsorption sont étudiées, discutées et modélisées par différentes équations, permettant de calculer les différents paramètres cinétiques et les constantes caractéristiques de chaque modèle d'isotherme utilisé, ainsi que les paramètres thermodynamiques.

L'étude cinétique de la Rhodamine B par les deux boues nous a renseignés sur le processus de sorption, les étapes limitantes du transfert de sorbat et le calcul des paramètres de sorption. Le processus de sorption du colorant par les deux boues est de pseudo-second-ordre. Tandis que le transfert du sorbat n'est pas régi par un seul mécanisme, la diffusion intra et extra-particulaire sont toutes les deux impliquées dans le transfert du sorbat vers la surface des deux boues selon le mécanisme suivant :

La diffusion dans les pores est impliquée dans le processus de sorption mais n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption. On constate que la sorption de la Rhodamine B par les deux sorbants est divisée en trois régions, une région linéaire au début qui représente une sorption rapide à la surface externe suivie d'une région de sorption progressive, représentant la diffusion dans les pores (diffusion intra-particulaire) et enfin une dernière étape

qui représente l'équilibre ou la diffusion intra-particulaire commence à ralentir en raison de la faible concentration du soluté en solution. Le transfert de masse externe (diffusion extra-particulaire) est le processus qui contrôle la sorption seulement au début.

La modélisation des isothermes de sorption de la Rhodamine B sur les deux sorbants testés permet d'établir les constatations suivantes :

La forme linéaire II de l'isotherme de Langmuir décrit parfaitement les données d'équilibre de sorption du colorant par les deux types de boues étudiées.

Le modèle de Freundlich décrit convenablement les données de sorption du colorant par les deux boues, ce modèle convient mieux que celui de Langmuir vu les coefficients de détermination obtenus qui sont plus élevés que ceux de Langmuir.

L'équation de Fowler-Guggenheim n'est pas appropriée pour décrire les données de sorption par contre la relation de Kiselev décrit parfaitement les données expérimentales, et nous renseigne qu'il n'y a pas de formation de complexe entre les molécules adsorbées avec une exception pour la BA_{S0.1} à la température de 40°C où il y a probabilité de formation de complexe entre les molécules sorbées, ce résultat est en accord avec la modélisation des données expérimentales par le modèle de Fowler-Guggenheim où à cette même température on a trouvé qu'il y a peut-être attraction entre les molécules sorbées. L'équation d'Harkins-Jura ne peut pas décrire les données expérimentales de sorption de la Rhodamine B par les deux types de boues.

Les paramètres thermodynamiques ont été calculés, les résultats obtenus montrent que le processus de sorption de colorant par les deux boues est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$), endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et qu'il y a affinité entre la Rhodamine B et la surface des boues.

3. Références

- [1] Xiaofei Xuea, Khalil Hanna, Nansheng Deng. Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. *Journal of Hazardous Materials* 166, 407–414. 2009.
- [2] Yupeng Guo, Jingzhe Zhao, Hui Zhang, Shaofeng Yang, Jurui Qi, Zichen Wang, Hongding Xu. Use of rice husk-based porous carbon for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions *Dyes and Pigments* 66, 123-128. 2005.
- [3] Hariprasad N., Anju S.G., Yesodharan E.P. and Yesodharan Suguna. Sunlight induced removal of Rhodamine B from water through Semiconductor Photocatalysis : Effects of Adsorption, Reaction Conditions and Additives. *Research Journal of Material Sciences*. ISSN 2320–6055. Vol. 1(4), 9-17, May.2013.
- [4] Hamdi M.H. Gad, Ashraf A. El-Sayed. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 168. 1070–1081. 2009.
- [5] M.V. Sureshkumar, C. Namasivayam. Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith *Environmental Chemistry Division, Department of Environmental Sciences, Bharathiar University, Coimbatore. Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* 317, 277–283. 2008.
- [6] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 144. 235–244. 2008.
- [7] B.H. Hameed. Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 161, 753–759. 2009.
- [8] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary,. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char. *Journal of Hazardous Materials* 153, 701–708. 2008.
- [9] Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 10, 3973-3993, 1960.

- [10] Stumm W., Morgan J.J. Aquatic chemistry, Wiley- interscience, John Wiley et Sons, 2nd edition, 1981/ I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem. Soc. 38 (11), 2221–2295, 1916.
- [11] Oualid Hamdaoui, Emmanuel Naffrechoux. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. Hazardous Materials 147, 381–394, 2007.
- [12] Ferrandon O., Bouabane H. et Mazet M. Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. Water Science, 8 (2), 183-200, 1995.
- [13] Yun Shi, Xiangzhen Kong, Caimeng Zhang, Yeming Chen, Yufei Hua. Adsorption of soy isoflavones by activated carbon: Kinetics, thermodynamics and influence of soy oligosaccharides. Chemical Engineering Journal 215–216, 113–121, 2013.
- [14] Yi Wang, Yang Mu, Quan-Bao Zhao, Han-Qing Yu. Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. Separation and Purification Technology 50, 1–7. 2006.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour but l'évaluation des paramètres d'activation chimique et physique de la boue et des pommes de cèdre sur la sorption de la Rhodamine B. Les paramètres d'activation étudiés étaient respectivement la température et la durée de calcination pour l'activation thermique ; le type d'agent activant chimique, sa concentration, le taux et la température d'imprégnation pour l'activation chimique. Les résultats de caractérisation des échantillons activés ont permis les constatations suivantes :

✓ Le pH_{PZC} augmente avec l'augmentation de la durée et la température de calcination. Dans le cas de l'activation chimique, l'augmentation de la concentration de chaque acide utilisé avait pour effet la diminution de pH_{PZC} .

✓ Le titrage de Bohem montre que la quantité de groupements fonctionnels basiques présents à la surface de la boue brute est plus importante que celle des groupements fonctionnels acides. L'activation acide de la boue a enrichie sa surface par des groupements fonctionnels acides. Ces résultats sont en accord avec ceux du pH_{PZC} , qui suggèrent que l'acidité augmente en fonction de la concentration des acides. L'activation thermique n'a pas d'effet sur la charge de surface du sorbant.

✓ L'analyse thermogravimétrique (ATG) des échantillons de boue a montré la présence de deux zones distinctes pour tous les échantillons de boue étudiés. La première perte de masse revient à la déshydratation des matériaux par élimination de l'eau physiosorbée à la surface et à l'intérieure des mésopores et micropores des échantillons. Tandis que la deuxième zone de perte de masse entre 200 et 450°C est peut-être attribuée à l'élimination d'eau de constitution (formation).

✓ L'observation des imageries de microscopie à balayage électronique (MEB) des échantillons de boue a montré que la boue traitée thermiquement (BC_{300,120}) et la boue brute (BB) présentent une structure dense, ne contenant, presque, pas de micropores, l'aspect général montre des grains solides de formes irrégulières et de taille importante. Des ressemblances peuvent être observées pour les échantillons activés chimiquement

(BA_{N0.1}, BA_{S0.1} BA_{P0.1}) qui présentent une taille des grains plus fine que celle de la boue à l'état brute (BB) de l'ordre de 5 µm.

✓ Les résultats de caractérisation aux rayons X, indiquent que la BA_{N0.1} et BA_{P0.1} ont conservé une structure comparable à celle de la boue brute, du fait de la présence des mêmes phases (Quartz, Alumina, Kaolinite et la Calcite en état de trace). Le traitement de la boue par calcination et par H₂SO₄, avait pour effet la disparition de la calcite, et l'apparition de l'hématite en état de trace à $2\theta(^{\circ})= 57.8$ pour la boue calcinée BC_{300.120}. Ces résultats nous permettent d'assimiler la composition de la boue utilisée dans cette étude à une argile, du fait que les phases détectées sont aussi caractéristiques de l'argile.

✓ La surface spécifique BET obtenue pour la boue activée par H₂SO₄ (BA_{S0.1}) ou calcinée BC_{300.120} s'est améliorée par rapport à celle à l'état brute (BB).

Sur la base des caractérisations effectuées, il peut être conclu que l'activation chimique est meilleure que la calcination comme technique de préparation des supports étudiés.

Les tests d'activation chimique et (ou) thermique de la boue et des pommes de cèdre ont été réalisés sur la sorption de la Rhodamine B. Les résultats obtenus montrent que la température de calcination optimale, pour laquelle on obtient la plus grande capacité de sorption du colorant, est de 300°C pour une durée de 120 min pour la boue, et 500°C pendant 270 min pour les pommes de cèdre. Les boues calcinées seraient un meilleur sorbant de la Rhodamine B que les pommes de cèdre. L'étude des paramètres d'activation chimique a conduit à plusieurs constatations :

- ✓ L'activation des deux sorbants par différents agents activant chimique a montré que l'activation par les acides est meilleure que celle par les bases. L'activation des pommes de cèdre par l'acide nitrique (PCA_N) présente la plus grande capacité de sorption (4.97 mg/g). L'activation chimique de la boue a montré que l'acide sulfurique serait le meilleur agent activant donnant la plus grande capacité de sorption ; suivi, en outre, de l'acide phosphorique H₃PO₄ et enfin l'acide nitrique HNO₃.
- ✓ La concentration de l'agent activant chimique a été testée, il a été trouvé que l'acide nitrique à une concentration de 2 mole/L et l'acide sulfurique à 0.1 mole/L, étaient les deux concentrations optimales utilisées pour l'activation des pommes de cèdre et la boue respectivement.
- ✓ Le taux d'imprégnation qui a assuré une très bonne imprégnation de sorbants lors

l'activation chimique été 25 :1 pour la boue et 20 :1 pour les pommes de cèdre.

- ✓ La température d'imprégnation n'avait pas d'effet sur l'activation chimique des précurseurs.

Le traitement chimique des deux sorbants, à ces conditions, était plus efficace que le traitement thermique, vue les valeurs, obtenues, de la capacité de sorption, élevée, et le temps d'équilibre réduit.

Enfin, et afin d'enrichir le travail nous avons étudié la sorption de la Rhodamine B par la boue traitée chimiquement à l'acide sulfurique à 0.1 mole/L ($BA_{S0.1}$) et la boue brute (BB). Des données de sorption du colorant basique la Rhodamine B par ces deux boues a été générée.

L'étude de l'effet de paramètres opératoires révèle que l'augmentation de la dose du sorbant de 0.25 à 6 g entraîne une augmentation du pourcentage d'élimination du colorant de 10.62 à 85.73% pour la BB et de 15.63 à 90.09 % pour la $BA_{S0.1}$. De même, le temps d'équilibre s'est vu réduit de 40 min pour la BB à 10 min pour la $BA_{S0.1}$ et ceci pour une masse de 4 g. Par ailleurs, La vitesse d'agitation et la température de la solution n'avaient pas d'effet remarquable sur la sorption des deux boues.

De plus, l'effet de la force ionique a été testé par l'utilisation de NaCl, ainsi la présence de sel en solution n'avait pas d'influence sur la sorption de colorant par la boue activée chimiquement ; alors que dans le cas de la boue brute une légère diminution dans la capacité de sorption a été observée. Le pH de la solution était presque stable dans l'intervalle de pH [6.41-10] ($pK_a=6.41$) pour les deux boues, les phénomènes agissant sont probablement une attraction et une répulsion électrostatique simultanément, dues à la nature amphotère du colorant à ces pH. À pH égale à 2 pour la boue traitée, et égale à 3 pour la boue brute, un maximum de sorption a été observé, suggérant la possibilité d'une chimisorption. Finalement, l'augmentation de la concentration initiale en colorant entraîne une augmentation de la quantité sorbée par les deux boues. Dans tous les cas étudier le rendement d'élimination du colorant obtenue par la boue activée chimiquement est plus important que celui obtenu par la boue brute.

Les modèles cinétiques de Weber et Morris et Boyd ont été appliqués aux résultats expérimentaux, il a été trouvé que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus de sorption, mais elle n'est pas le seul mécanisme limitant de la cinétique de sorption. Le transfert de masse externe (diffusion extra-particulaire) est le processus qui contrôle la sorption seulement au début. La cinétique de sorption deux boues est de pseudo-second-ordre.

Les isothermes de sorption de la Rhodamine B par les deux boues aux températures de 10, 25 et 40°C, ont montré une allure du type L. Ce qui signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et le sorbat pour occuper les sites de sorption.

Les résultats expérimentaux de sorption de la Rhodamine B par les deux boues ont été modélisés par plusieurs équations d'isothermes. Ainsi, les résultats obtenus ont permis d'établir les constatations suivantes :

Parmi les quatre formes linéaires de l'isotherme de Langmuir, la forme linéaire II décrit parfaitement les données d'équilibre de sorption du colorant par les deux types de boues étudiées. Le modèle de Freundlich convient mieux aux résultats expérimentaux que le modèle de Langmuir. Le modèle de Kiselev nous renseigne qu'il n'y a pas de formation de complexe entre les molécules adsorbées. Avec une exception à la température de 40°C pour la BA_{S0.1} où il y a eu probablement la formation de complexe entre les molécules sorbées.

Le modèle de Fowler- Guggenheim et d'Harkins–Jura, n'ont pas pu pas décrire les données d'équilibre de sorption par les deux boues.

Les paramètres thermodynamiques ont été calculé, les résultats obtenus montrent que le processus de sorption de colorant par les deux boues est spontané ($\Delta G^\circ < 0$), endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et qu'il y a affinité entre la Rhodamine B et la surface des boues.

A la fin, on peut conclure que les deux sorbants, la boue et les pommes de cèdre, sont de bons adsorbants pour le colorant cationique la Rhodamine B. La boue présente des avantages en termes de capacité de sorption et de temps d'équilibre par rapport aux pommes de cèdre. Comme la boue est à l'origine un déchet, sa réutilisation comme adsorbant est certainement souhaitable, dans un esprit de développement durable.

L'activation chimique des deux sorbants avait un rôle très important dans l'amélioration de la capacité de sorption. Ainsi, il serait intéressant d'élargir la gamme de polluants ou de tester l'efficacité de la boue activée sur un échantillon réel, tel que les rejets de l'industrie textile, ou encore des rejets de nature complexe, comme les lexiviats des centre d'enfouissement technique (CET). A cet effet, plusieurs perspectives intéressantes peuvent être envisagées : le traitement in situ en continu ou semi continu d'un rejet liquide d'origine industrielle. La régénération de boue utilisée et un autre point important à l'étudier.