

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

THESE

En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat LMD en Génie des Procédés
Option : Génie des Procédés



Présentée Par

Monsieur Omar KHELIFI

Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration

Soutenue publiquement le 01 juillet 2018, devant le jury composé de :

M. Hamid SATHA	Pr.	U. Guelma	Président
M. Abed Mohamed AFFOUNE	Pr.	U. Guelma	Rapporteur
M. Rachid DELIMI	Pr.	U. Annaba	Examineur
M. Abdelaziz SMARA	Pr.	U. Annaba	Examineur
Mme. Mouna NACEF	MCB	U. Guelma	Invitée

Année universitaire : 2017 / 2018

ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم إمكانية تحضير الفحم المنشط بواسطة حمأة مجاري المياه القذرة من أجل تثبيت و امتزاز شوارد النيكل (II) والإمتزاز التنافسي بين النيكل (II) والنحاس (II) من المحاليل المائية في النظام الثنائي. وقد تم تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفحم المنشط المحضّر. في الجزء الأول من الدراسة، أجريت تجارب الامتزاز في نظام مغلق بدلالة معاير العمل المختلفة. تم تحليل البيانات التجريبية بواسطة نماذج مختلفة. أظهرت النتائج أنّ نموذج فراندليش أعطى تمثيل أفضل لبيانات التوازن ($R^2 > 0.99$) وأقصى قدرة امتزاز للفحم المنشط قدرت ب 11.52 ملغ/غ على مستوى الطبقة الواحدة. تم مناقشة نتائج الدراسة الحركية باستخدام نماذج حركية مختلفة، وأظهرت تجارب الإمتزاز أن نموذج الدرجة شبه الثانية كان مناسباً تماماً للبيانات الحركية ($R^2 = 0.999$). بيّنت الدراسة الحرارية أنّ عملية الإمتزاز كانت ممكنة، عفوية، وماصة للحرارة. كما تمّ التوصل أنّ تجربة انتزاع شوارد النيكل (II) و تجديد الفحم المنشط تكون 100 % باستخدام حمض كلور الماء. في الجزء الثاني من هذه الدراسة، تم استخدام منهجية سطح الاستجابة لدراسة العوامل المؤثرة على قدرة الإمتزاز التنافسي بين شوارد النيكل (II) والنحاس (II). تمّ فحص اعتماد كفاءة إزالة المعادن وتحسينها وفقاً للتركيز الابتدائي لشوارد النيكل (II) ، والتركيز الابتدائي لشوارد النحاس (II)، والجرعة الممتز، الزمن ودرجة الحرارة. تمّ اختبار أهمية نماذج و معاملات الانحدار من خلال تحليل التباين (أنوفا). بيّنت الدراسة أنّ النتائج التي توقعتها النماذج في توافق جيّد مع النتائج المتحصّل عليها تجريبياً. تمّ العثور على أفضل الظروف لتكون 40 ملغ/ل لشوارد النيكل (II) ، 40 ملغ/ل لشوارد النحاس (II)، 4 غ/ل، 100 دقيقة و 30 درجة مئوية. كانت قدرة الإمتزاز الأعظمية للمعادن 7.48 ملغ/غ و 4.04 ملغ/غ لشوارد النيكل (II) والنحاس (II) على التوالي. أشارت نتائج هذه الدراسة إلى أن الفحم المنشط المحضّر من حمأة محطة معالجة المياه القذرة يمكن استعماله بشكل جيّد و فعّال من أجل امتزاز المعادن الثقيلة من المحاليل المائية للحفاظ على البيئة.

الكلمات المفتاحية: الإمتزاز، الفحم المنشط، حمأة محطة معالجة المياه القذرة، النيكل (II)، النحاس (II)، منهجية الاستجابة السطحية.

Résumé

L'objectif de cette étude est d'évaluer le potentiel du charbon actif préparé à partir des boues d'épuration pour l'adsorption des ions de Ni(II) et l'adsorption compétitive entre Ni(II) et Cu(II) à partir de solutions aqueuses dans un système binaire. Les propriétés physico-chimiques du charbon actif ont été déterminées. Dans la première partie, des expériences d'adsorption par lots ont été réalisées en fonction de différents paramètres de fonctionnement. Les données expérimentales ont été analysées par différents modèles d'isothermes. Le modèle de Freundlich montre une meilleure représentation des données d'équilibre ($R^2 > 0,99$) et la capacité maximale d'adsorption monocouche du charbon actif préparé est de $11,52 \text{ mg g}^{-1}$. L'étude cinétique a été discutée en utilisant différents modèles cinétiques et les expériences d'adsorption ont indiqué que le modèle du pseudo-second ordre convenait bien aux données cinétiques ($R^2=0,999$). Les paramètres thermodynamiques ont également été évalués. Nous avons trouvé que le processus d'adsorption était faisable, spontané et endothermique. L'expérience de désorption et la récupération des ions de Ni(II) s'est avérée complète (100 %) en utilisant l'acide chlorhydrique. Dans la deuxième partie de cette étude, la méthodologie de surface de réponse (RSM) a été utilisée pour étudier les effets des paramètres opérationnels sur la capacité d'adsorption compétitive des ions Ni (II) et Cu (II). La signification des modèles et des coefficients de régression ont été testés par l'analyse de variance (ANOVA). Les résultats prédits par les modèles se sont révélés en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement ($R^2 = 0,98$ et $0,97$ et $\text{Adj-}R^2 = 0,96$ et $0,95$ pour les ions Ni (II) et Cu (II), respectivement). Les conditions optimales révélées par cette méthode sont comme suit : de 40 mg L^{-1} pour les ions Ni (II), 40 mg L^{-1} pour les ions Cu (II), dose d'adsorbant de 4 g L^{-1} , temps de contact de 100 min et $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Dans les conditions optimales, la capacité d'adsorption maximale des deux métaux était de $7,48 \text{ mg g}^{-1}$ et de $4,04 \text{ mg g}^{-1}$ pour les ions de Ni (II) et Cu (II), respectivement. Les résultats de cette étude suggèrent que le charbon actif préparé à partir des boues d'épuration pourrait être utilisé avantageusement pour l'adsorption des métaux lourds à partir de solutions aqueuses.

Mots-clés: Adsorption, charbon actif, boues d'épuration, Ni(II) et Cu(II), méthodologie de surface de réponse.

Abstract:

This study aims to assess the potential of activated carbon prepared from sewage sludge for Ni(II) ions adsorption in single system and competitive adsorption between Ni(II) and Cu(II) from aqueous solutions in binary system. Activated carbon physico-chemical properties were determined. In the first part, Batch adsorption experiments were performed as a function of different operating parameters. The experimental data were analyzed by different isotherm models. The Freundlich model showed better representation of equilibrium data ($R^2 > 0.99$) and the maximum monolayer adsorption capacity of the prepared activated carbon was found to be 11.52 mg g^{-1} . The kinetics study was discussed using different kinetic models and the adsorption experiments indicated that the pseudo-second order model well fitted the kinetic data ($R^2 = 0.999$). Thermodynamic parameters have also been evaluated. It was found that the adsorption process was feasible, spontaneous and endothermic. Desorption experiment and recovery of Ni(II) ions was found to be 100 % using hydrochloric acid. In the second part of this study, response surface methodology (RSM) was used to study the effects of operational parameters on the competitive adsorption capacity of Ni(II) and Cu(II) ions. The dependency of metal removal efficiency was examined and optimized towards various parameters including initial Ni(II) ions concentration, initial Cu(II) ions concentration, adsorbent dose, contact time and temperature using central composite design (CCD) under response surface methodology (RSM) approach. The significance of the models and regression coefficients were tested by the analysis of variance (ANOVA). The results predicted by the models were found to be in good agreement with those obtained by performing experiments ($R^2 = 0.98$ and 0.97 and $\text{Adj-}R^2 = 0.96$ and 0.95 for Ni(II) and Cu(II) ions, respectively). The optimum conditions were found to be 40 mg L^{-1} for Ni(II) ions, 40 mg L^{-1} for Cu(II) ions, 4 g L^{-1} for adsorbent dose, 100 min for contact time and $30 \text{ }^\circ\text{C}$ for temperature. Under optimal conditions, maximum adsorption capacity of both metals were 7.48 mg g^{-1} and 4.04 mg g^{-1} for Ni(II) and Cu(II) ions, respectively. The results of this study suggest that the activated carbon prepared from sewage sludge could be used beneficially for heavy metals adsorption from aqueous solutions for environmental cleaning purpose.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Sewage sludge, Ni(II) and Cu(II) ions, Response surface methodology.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je dois remercier *ALLAH* le tout puissant qui m'a donné l'envie, la volonté, la force, le courage et la patience pour mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (LAIGM) à l'université 8 Mai 1945 Guelma. Je tiens à remercier le directeur du laboratoire, Professeur **Mohamed El Hocine BENHAMZA**, de m'avoir accueilli dans le laboratoire et de m'avoir aidé dans mon travail de thèse.

J'adresse tous mes sincères remerciements à mon directeur de thèse le Monsieur **Abed Mohamed AFFOUNE**, Professeur à l'Université 8 Mai 1945 Guelma, pour la confiance qu'il m'a témoignée en me proposant ce sujet, comme je lui exprime ma reconnaissance pour avoir dirigé ce travail, pour ses aides, pour ses bonnes orientations et ses bons conseils.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur **Hamid SATHA**, Professeur à l'Université 8 Mai 1945 Guelma, pour l'intérêt qu'il a porté d'accepté de juger et de présider le jury de cette thèse de doctorat.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir Monsieur **Rachid DELIMI**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar - Annaba, et Monsieur **Abdelaziz SMARA**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar - Annaba, les assurant que leurs critiques auront le plus grand intérêt de ma part et que leurs conseils seront suivis et pris en considération.

J'adresse tous mes sincères remerciements au **Dr. Mouna NACEF**. Je la remercie particulièrement pour ses conseils, ses orientations, ses encouragements, ses remarques fructueuses et ses critiques avisées.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux **Dr. Mohamed Lyamine CHELAGHMIA**, **M. Rabah KSOURI**, **Dr. Ilhem DJAGHOUT**, **Pr. Soraya NIGRI** et **Mme. Houda BOUKHEDENNA** pour leurs aides, soutiens et serviabilités. Je ne saurais oublier d'exprimer ma sincère amitié à mon frère et mon ami **Bachir BENSEGHIR**, que j'ai passé avec lui des années inoubliables durant la préparation de ce travail. Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer ma famille et mes amis sans exception.

Omar KHELIFI

À

- *Ma mère et mon père ;*
- *Mes frères et mes sœurs ;*
- *Mon cousin Abdeldjabar ;*
- *Mes collègues et mes élèves du lycée SADOK LHADJ – NAAMA.*
- *Mes collègues et mes amis sans exception.*

Je dédie ce modeste travail.

TABLE DES MATIERES

Liste des figures	i
Liste des tableaux	iii
Liste des abréviations	v
Liste des symboles	vi
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction.....	8
I.2. Pollution par les métaux lourds	8
I.2.1. Généralité sur les métaux lourds.....	8
I.2.2. Devenir des métaux lourds dans l'environnement	9
I.2.3. Toxicité des métaux lourds	10
I.2.4. Pollution par le nickel.....	11
I.2.5. Pollution par le cuivre	12
I.2.6. Normes et réglementation.....	12
I.2.7. Techniques d'élimination des métaux lourds.....	13
I.3. Phénomène d'adsorption.....	13
I.3.1. Généralité sur l'adsorption	13
I.3.2. Description du mécanisme d'adsorption.....	15
I.3.3. Type d'adsorbants	16
I.3.4. Etude du phénomène d'adsorption	18
I.3.4.1. Facteurs influençant sur l'adsorption.....	18
I.3.4.2. Classification des isothermes d'adsorption.....	19
I.3.4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	22
I.3.4.4. Cinétique d'adsorption	26
I.3.4.5. Etude thermodynamique de l'adsorption	28
I.4. Charbon actif	29
I.4.1. Généralité sur charbon actif.....	29
I.4.2. Procédés de préparation du charbon actif	30
I.4.2.1. Procédés de carbonisation	30
I.4.2.2. Procédés d'activation	31
I.5. Boues des stations d'épuration et leur valorisation	31
I.5.1. Généralité sur les boues d'épuration.....	31
I.5.2. Impact des boues d'épurations sur l'environnement	32
I.5.3. Différentes filières de traitement des boues d'épuration.....	33
I.5.4. Devenir et valorisation des boues d'épuration	33
I.6. Synthèse des travaux réalisés sur la préparation du charbon à partir des boues d'épuration	35
I.6.1. Activation.....	35
I.6.2. Carbonisation	39
I.7. Synthèse des travaux réalisés sur l'adsorption du nickel sur charbon actif	41
I.7.1. Adsorption sur charbon actif préparé à partir des boues d'épuration	41
I.7.2. Adsorption sur charbon actif préparé à partir des autres précurseurs.....	41
I.8. Synthèse des travaux réalisés sur l'adsorption compétitive du nickel-cuivre sur charbon actif.....	42
I.9. Conclusion	43
Références bibliographiques	44

CHAPITRE II

REACTIFS, MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction	60
II.2. Réactifs utilisés.....	60
II.3. Prétraitement de la boue d'épuration	60
II.4. Méthodes physico-chimiques d'analyses de la boue d'épuration.....	61
II.4.1. Mesure de pH et de conductivité	61
II.4.2. Mesure de la densité	61
II.4.3. Détermination de la matière sèche.....	63
II.4.4. Dosage de quelques métaux lourds (Ni et Cu).....	63
II.4.5. Rendement de la préparation et perte de masse	65
II.5. Procédure de préparation du charbon actif.....	65
II.6. Méthodes de caractérisation du charbon préparé	66
II.6.1. Analyse physico-chimiques	66
II.6.2. Analyse granulométrique.....	69
II.6.3. Analyse de la surface spécifique par BET	70
II.6.4. Analyse par diffraction des rayons X	71
II.6.5. Analyse par spectroscopie IRTF.....	72
II.6.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	73
II.7. Protocole expérimental d'adsorption	74
II.7.1. Effet du pH.....	74
II.7.2. Effet de la concentration initiale et étude des isothermes	74
II.7.3. Effet du temps de contact et étude cinétique.....	75
II.7.4. Effet de la température et étude thermodynamique	75
II.7.5. Désorption et régénération du charbon actif	75
II.8. Plan d'expérience utilisé pour l'étude de l'adsorption compétitive entre Ni et Cu	75
II.9. Conclusion.....	77
Références bibliographiques	78

CHAPITRE III

ANALYSE DES BOUES D'EPURATION ET CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF PREPARE DE LA BOUE D'EPURATION

III.1. Introduction.....	80
III.2. Caractérisation du charbon actif préparé	80
III.2.1. Analyse physico-chimiques.....	80
III.2.2. Analyse de la surface spécifique par BET	80
III.2.3. Analyse granulométrique	82
III.2.4. Analyse par diffraction des rayons X	83
III.2.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	84
III.2.6 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)	84
III.3. Conclusion	86
Références bibliographiques	87

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ADSORPTION DU NICKEL SUR LE CHARBON ACTIF PREPARE

IV.1. Introduction.....	89
IV.2. Effet des paramètres opératoires sur l'adsorption du nickel	89
IV.2.1. Effet du pH	89
IV.2.2. Effet de la dose d'adsorbant.....	90
IV.2.3. Effet de la concentration initiale	91
IV.2.4. Effet du temps de contact.....	92

IV.2.5. Effet de la température	93
IV.3. Etude des isothermes d'adsorption	94
IV.4. Etude cinétique d'adsorption :	97
IV.5. Mécanisme d'adsorption	100
IV.6. Etude thermodynamique d'adsorption.....	104
IV.7. Désorption du nickel et régénération du charbon actif utilisé.....	106
IV.8. Conclusion	106
Références bibliographiques	107

CHAPITRE V

**ETUDE DE L'ADSORPTION COMPETITIVE DU NICKEL ET LE CUIVRE PAR
UTILISATION DU PLAN D'EXPERIENCE**

V.1. Introduction	109
V.2. Conception composite centrale et développement d'un modèle de régression	109
V.4. Analyse statistique.....	114
V.5. Effets principaux des paramètres	115
V.5.1. Effets principaux des paramètres.....	115
V.5.2. Effets des interactions des paramètres	117
V.6. Optimisation des paramètres opératoires	119
V.7. Conclusion.....	120
Références bibliographiques	122
Conclusion générale	123

Production Scientifique

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : La répartition des utilisations du nickel.	11
Figure I.2 : La répartition des utilisations du cuivre.	12
Figure I.3 : Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant.	16
Figure I.4 : Classification des isothermes pour un adsorbant liquide selon Gilles <i>et al.</i>	21
Figure I.5 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption pour un adsorbant gazeux.	21
Figure I.6 : Différentes filières de traitements des boues d'épuration.	33

CHAPITRE II REACTIFS, MATERIELS ET METHODES

Figure II.1 : Schéma de la détermination de la densité apparente.	62
Figure II.2 : Schéma de la détermination de la densité absolue.	62
Figure II.3 : Schéma synoptique de préparation du charbon actif à partir des boues d'épuration.	66
Figure II.4 : Schéma d'un diffractomètre des rayons X.	72
Figure II.5 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS"	73

CHAPITRE III ANALYSE DES BOUES D'EPURATION ET CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF PREPARE DE LA BOUE D'EPURATION

Figure III.1 : Isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ (77 K) sur le charbon actif préparé.	81
Figure III.2 : Analyse granulométrique du charbon actif préparé.	82
Figure III.3 : Diffractogramme du charbon actif préparé par DRX.	83
Figure III.4 : Image par microscopie électronique à balayage de la boue d'épuration (a) et du charbon actif préparé (b).	84
Figure III.5 : Les spectres IRTF du charbon actif, avant adsorption, après adsorption et après la désorption des ions Ni (II).	85

CHAPITRE IV ETUDE DE L'ADSORPTION DU NICKEL SUR LE CHARBON ACTIF PREPARE

Figure IV.1 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption des ions Ni(II) par le charbon actif préparé (dose d'adsorbant: 4 g L ⁻¹ , C ₀ : 50 mg L ⁻¹ , T: 25 ± 1 °C, t: 90 min).	90
Figure IV.2 : Effet de la dose du charbon actif préparé sur l'adsorption des ions de Ni(II) (C ₀ : 50 mg L ⁻¹ , T: 25±1 °C, pH: 5,6, t: 90 min).	91
Figure IV.3 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du Ni(II) (dose d'adsorbant: 4 g L ⁻¹ , pH: 5,6 ; T: 25±1 °C, t: 90 min).	92
Figure IV.4 : Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions de Ni(II) (dose d'adsorbant: 4 g L ⁻¹ , C ₀ : 50 mg L ⁻¹ , pH: 5,6 ; T: 25 ± 1 °C).	93
Figure IV.5 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption de Ni(II) (dose d'adsorbant: 4 g L ⁻¹ , C ₀ : 50 mg L ⁻¹ , pH: 5,6 ; t: 90 min).	94
Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption des ions de Ni(II) sur le charbon actif préparé.	95
Figure IV.7 : Différentes isothermes d'adsorption des ions de Ni(II) sur le charbon actif préparé.	96
Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption des ions de Ni(II) sur le charbon actif préparé.	98
Figure IV.9 : Modèle de diffusion intraparticulaire.	100
Figure IV.10 : Tracé de détermination du coefficient de diffusion du film (D _l).	101

Figure IV.11 : Tracé de détermination du coefficient de diffusion (D_2).....	102
Figure IV.12 : Tracé de l'équation de Vant'Hoff.	104

CHAPITRE V

ETUDE DE L'ADSORPTION COMPETITIVE ENTRE LE NICKEL ET LE CUIVRE PAR UTILISATION DU PLAN D'EXPERIENCE

Figure V.1 : Capacité d'adsorption prédite en fonction de la capacité d'adsorption réelle des ions de Ni(II) (a) et Cu(II) (b).....	115
Figure V.2 : Les effets principaux des différents paramètres sur la capacité d'adsorption des ions de Ni (II) et Cu (II).....	116
Figure V.3 : Les surfaces de réponses des effets d'interaction des paramètres signifiants sur la capacité d'adsorption des ions de Ni(II).	117
Figure V.4 : Les surfaces de réponses des effets d'interaction des paramètres signifiants sur la capacité d'adsorption des ions de Cu(II).	118

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde.....	9
Tableau I.2 : Les sources, les effets et limites selon l’OMS de certains métaux lourds.	10
Tableau I.3 : Teneurs limites en éléments métalliques des rejets de l’industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie.	13
Tableau I.4 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.	15
Tableau I.5 : Caractéristiques des principaux adsorbants.....	18
Tableau I.6 : Différents types des principaux modèles des isothermes d’adsorption.	26
Tableau I.7 : Quelques travaux effectués sur préparation du charbon actif par activation physique des boues d’épurations.	36
Tableau I.8 : Quelques travaux effectués sur préparation du charbon actif par activation chimique des boues d’épurations.	38
Tableau I.9 : Quelques travaux effectués sur la préparation du charbon actif par carbonisation des boues d’épurations	40
Tableau I.10 : Synthèse de quelques travaux sur adsorption des ions de nickel.....	42

CHAPITRE II
REACTIFS, MATERIELS ET METHODES

Tableau II.1 : Gamme expérimentale et niveaux de variables indépendantes ...	76
---	----

CHAPITRE III
ANALYSE DES BOUES D’EPURATION ET CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF PREPARE DE LA BOUE D’EPURATION

Tableau III.1 : Paramètres physico-chimiques du charbon actif préparé.	80
Tableau III.2 : Paramètres texturales du charbon actif préparé.....	81

CHAPITRE IV
ETUDE DE L’ADSORPTION DU NICKEL SUR LE CHARBON ACTIF PREPARE

Tableau IV.1 : Les paramètres d’adsorption pour les différents modèles étudiés.	95
Tableau IV.2 : Comparaison de la capacité d’adsorption des ions de Ni(II) par le charbon actif préparé avec autres adsorbants de la littérature.	97
Tableau IV.3 : Cinétique d’adsorption des ions du Ni(II) par le charbon actif préparé.....	99
Tableau IV.4 : Valeurs des paramètres des coefficients de diffusion et de transfert de matière externe.....	104
Tableau IV.5 : Paramètres thermodynamiques d’adsorption des ions du Ni(II) par charbon actif préparé.	105

CHAPITRE V
ETUDE DE L’ADSORPTION COMPETITIVE DU NICKEL ET LE CUIVRE PAR UTILISATION DU PLAN D’EXPERIENCE

Tableau V.1 : Matrice de la conception expérimentale et résultats de la capacité d’adsorption de Ni(II) (Y_1) et Cu(II) (Y_2).	110
--	-----

Tableau V.2 : Analyse statistiques des modèles séquentiels pour la capacité d'adsorption des ions Ni (II).	111
Tableau V.3 : Analyse statistiques des modèles séquentiels pour la capacité d'adsorption des ions Cu (II).	111
Tableau V.4 : Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du nickel.	113
Tableau V.5 : Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du cuivre.	114
Tableau V.6 : Les paramètres optimaux et validation des deux modèles.	119
Tableau V.7 : Quelques propriétés physico-chimiques de l'ion Ni(II) et de Cu(II).	120

LISTE DES ABREVIATIONS

ANOVA	Analyse of variances
ASAP	Accelerated Surface Area and Porosimetry System
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWWA	American Water Works Association
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CAG	Charbon actif en grain
CAP	Charbon actif en poudre
CCD	Central Composite Design
CDC	Centers for Disease Control and Prevention
CEN	Comité Européen de Normalisation
CIRC	Centre internationale pour la recherche sur le cancer
DRX	Diffraction des rayons X
DOE	Design Of Experiments
EPS	Substances polymériques extracellulaires
ETM	Eléments traces métalliques
FAO	Food and Agriculture Organization
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
IUPAC	International union of pure and applied chemistry
JECFA	Joint Expert Committee on Food Additives
JCPDS	Joint committee for powder diffraction standards
MEB	Microscopie électronique à balayage
MES	Matières en suspension
MLE	Membranes liquides à émulsion
MLS	Membranes liquides supportées
MLV	Membranes liquides volumiques
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
RSM	Responce surface methodology
SAA	Spectroscopie d'absorption atomique
STEP	Station d'épuration
WHO	World Health Organisation

LISTE DES SYMBOLES

A	Concentration initiale en nickel (mg L^{-1})
B	Constante de Temkin liée à l'énergie d'adsorption (J mol^{-1})
B	Concentration initiale en cuivre (mg L^{-1})
C	Dose d'adsorbant (g L^{-1})
C_a	Concentration d'équilibre des ions de Ni(II) dans le charbon actif (mg L^{-1})
C_e	Concentration d'équilibre des ions de Ni(II) dans la phase liquide (mg L^{-1})
C_i	Concentration initiale de la solution de bleu de méthylène (mg L^{-1})
C_r	Concentration résiduelle de la solution de bleu de méthylène (mg L^{-1})
C_t	Concentration des ions de Ni(II) à l'instant t (mg L^{-1})
C_s	Solubilité du soluté (g L^{-1})
C_0	Concentration initiale des ions de Ni(II) (mg L^{-1})
D	Temps de contact (min)
D_p	Diamètre moyen des pores (nm)
E	Température ($^{\circ}\text{C}$)
E	Energie d'adsorption (kJ mol^{-1})
g_0	Poids de la fiole vide (g)
g_1	Poids de la fiole + boue (g)
g_2	Poids de la fiole + boue + eau distillée (g)
g_3	Poids de la fiole + eau distillée (g)
h	Taux d'adsorption initial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k	Constante de vitesse ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
k_{id}	Constante de la diffusion intra particulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
k_1	rate constant of pseudo-first order adsorption (min^{-1})
k_2	rate constant of pseudo-second order adsorption ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
K_c	Constante d'équilibre
K_F	Constante de Freundlich (mg g^{-1}) (L g^{-1}) ^{1/n}
K_L	Constante de Langmuir (L mg^{-1})
K_T	Constante de Temkin d'adsorption (L mg^{-1})
L	Hauteur du récipient (cm)
m	Masse du charbon actif (g)

M	Masse du récipient vide (g)
M'	Masse du récipient plein (g)
n	Constante de Freundlich (facteur d'hétérogénéité)
q_e	Capacité d'adsorption des ions de Ni(II) à l'équilibre (mg g^{-1})
q_{max}	Capacité d'adsorption maximale des ions de Ni(II) (mg g^{-1})
q_t	Capacité d'adsorption des ions de Ni(II) à l'instant t (mg g^{-1})
r	Rayon du récipient (cm)
R	Taux d'élimination des ions de Ni(II) (%)
R_L	Facteur de séparation (constante de Langmuir)
R^2	Coefficient de détermination
S_{BET}	Surface spécifique de BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
t	Temps (min)
T	Température absolue (K)
V	Volume de solution (L)
V_m	Volume molaire du nickel ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
V_{mes}	Volume des mesopores ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_{mic}	Volume des micropores ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_T	Volume total des pores ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
x	Masse adsorbée à l'équilibre (g)
Y_1	Capacité d'adsorption du nickel dans le système binaire (Ni-Cu) (mg g^{-1})
Y_2	Capacité d'adsorption du cuivre dans le système binaire (Ni-Cu) (mg g^{-1})
α	Constante d'Elovich représente le taux d'adsorption initial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
β	Constante de désorption du modèle d'Elovich (g mg^{-1})
φ	Paramètre d'association du solvant
ΔG^0	Variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ mol^{-1})
ΔH^0	Variation de l'enthalpie (kJ mol^{-1})
ΔS^0	Variation de l'entropie ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

INTRODUCTION GENERALE

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel. Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique (Errais, 2011). Les accroissements démographiques, économiques et urbains sont à l'origine de différentes sources de pollution environnementale (pollution atmosphérique, pollution des eaux de surfaces et profondes, pollution du sol, etc.), et ce, en particulier dans les pays en développement moins préoccupés et moins sensibilisés par les risques sanitaires concomitants.

L'eau est la ressource la plus essentielle naturelle de la terre, sans laquelle la vie serait impossible. Les ressources en eau sont de plus en plus contaminées par les activités anthropiques qui se traduisent par la pollution. La pollution métallique des eaux naturelles est l'une des préoccupations mondiale en raison des différents risques sanitaires répertoriés par les instances internationales comme l'organisation mondiale de la santé (OMS) ou l'agence de protection de l'environnement (APE). Parmi les polluants largement recherchés en raison de leurs toxicités avérées, on cite les métaux lourds, ou éléments traces métalliques (ETM). Les organes cibles de cette toxicité sont : le système nerveux, le sang, la moelle osseuse et bien d'autres organes. Ces polluants métalliques existent naturellement dans la croûte terrestre (Harmens *et al.*, 2007) en plus de leurs adjonctions par les différentes activités humaines comme par exemple la combustion du charbon et du pétrole, les tanneries, les fertilisants chimiques, les insecticides, les fongicides, etc.

En termes de prévention, suffisamment de normes et réglementations nationales et internationales, sont instaurées dans ce contexte. A titre d'exemple, et pour les métaux qui font l'objet de cette étude, l'OMS a recommandé pour l'eau potable, une concentration maximale admissible de $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ pour le Ni(II) et 2 mg L^{-1} pour le Cu(II). Malheureusement, l'application de ces règles et normes de bonne conduite restent souvent l'apanage des pays développés. Pour contrer cette pollution et les risques sanitaires souvent irréversibles qui en découlent, le traitement reste la solution de bon choix. Il existe un bon nombre de processus de traitement de la pollution métallique, en l'occurrence, la précipitation (Giannopoulou & Panias, 2008), la filtration membranaire (Landaburu-

Aguirre *et al.*, 2012), l'échange d'ions (Alyüz & Veli, 2009), l'extraction liquide-liquide (Senol, 2004), l'électrodéposition (Dermentzis, 2010), l'adsorption (Faraji *et al.*, 2015), les procédés d'oxydation avancée tels que la photoréduction par TiO₂ (Djellabi & Ghorab, 2014) ainsi que les procédés biologiques (Chen *et al.*, 2005). Parmi ces procédés, l'adsorption est considérée comme une méthode adéquate pour l'élimination des métaux lourds à partir des eaux usées en raison de sa simplicité, son coût réduit et son rendement (Nouacer, 2015).

Le charbon actif est un adsorbant potentiel pour éliminer les métaux lourds à partir des effluents aqueux en raison de sa grande surface, structure microporeuse, capacité d'adsorption élevée, nature chimique de sa surface et régénération relativement facile (Yacoumi & Tien, 1995). Cependant, le charbon actif commercial possède quelques inconvénients comme le coût élevé et la difficulté de régénération après saturation en polluant, ce qui a conduit les chercheurs à trouver d'autres matériaux (Nouacer, 2015).

Plusieurs chercheurs ont montré que le charbon actif peut être produit à partir d'une variété de matériaux à haute teneur en carbone. Ces matériaux sont généralement des précurseurs organiques et beaucoup de ces derniers ont été testés pour l'élimination des métaux lourds. On peut citer la fibre de noix de coco (Kadirvelu *et al.*, 2001), les coquilles d'amande (Hasar, 2003), les tiges de riz (Faraji *et al.*, 2015), les pneus usés (Gupta *et al.*, 2014), les coquilles de noix de cajou (Kumar *et al.*, 2011), la balle de riz (Krishnani *et al.*, 2008), les déchets de thé (Malkoc & Nuhoglu, 2005), les résidus de café (Karagöz *et al.*, 2008), les coquilles de noisette (Demirbaş *et al.*, 2002), les noyaux d'abricot (Kobyta *et al.*, 2005), les noyaux d'olives (Alslaibi *et al.*, 2013 ; Hamouche, 2013), les noyaux de dattes (Ziati, 2011 ; Hamouche, 2013), les boues d'épuration (Zhai *et al.*, 2004 ; Wang *et al.*, 2011).

Grace à leur grande teneur en carbone, les boues d'épurations peuvent être une source importante pour la préparation du charbon actif. De plus, cette technique représente une opportunité car elle permet de réduire le volume des boues d'épuration et de donner un sous produit réutilisable. Au cours des dernières années, diverses études ont démontré le potentiel du charbon actif préparé à partir des boues d'épuration pour l'adsorption des métaux lourds à partir des solutions aqueuses. Parmi lesquelles on rapporte dans une liste non exhaustive ; l'élimination des ions de nickel (Ni²⁺) (Zhai *et al.*, 2004), les ions de cuivre (Cu²⁺) (Wang *et al.*, 2011), les ions de plomb (Pb²⁺) (Lin *et al.*, 2012), les ions de chrome (Cr³⁺) (Rozada *et al.*, 2008), les ions de cadmium (Cd²⁺) (Zhai *et al.*, 2004), etc.

L'objectif de cette étude est de préparer un charbon actif à partir des boues d'épuration issues de la station d'épuration des eaux usées urbaines de la ville de Guelma en utilisant l'imprégnation dans une solution de KOH comme méthode d'activation chimique. Le charbon actif préparé est testé pour l'élimination des ions de Ni(II) et de Cu(II) à partir des solutions aqueuses. Le charbon actif préparé a été caractérisé par analyse de la surface spécifique (BET), analyse granulométrique, analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse par spectrométrie de diffraction des rayons X (DRX)). Dans une première étape des essais d'adsorption des ions de nickel Ni(II) en système batch, ont été réalisés afin de trouver les conditions optimales d'adsorption. Dans une seconde étape, le même charbon actif élaboré est utilisé pour étudier la compétition d'adsorption entre les ions de Ni(II) et les ions de Cu(II) par plan d'expériences.

Cette thèse est organisée en cinq chapitres :

Dans le premier, nous donnons une synthèse bibliographique qui rassemble des généralités et des données essentielles sur la pollution par les métaux lourds (particulièrement par le nickel et cuivre). L'adsorption étant la technique principale utilisée dans ce travail, elle a été revue en détails. La synthèse bibliographique qui termine ce chapitre donne l'état de l'art des travaux réalisés sur la préparation du charbon actif par les boues d'épuration, sur l'adsorption des ions de nickel par charbon actif et ainsi les travaux réalisés sur l'adsorption compétitive entre les ions de nickel et du cuivre.

Le second chapitre est consacré à la présentation de la méthodologie et des matériels utilisés dans le prétraitement de la boue d'épuration utilisée, la préparation du charbon actif et la caractérisation de la boue d'épuration et du charbon actif préparé, de plus nous avons parlé sur le plan expérimental de déroulement des expériences d'adsorption.

Le troisième chapitre de cette thèse est destiné à la présentation des résultats des analyses physico-chimiques de la boue d'épuration et à la caractérisation du charbon actif préparé à l'aide des différentes méthodes de caractérisation avec leurs discussions.

Le quatrième chapitre est concentré sur les résultats de l'effet des différents paramètres opératoires sur l'adsorption des ions de Ni(II) en mode statique (système batch), ainsi que les résultats de l'étude des isothermes, étude cinétique et thermodynamique de ce processus.

Le dernier chapitre regroupe l'ensemble des résultats obtenus sur l'adsorption compétitive entre les ions de Ni(II) et de Cu(II), étude des différents effets (principaux, interaction et quadratiques) sur les deux modèles obtenus et l'optimisation des paramètres par utilisation du plan d'expérience.

La conclusion générale clôture cette thèse dans laquelle les principaux résultats sont mis en exergue.

Références bibliographiques

A

Alslaibi T., Abustan I., Ahmad M. A., Foul A. A. (2013). Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(3): 589–599.

Alyüz B., Veli S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials* 167: 482-488.

D

Demirbaş E., Kobya M., Öncel S., Şencan S. (2002). Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies, *Bioresource Technology* 84: 291-293.

Dermentzis K. (2010). Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electrodialysis/electrodeionization. *Journal of Hazardous Materials* 173: 647-652.

Djellabi R., Ghorab M.F. (2014). Photoreduction of toxic chromium using TiO₂-immobilized under natural sunlight: effects of some hole scavengers and process parameters. *Desalination and Water Treatment* p 1–8.

E

Errais E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg.

F

Faraji H., Mohamadi A.A., Soheil Arezomand H.R., Mahvi A.H. (2015). Kinetics and Equilibrium Studies of the Removal of Blue Basic 41 and Methylene Blue from Aqueous Solution Using Rice Stems. *Iranian of Journal Chemistry and Chemical Engineering* 34(3): 33-42.

G

Giannopoulou I., Pnias D. (2008). Differential precipitation of copper and nickel from acidic polymetallic aqueous solutions. *Hydrometallurgy* 90: 137-146.

Gupta V.K., Suhas, Nayak A., Agarwal S., Chaudhary M., Tyagi I. (2014). Removal of Ni (II) ions from water using scrap tire. *Journal of Molecular Liquids* 190: 215-222.

H

Hamouche A. (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat. Université M'Hamed Bougara – Boumerdes.

Harmens H., Norris David A., Koerber Georgia R., Buse A., Steinnes E., Rühling Å. (2007). Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. *Atmospheric Environment* 41(31): 6673–6687.

Hasar H. (2003). Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. *Journal of Hazardous Materials* 97: 49-57.

K

Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C. (2001). Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Sep. Purif. Technol.* 24: 497-505.

Karagöz S., Tay T., Ucar S., Erdem M. (2008). Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99: 6214-6222.

Kobyas M., Demirbas E., Senturk E., Ince M. (2005). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology* 96: 1518-1521.

Krishnani K.K., Meng X., Christodoulatos C., Boddu V.M. (2008). Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *Journal of Hazardous Materials* 153: 1222-1234.

Kumar P.S., Ramalingam S., Kirupha S.D., Murugesan A., Vidhyadevi T., Sivanesan S. (2011). Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chemical Engineering Journal* 167: 122-131.

L

Landaburu-Aguirre J., Pongrácz E., Sarpola A., Keiski R.L. (2012). Simultaneous removal of heavy metals from phosphorous rich real wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology* 88: 130-137.

Lin Q.H., Cheng H., Chen G.Y. (2012). Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93: 113-119.

M

Malkoc E., Nuhoglu Y. (2005). Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *J. Hazard. Mater.* 127: 120-128.

Q

Qiao J., Wang L., Fu X., Zheng G. (2010). Comparative Study on the Ni²⁺ Biosorption Capacity and Properties of Living and Dead *Pseudomonas putida* Cells. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 28(1) 29(2): 159-167.

R

Rozada F., Otero M., Moran A., Garcia A.I. (2008). Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials, *Bioresour. Technol.* 99: 6332-6338.

S

Senol A. (2004). Amine extraction of chromium(VI) from aqueous acidic solutions. *Sep. Purif. Technol.* 36 (1): 63–75.

W

Wang X., Liang X., Wang Y., Wang X., Liu M., Yin D., Xia S., Zhao J., Zhang Y. (2011). Adsorption of copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation. *Desalination* 278: 231-237.

WHO. (2004). Guidelines for drinking-water quality, 3rd Edition – Chemical fact Sheets.

Y

Yacoumi S., Tien C. (1995). Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions, Kluwer Academic Publisher, Boston.

Z

Zhai Y., Wei X., Zeng G., Zhang D., Chu K. (2004). Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd^{2+} , Ni^{2+} in aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 38: 191-196.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, l'accent est mis, ces dernières années sur les métaux lourds. Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo-halogénés présentent toutefois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradable (Naseem & Tahir, 2001). En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être détruits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement (Nouacer, 2015). Malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'élimination des métaux lourds (Losi *et al.*, 1994). Depuis long temps, le matériau le plus sollicité pour ce procédé est le charbon actif (Yacoumi & Tien, 1995). Cependant, le charbon actif commercial possède quelques inconvénients majeurs, ce qui a conduit les industriels et chercheurs à trouver d'autres alternatives aussi efficaces que le charbon et moins coûteuses comme l'emploi de déchets naturels ou industriels.

I.2. Pollution par les métaux lourds

I.2.1. Généralité sur les métaux lourds

Les métaux lourds sont généralement définis comme des éléments traces métalliques (ETM) à cause de leurs présences en très faibles concentrations (Hamouche A., 2013). Les métaux lourds sont considérés comme des composés chimiques de faibles densités qui sont fortement toxiques (Tekaya *et al.*, 2013). En outre, ils sont définis en tant que métaux ayant des masses atomiques entre 63,5 et 200,6 g/mol et une densité supérieure à 5 g cm⁻³ (Turdean, 2011). D'un point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leur effet physiologique et toxique : métaux essentiels et métaux toxiques. Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques (Loué, 1993 ; Valko *et al.*, 2005 ; Gemma *et al.*, 2006). C'est le cas du cuivre (Cu), nickel (Ni), zinc (Zn) et le fer (Fe). Par contre, les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. C'est le cas du plomb (Pb), le mercure (Hg) et le cadmium (Cd) (Kadouche, 2013). En effet, ils conduisent à un plus grand risque pour la santé humaine et l'environnement (Gao *et al.*, 2013 ; Maria, 2011 ; Singh *et al.*, 2010).

La pollution par les métaux lourds se fait généralement à cause de deux sources : les sources naturelles et les sources anthropiques. Les sources naturelles proviennent de l'érosion naturelle des sols. Les sources anthropiques sont liées aux activités urbaines et industrielles ainsi qu'à l'utilisation des fertilisants dans l'agriculture. Les sources anthropiques sont vastes et leur introduction est plutôt récente dans l'environnement (Callender, 2003 ; Sukandar *et al.*, 2006 ; Leblanc *et al.*, 2000). Les quantités émises de certains métaux lourds (valeurs moyennes des émissions) selon l'origine de la source en ($t\ an^{-1}$) sont représentées dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde (Crine, 2003).

Métal lourd	Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds ($t\ an^{-1}$)	
	Sources naturelles	Sources anthropiques
Chrome (Cr)	44000	3077
Cuivre (Cu)	28000	38189
Nickel (Ni)	30000	55642
Plomb (Pb)	12000	331854
Zinc (Zn)	45000	131866

I.2.2. Devenir des métaux lourds dans l'environnement

La présence de métaux lourds dans les eaux est due en majeure partie aux rejets des industries situées à proximité des cours d'eau (pour des raisons de refroidissement et de transport). A ce phénomène il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et les chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, elle transporte les métaux lourds et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, légumes, etc.). Même si les métaux sont le plus souvent présents à l'état de traces ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes (Sedira, 2013). Les principaux processus qui gouvernent la distribution et la répartition des métaux lourds sont la dilution, la dispersion, la sédimentation et l'adsorption/désorption. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différents complexes, et par les propriétés physico-chimiques du milieu (pH, ions dissous et température).

Par ailleurs, par l'activité bactérienne, les conditions peuvent devenir anoxiques et réductrices ; les métaux tendent alors à précipiter sous forme de sulfures métalliques.

I.2.3. Toxicité des métaux lourds

De nombreux métaux lourds existent naturellement dans nos écosystèmes environnants et sont nécessaires pour les organismes, bien qu'à des fortes concentrations, ils peuvent être nocifs pour les organismes. Parmi ces éléments, on trouve le fer (Fe), le manganèse (Mn), le zinc (Zn) et le cuivre (Cu) pour les plantes et les animaux (Loué, 1993).

Tableau I.2 : Les limites selon l'OMS, sources et les effets toxiques de certains métaux lourds (Hamouche, 2013 ; Rayappana *et al.*, 2015).

Métal lourd	Limites OMS (mg/L)	Sources et utilisations	Effets
^(1,2) Zinc (Zn)	5	Activités industrielles et minières (galvanisation, Soudage, Cosmétique et pigment, etc.), activités agricoles.	risques de cancer de la prostate, les troubles respiratoires, fièvre des fondeurs, trouble neuronal (Hashemi, 2007).
^(1,2) Cuivre (Cu)	1,3	Activités urbaines et trafic routier, engrais, activité industrielles (conduites d'eau, fils électriques et radiateurs d'automobiles).	Allergies, anémie, diabète, alopecie, l'arthrite, fibrose kystique (Selvaraj, 2011).
^(1,2) Chrome (Cr)	0,05	Activités industrielles (industries de cuir et de chromage).	Cancérogène et mutagène modifiant les bases de l'ADN, allergies dermatite et ulcères de la peau, hémorragie interne, (Dayan <i>et al.</i> , 2001; Dey <i>et al.</i> , 2009).
⁽²⁾ Cadmium (Cd)	0,005	Activités industrielles (fabrication des plastiques et caoutchouc, batteries, peintures), activités urbaines et agricoles.	Toxicité rénale, anémie, l'hypertension, perte de poids, cancer du poumon et fibrose pulmonaire (Ercal <i>et al.</i> , 2001).
⁽²⁾ Plomb (Pb)	0,05	Activités industrielles (verres et céramiques, batteries, peintures, plomberie et alliages).	Diminution de la croissance des os, effets sur le système nerveux et cardiovasculaire, une ataxie, cancérogène (Liu <i>et al.</i> , 2008).

⁽¹⁾ Oligo-élément nécessaire jusqu'à certain seuil.

⁽²⁾ Élément toxique au-delà d'une certaine limite.

D'autre part, certains métaux sont toxiques pour les organismes vivants (homme, animaux et plantes), et s'accumulent fortement dans les organismes vivants (Picot, 2003). Parmi les métaux toxiques : le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), l'arsenic (As) et le chrome (Cr) sont les causes les plus probables pour la plupart des maladies liées aux métaux lourds (Patrick, 2006; Flora *et al.*, 2008).

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Plusieurs organismes internationaux comme l'organisation mondiale de la Santé (OMS), centre pour le contrôle et la prévention des maladies (CDC), l'organisation conjointe d'alimentation et d'agriculture (FAO)/WHO, Comité d'experts sur les additifs alimentaires (JECFA) et l'agence internationale pour la recherche sur le cancer (CIRC) ont travaillé sur la toxicité des métaux lourds (Rayappana *et al.*, 2015). Le tableau I.2 représente certains métaux lourds avec leurs gammes de toxicité selon l'OMS, leurs sources et leurs effets sur la santé humaine.

I.2.4. Pollution par le nickel

Le nickel, comme la majorité des métaux lourds, est toxique à des concentrations élevées. Il présente des effets néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement. Le nickel n'est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles (Denkhaus & Salnikow, 2002). La répartition des utilisations du nickel primaire dans le monde est représentée dans la figure I.1. L'exposition humaine au nickel peut provenir de différentes sources (air, eau et aliments) (Cempel & Nickel, 2006). La toxicité chronique du nickel pour les humains a le potentiel de produire une variété d'effets pathologiques chez l'homme variant de la dermatite de contact, la fibrose pulmonaire, maladies cardiovasculaires et rénales et le cancer des poumons et du nez (Denkhaus & Salnikow, 2002; Kasprzak *et al.*, 2003 ; Hazar, 2003).

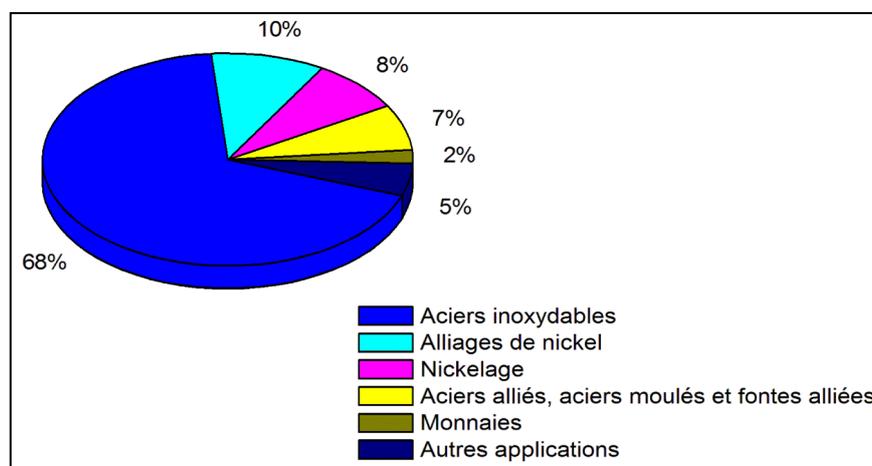


Figure I.1 : La répartition des utilisations du nickel (Cempel & Nickel, 2006).

I.2.5. Pollution par le cuivre

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse par des phénomènes naturels. En raison de ses propriétés physico-chimiques et mécaniques, le cuivre est utilisé dans de nombreuses industries. La répartition des utilisations du cuivre primaire dans le monde est représentée dans la figure I.2. Le cuivre joue également un rôle important dans l'activation et la répression de la transcription des gènes (Dameron *et al.*, 1991). Mais des quantités de cuivre excessives supérieures à 5 mg/L considérées comme norme, peuvent causer des problèmes de santé graves (Ait Khaldoun, 2011). Le cuivre, à dose plus élevée et sous ses formes oxydées, est un puissant poison pour l'homme, causant la maladie de Wilson (Plumlee & Ziegler, 2003), des anémies, des lésions cardiovasculaires, et des anomalies osseuses (WHO, 1973), problèmes du système nerveux central, cancer du poumon et même la mort (Larous *et al.*, 2005 ; Rao *et al.*, 2006).

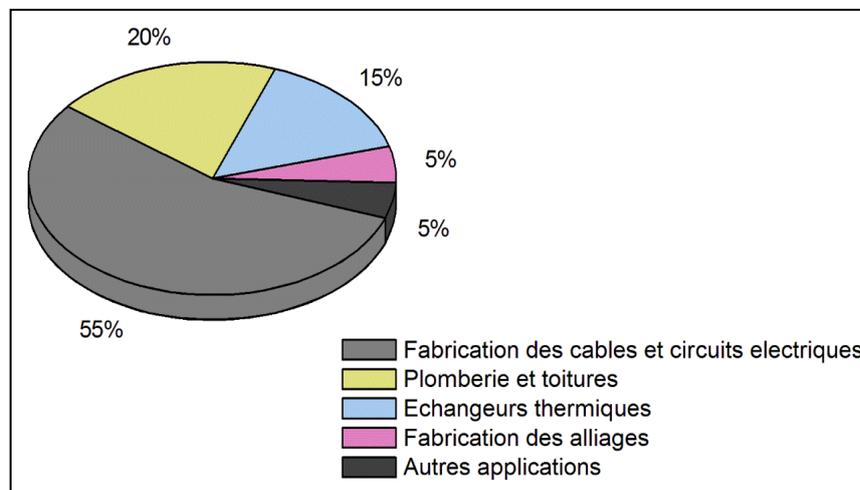


Figure I.2 : La répartition des utilisations du cuivre (Dameron *et al.*, 1991).

I.2.6. Normes et réglementation

Des lois et des décrets ont été votés concernant les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels (Tizaoui, 2013). Les nouvelles réglementations se sont penchées sur le problème des métaux lourds. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière (Boelin, 1997).

Le tableau I.3 représente les normes de rejet, à titre indicatif, des eaux résiduaires de l'activité du traitement de surface dans quelques pays industrialisés.

Tableau I.3 : Teneurs limites en éléments métalliques des rejets de l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie (Boelin, 1997 ; JORADP, 1993).

Métal lourd	Concentration maximale (mg/L)					
	France	Allemagne	Etats-Unis	Suisse	Belgique	Algérie
Nickel (Ni)	5	3	4,1	2	3	5
Cuivre (Cu)	2	1	4,5	0,1	2	3
Zinc (Zn)	5	3	4,2	2	5	5
Aluminium (Al)	5	3	-	10	2	5
Fer (Fe)	5	2	-	1	3	5
Cadmium (Cd)	0,2	3	1,2	0,2	1	0,2
Plomb (Pb)	1	-	0,6	1	1	1
Mercure (Hg)	0,005	-	-	0,1	0,1	0,01

I.2.7. Techniques d'élimination des métaux lourds

Le problème de l'élimination des métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basse. Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation (Ghali, 2008). Plusieurs chercheurs (Peter & Shem, 1993) ont recensé et analysé les diverses techniques d'élimination regroupées en quatre grands domaines : procédés de transfert liquide-liquide (Trifi, 2012), procédés de transfert membranaires (Belkhouche *et al.*, 2005), procédés biologiques (Goudeau, 1985) et procédés de transfert liquide-solide (Blais *et al.*, 2008).

I.3. Phénomène d'adsorption

I.3.1. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un processus de transfert liquide-solide, elle peut être définie comme l'opération qui exploite l'aptitude de certains solides (adsorbants) à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution, permettant ainsi leur séparation.

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse (Chitour, 1992). L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenues dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type Van der Waals ou chimique selon divers processus plus ou moins intenses (Wingenfelder *et al.*, 2005). L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions (Leinekugel, 2004). L'adsorption est couramment utilisée car elle offre un faible coût, facilité de fonctionnement et la simplicité de la conception (Barakat, 2011; Fu & Wang, 2011; Kurniawan *et al.*, 2006 ; Zamboulis *et al.*, 2011). Il existe deux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) (Errais, 2011).

a) Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique (physisorption) est un phénomène spontané et réversible. La fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface (Sekirifa, 2013 ; Sedira, 2013).

b) Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est en réalité beaucoup plus proche d'une réaction chimique. Dans ce cas, le processus résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbât et la surface d'adsorbant (Huchon, 2006). Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie d'interaction élevée comprise entre 40 kJ/mole et 200 kJ/mole (Guechi, 2013 ; Hamouche, 2013). Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées (Slasli, 2002).

Le tableau I.4 résume les principaux critères qui permettent de différencier les deux types d'adsorption.

Tableau I.4 : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption (Hamouche, 2013).

Propriétés	Adsorption physique (physisorption)	Adsorption chimique (chimisorption)
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique forte (covalente et ionique)
Température de processus	Relativement basse	Plus élevée
Vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Energie de liaison	Inférieure à 40 kJ/mol	Supérieure à 40 kJ/mol
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 41,87 kJ/mol	Supérieure à 41,87 kJ/mol
Caractéristique du phénomène	Processus non spécifique	Processus spécifique
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Homogène
Type de saturation	Phénomène multicouche	Phénomène monocouche
Mobilité d'adsorbat	Très grande	Limitée
Désorption	Facile	Difficile

I.3.2. Description du mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Généralement, l'adsorption se produit par différentes étapes. La figure I.3 représente un matériau (adsorbant) avec les différentes étapes dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide (Chouffa, 2013). Le soluté va passer par plusieurs étapes (Naidja, 2010): (i) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ; (ii) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ; (iii) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ; (iv) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

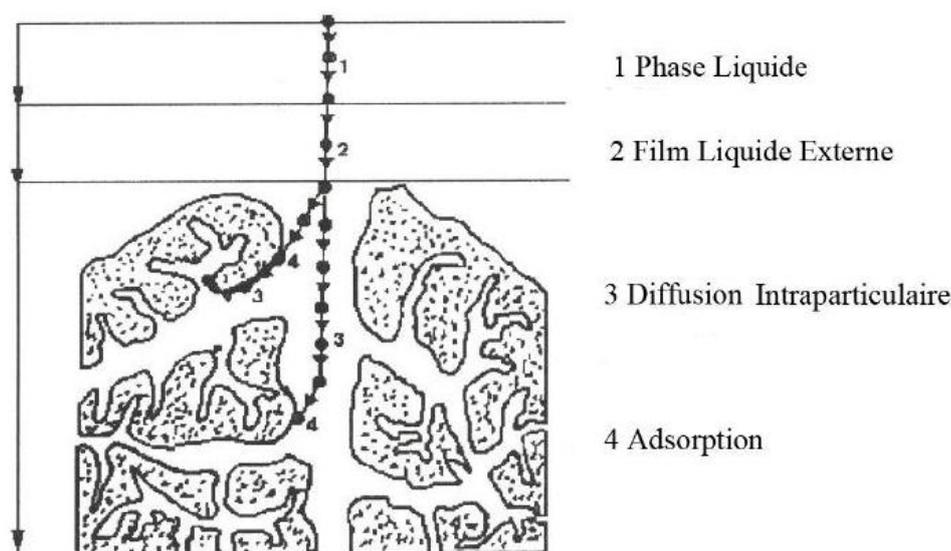


Figure I.3 : Mécanisme d'adsorption d'un soluté sur un matériau adsorbant (De Flora & Wetterhahn, 1989).

I.3.3. Type d'adsorbants

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité (Teng & Lin, 2006). Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : argiles (Jozja *et al.*, 2003), gel de silice (Sekirifa, 2005 ; Haimour & Emaish, 2006), zéolithe (Belala, 2011), les oxydes métalliques (Lagergren, 1898), des adsorbants à base de polymère et le charbon actif (Alhamed & Bamufleh, 2009).

a) Les argiles :

Les argiles désignent un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) (Jozja *et al.*, 2003). Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.

b) Les gels de silice :

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille

des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m²/g (Haimour & Emaish, 2006).

c) Les zéolithes :

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, de formule globale (AlO₂M, nSiO₂) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m²/g, mais ils présentent une bonne sélectivité (Belala, 2011).

d) Les alumines activées :

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ qui conduit à un produit de composition approximative Al₂O₃, 0.5 H₂O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m²/g (Sekirifa et Mahammed, 2005).

e) Adsorbants à base de polymère :

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité interchaînes à la structure. Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif. Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m²/g (Alhamed et Bamufleh, 2009).

f) Charbon actif :

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils ont diverses applications notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface (Peker *et al.*, 1995). Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction des précurseurs (matériau de départ) et de la méthode d'activation. Ils peuvent être présentés sous trois

formes différentes : grains, poudre, ou fibre (pouvant se présenter sous forme de tissu ou feutre).

Les caractéristiques fondamentales des principaux adsorbants sont récapitulées dans le tableau I.5.

Tableau I.5 : Caractéristiques des principaux adsorbants (Sun & Meunier, 2007).

Adsorbants	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (nm)
Charbon actif	400 – 2000	1,0 – 4,0	0,4 – 0,8
Gels de silice	500 – 800	0,3 – 0,8	0,3 – 0,4
Zéolithes	600 – 800	2,0 – 5,0	0,4 – 0,5
Alumines activées	200 – 400	1,0 – 6,0	0,3 – 0,6

I.3.4. Etude du phénomène d'adsorption

I.3.4.1. Facteurs influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs. Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont:

1) *Caractéristiques d'un adsorbant*

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées :

- a) *Surface spécifique* : L'adsorption lui est proportionnelle (Edeline, 1998). La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale (Masschelein, 1996).
- b) *Distribution des pores* : La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux (Ubago-Perez *et al.*, 2006).
- c) *Nature de l'adsorbant* : On peut classer les adsorbants en : Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (charbon, graphite, talc, etc.). Adsorbant polaires, qui adsorbent les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Parmi ces adsorbants polaires, on cite les gels de silice et les différentes argiles (Bendou, 2009).

2) *Caractéristiques d'un adsorbat*

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous. Les propriétés suivantes de l'adsorbat doivent être considérées :

- a) *Solubilité* : D'après la règle de Lundenius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues.
- b) *Polarité* : En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat (Bougdah, 2007).
- c) *Nature de l'adsorbat* : Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté.

3) *pH*

Le pH est un paramètre qui a un effet important sur les caractéristiques de l'adsorption. Ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption. Le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant.

4) *Température*

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (adsorption physique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption (Bendou, 2009).

I.3.4.2. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration (pour les liquides) ou de la pression (pour les gaz) de l'adsorbat à l'équilibre (Yahiaoui, 2012). Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques (Ruthven, 1984 ; Yang, 1987). Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures (Trifi, 2012). On peut diviser les isothermes en deux familles, l'une pour les solutés (adsorbats) de phase liquide et l'autre pour les solutés (adsorbats) de phase gazeuse.

a) Classification des isothermes pour un adsorbat liquide

Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles *et al.* (1960), ils ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide dans lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (Figure I.4). Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes: la forme de l'isotherme ; l'existence de paliers sur les isothermes ; le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) et l'orientation des molécules adsorbées (Naib, 2006).

1) Isotherme de type S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés (Limousin *et al.*, 2007). Ce type indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire (Yahiaoui, 2012).

2) Isotherme de type L

Les isothermes de la classe L, à faible concentration de l'adsorbat en solution, présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles (Yahiaoui, 2012).

Les courbes de type L (dites de Langmuir) sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente (Guechi, 2013).

3) Isotherme de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme du type L, où la pente initiale est très élevée. La partie initiale de cette isotherme est presque verticale. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes (Yahiaoui, 2012).

4) Isotherme de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption, ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture de substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (Yahiaoui, 2012 ; Limousin *et al.*, 2007).

b) Classification des isothermes pour un adsorbat gazeux

Pour les études en phase gazeuse six types d'isothermes ont été identifiées et regroupées dans la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Sing *et al.*, 1985), Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature. La figure I.5 récapitule une classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption en phase gazeuse sur divers adsorbants.

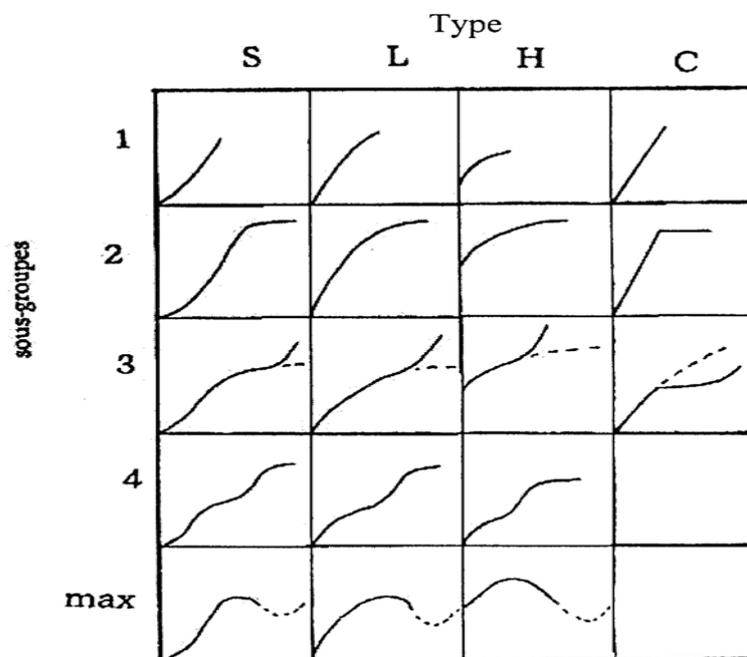


Figure I.4 : Classification des isothermes pour un adsorbat liquide selon Gilles *et al.* (Naib, 2006).

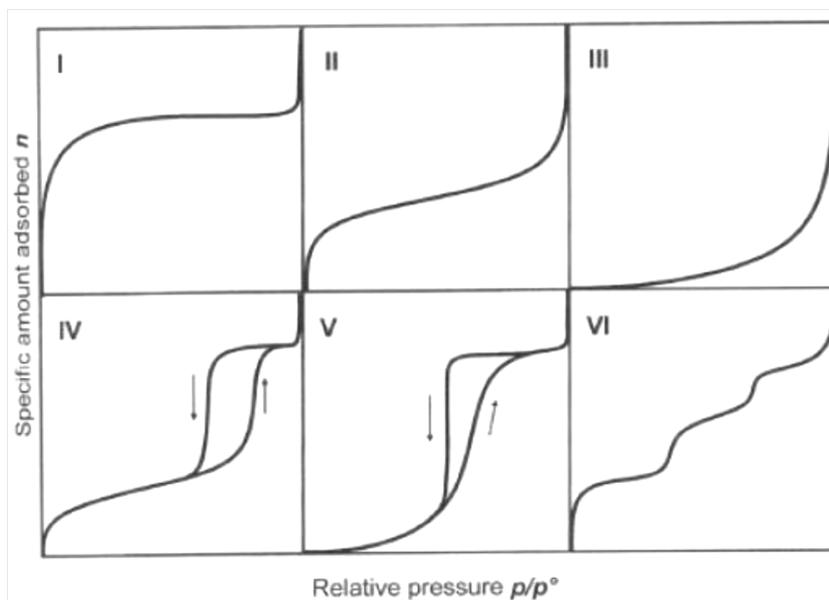


Figure I.5 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption pour un adsorbat gazeux (Sing *et al.*, 1985).

I.3.4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

En mode statique, l'adsorption liquide ou gazeuse sur des matériaux adsorbants, peut être modélisée par plusieurs modèles. De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle à lieu (C_e).

Il s'agit de la relation $q_e = f(C_e)$, que l'on appelle isotherme. La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} \quad (\text{I.1})$$

Avec : x : masse adsorbée à l'équilibre (mg), m : masse d'adsorbant (g).

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale C_0 et la concentration finale C_e . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (q_e) est donnée par l'équation suivante (Limousin, 2007):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{I.2})$$

Avec : V : volume de la solution (L) ; m : masse de l'adsorbant (g) ; C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ; C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

Plusieurs modèles ont été proposées pour décrire les isothermes d'adsorption. Parmi les modèles les plus répandus, on distingue :

a) *Modèle de Langmuir*

Le modèle de Langmuir a été proposé en 1916, il est basé sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est homogène.
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre eux.
- Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une couche monomoléculaire.
- L'énergie d'adsorption est constante.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante (Langmuir, 1916) :

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

Des développements de l'équation (I.3) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir (Zhou *et al.*, 1998):

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{(K_L q_m)} \quad (\text{I.5})$$

Avec : q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ; q_m : la capacité d'adsorption maximale (mg/g) ; K_L : la constante de Langmuir (L/g) ; C_e : la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions (R_L), appelé aussi facteur de séparation. Il est calculé selon l'équation suivante (Sljivic *et al.*, 2009) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{I.6})$$

D'où : lorsque $0 < R_L < 1$: les conditions d'adsorption sont favorables, les conditions sont défavorables lorsque $R_L > 1$, linéaire pour $R_L = 1$ et irréversible si $R_L = 0$.

b) Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. D'après Van Bemmelen (1888) et Freundlich (1909), le premier modèle est empirique et basé sur la relation suivante (Freundlich, 1906) :

$$q_e = K_F C_e^n \quad (\text{I.7})$$

La forme la plus courante est donnée par la relation suivante (Zhou *et al.*, 1998):

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (\text{I.8})$$

D'où : K_F (mg/g) (L/g)^{1/n} est la constante de Freundlich qui est relative à la capacité maximale d'adsorption (q_m). La constante adimensionnelle (n) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que de faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$) (Hamdaoui & Naffrerechoux, 2007a).

c) *Modèle de Temkin*

Le modèle de Temkin (1940) suppose une décroissance linéaire plutôt que logarithmique (comme dans l'équation de Freundlich) de la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche en fonction du taux de recouvrement. Le modèle de Temkin est donné par l'équation suivante:

$$q_e = \left(\frac{RT}{B} \right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{B} \right) \ln C_e \quad (\text{I.9})$$

D'où : q_e (mg/g) et C_e (mg/L) sont respectivement la capacité d'adsorption à l'équilibre et la concentration d'adsorbat à l'équilibre. En outre T est la température absolue (K), R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K), K_T (L/mg) et B (J/mol) sont les constantes de Temkin tel que K_T est une constante d'adsorption et B est une variation de l'énergie d'adsorption. Si l'équation de Temkin est vérifiée, K_T et B sont déterminés à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente du tracé de (q_e) en fonction de $\ln C_e$, respectivement.

d) Modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est inspiré du modèle de Dubinin-Polanyi (Kennedy, 2007). L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation suivante (Dubinin & Radushkevich, 1947):

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{I.10})$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \quad (\text{I.11})$$

$$\varepsilon = RT \ln \frac{C_s}{C_e} \quad (\text{I.12})$$

La forme linéaire ou logarithmique de l'équation précédente est donnée par la relation suivante :

$$\ln q_e = \ln q_m - \left(\frac{RT}{E} \right)^2 \left(\ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \right)^2 \quad (\text{I.13})$$

Avec : q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ; q_m : la capacité maximale d'adsorption dans les micropores (mg/g) ; β : constante liée à l'énergie d'adsorption ; ε : potentiel de Polanyi ; C_s : la solubilité du soluté. Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln (C_s/C_e)^2$, nous permet d'obtenir la valeur de la capacité maximale d'adsorption q_m et l'énergie d'adsorption E . Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés (Hamdaoui & Naffrechoux, 2007b).

- $E < 8$ kJ/mol : la physisorption domine le mécanisme d'adsorption.
- $8 < E < 16$ kJ/mol : l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16$ kJ/mol : l'adsorption est dominée par la diffusion intra particule.

-

e) **Modèle de Redlich-Peterson**

Dans la publication initiale de Redlich et Peterson (1959), le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide selon Hinz (2001) et Limousin *et al.* (2007), (Almardini, 2008) est de la forme :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + (K_L C_e)^n} \quad (\text{I.14})$$

Avec : K_L est la constante de Langmuir (en L/mg), n est l'indicateur de l'intensité d'adsorption (constante de Freundlich) compris entre 0 et 1. La linéarisation de l'équation (I.14) donne l'équation suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{K_L^{n-1}}{q_m} C_e^n \quad (\text{I.15})$$

Tableau I.6 : Différents types des principaux modèles des isothermes d'adsorption.

Modèles	Equation non-linéaire	Equation linéaire
Langmuir	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^n$	$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{B} \ln K_T C_e$	$q_e = \left(\frac{RT}{B}\right) \ln K_T + \left(\frac{RT}{B}\right) \ln C_e$
Dubinin-Raduchkovich	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - \left(\frac{RT}{E}\right)^2 \ln \left(\frac{C_s}{C_e}\right)^2$
Redlich-Peterson	$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + (K_L C_e)^n}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{K_L^{n-1}}{q_m} C_e^n$

I.3.4.4. Cinétique d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où les plus courants sont expliqués ci-dessous :

a) Modèle du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre, Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e), et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est réversible (Lagergren et Svenska, 1898). La loi de vitesse d'une réaction du pseudo-premier ordre est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{I.16})$$

D'où : q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g), t : temps (min), q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), k_1 : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}). L'intégration de l'équation (I.16) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I.17})$$

b) Modèle du pseudo second ordre (modèle de Ho et Mckay)

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (Ho & Mckay, 1999). Le modèle du pseudo seconde ordre est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.18})$$

L'intégration de l'équation (I.18) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.19})$$

Avec : q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g), t : temps (min), q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g), k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mg min).

c) Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour le système adsorbat-adsorbant (Wu *et al.*, 2009). Ce modèle est représenté par l'équation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{I.20})$$

En simplifiant l'équation d'Elovich dans les conditions initiales : $\alpha \beta \gg t$, $q_t = 0$ à $t=0$, l'équation s'écrit comme suit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{I.21})$$

Où : α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min), β : Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg).

d) *Modèle de la diffusion intra-particule :*

Le modèle de diffusion intra-particulaire est représenté par l'équation suivante (Weber & Morris, 1962 ; Al Mardini, 2008):

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C_i \quad (\text{I.22})$$

Avec : k_{id} : la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire en ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$); C_i : l'ordonné à l'origine pour chaque étape i en (mg/g). La courbe de ce modèle présente une multilinéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes (Arris, 2008).

I.3.4.5. Etude thermodynamique de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un échange thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Dans le cas d'une réaction d'adsorption, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation suivante (Romero-Gonzalez *et al.*, 2006) :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{I.23})$$

Avec : ΔG^0 : la variation de l'énergie de Gibbs (kJ/mol) ; ΔH^0 : la variation d'enthalpie (kJ/mol) ; ΔS^0 : la variation d'entropie (J/mol K).

L'énergie de Gibbs (ΔG^0), est composée de deux termes, le premier c'est la variation d'enthalpie (ΔH^0) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et le second qui est la variation d'entropie (ΔS^0) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface (Aziri, 2012). D'autre part, la variation d'énergie libre de Gibbs est donnée à l'aide de la relation de Vant'Hoff par l'équation suivante :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (\text{I.24})$$

Avec : R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K) ; T : température absolue (K) ; K_c : constante thermodynamique de distribution d'adsorption, elle est calculée par la relation suivante :

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (\text{I.25})$$

D'où : C_a (mg/L) est la concentration en phase adsorbant à l'équilibre et C_e (mg/L) est la concentration d'équilibre en solution. D'après les deux équations (I.23) et (I.24), nous obtenons l'équation suivante d'Eyring (Chakir *et al.*, 2002):

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{I.26})$$

La valeur de ΔH^0 et ΔS^0 est calculée à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$.

Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que (ΔG^0) soit négatif. En règle générale, pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJ/mol, cependant, pour une chimisorption la variation d'énergie libre est comprise dans une gamme de -400 à -80 kJ/mol (Özcan *et al.*, 2007).

I.4. Charbon actif

I.4.1. Généralités sur charbon actif

Le charbon actif est un matériau constitué principalement de matière carbonée à structure poreuse, il s'agit d'une structure amorphe composé principalement d'atomes de c

carbone. C'est un adsorbant couramment utilisé dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Il joue un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile. La diversité des charbons actifs en termes de composition chimique et de texture explique leur très large champ d'applications. Les charbons actifs commerciaux sont des adsorbants à très large spectre, très efficaces pour adsorber la matière organique et la micropollution dissoute (organique ou inorganique). Dans le traitement des eaux, les charbons actifs commerciaux sont utilisés pour produire de l'eau destinée à la consommation humaine, pour traiter les eaux résiduaires urbaines ou industrielles.

Le charbon actif est un matériau poreux, il possède des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Les principaux paramètres qui permettent de caractériser un charbon actif sont : la surface spécifique, le volume et la taille des pores (Sedira, 2013).

I.4.2. Procédés de préparation du charbon actif

Les charbons actifs sont des matériaux de carbone poreux produits à partir de matières premières végétales ou minérales (Bansal *et al.*, 1988). Les charbons actifs peuvent être produits à partir de n'importe quel matériau de bon marché, ayant un taux élevé de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Cependant, l'utilisation des charbons actifs en traitement des eaux fait appel à plusieurs qualités de produits pour répondre aux différentes applications. Ces qualités varient selon la matière première. Les principales sources sont le bois, la noix de coco, le lignite et la tourbe. Une grande partie des efforts de recherche actuels portent sur la possibilité d'utiliser de nouveaux précurseurs de charbon actif comme des co-produits agricoles (noyaux d'olives, coquilles d'amandes, etc.) ou des déchets industriels (pneus usées). La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important (Greanca, 2007). Deux étapes sont nécessaires lors de leur préparation : la carbonisation et l'activation.

I.4.2.1. Procédés de carbonisation

La carbonisation (ou pyrolyse) est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (entre 400 et 800 °C) sous atmosphère inerte. Cette

étape permet l'élimination d'une partie des hétéro-éléments (oxygène, hydrogène, azote) sous forme de gaz ainsi que la formation d'un produit carboné solide de structure poreuse.

I.4.2.2. Procédés d'activation

L'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant. L'étape d'activation a pour but de développer et de moduler la structure poreuse du charbon. Elle conduit à une très forte augmentation de sa surface spécifique ainsi qu'une réorganisation structurale du substrat.

a) Activation physique

Elle concerne la gazéification partielle du carbonisât par oxydation avec de la vapeur d'eau (H₂O) ou du dioxyde de carbone (CO₂) à des températures entre 850 et 1100 °C. La porosité est développée par réarrangement structural et oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement de pores).

b) Activation chimique

Dans ce cas la carbonisation et l'activation sont réalisées à des températures plus basses, à travers la décomposition thermique de la matière première imprégnée d'agents chimiques activant comme l'acide phosphorique, le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique, etc. Ces agents activant agissent en même temps comme agents déshydratants et oxydants (Bansal *et al.*, 1988). La réorganisation structurale développe des micro et mésopores, tout en gardant partiellement la porosité initiale du précurseur. La nature de l'atmosphère gazeuse (vapeur d'eau, CO₂, CO, gaz inertes) peut également jouer un rôle important dans les mécanismes d'activation (Benaddi, 1995).

I.5. Boues des stations d'épuration et leur valorisation

I.5.1. Généralité sur les boues d'épuration

Les boues d'épuration sont définies par le Comité Européen de Normalisation (CEN) comme un mélange d'eau et de matières solides, séparé par des procédés naturels ou artificiels des divers types d'eau qui le contiennent. Les boues sont issues du traitement des eaux usées domestiques ou industrielles.

Elles sont constituées de matières minérales inertes, d'azote, de phosphore et de matières organiques (Smith *et al.*, 2009). Selon le type de traitement des eaux usées, une station d'épuration peut produire, à l'origine, trois grandes catégories de boues : boues de

traitement primaire, boues de traitement physico-chimiques et boues de traitement biologique.

La composition des boues varie en fonction de l'origine des eaux usées, de la période de l'année et du type de traitement et de conditionnement pratiqué dans la station d'épuration et des types de traitement mis en œuvre (Werther & Ogada, 1999 ; Jarde *et al.*, 2003 ; Singh *et al.*, 2004).

Les boues résiduaires représentent avant tout une matière première composée de différents éléments (Matière organique, éléments fertilisants (N, P, K, Ca, etc.), d'éléments traces métalliques, d'éléments traces organiques et d'agents pathogènes) (Amir, 2005).

I.5.2. Impact des boues d'épurations sur l'environnement

Du fait de leur composition, les boues peuvent avoir des effets bénéfiques sur les propriétés physico-chimiques du sol. Leur épandage permet de restituer au sol des éléments structurants et fertilisants. Elles contiennent, en effet, des nutriments pour les cultures et servent d'amendement calcique et organique pour améliorer les propriétés physiques et chimiques du sol (Dudkowski, 2000 ; Robert, 1996).

D'un autre côté, elles améliorent l'agrégation du sol et sa stabilité (Mitchell *et al.*, 1978; Robert, 1996; Aggelides & Londra, 2000). La perméabilité du sol augmente, induisant une augmentation de la conductivité hydrique et de la vitesse d'infiltration de l'eau (Al-Assiuty *et al.*, 2000). D'autres paramètres sont également améliorés suite à l'épandage des boues, tels que la capacité de rétention en eau (Robert, 1996), la conductivité électrique (Logan *et al.*, 1997) et la porosité du sol (Lindsay et Logan, 1998). La fertilité instantanée et les propriétés physiques du sol, améliorées par l'application des boues, interfèrent sur la production des espèces herbacées et diminuent, ainsi, le taux d'érosion. Les boues d'épuration ont des propriétés agronomiques utiles dans le domaine de l'agriculture. Leur utilisation doit tenir compte des besoins nutritionnels des plantes sans toutefois compromettre la qualité des sols ni celle des eaux superficielles et souterraines. En effet, certains métaux lourds présents dans les boues d'épuration peuvent être toxiques pour les plantes et pour l'homme.

L'utilisation des boues d'épuration est interdite lorsque la concentration d'un ou de plusieurs métaux lourds dans les sols dépasse les valeurs limites. L'utilisation des boues est interdite sur des sols destinés à des cultures maraîchères ou fruitières qui sont normalement en contact direct avec les sols et qui sont normalement consommées à l'état cru, pendant une période de dix mois qui précède la récolte et pendant la récolte elle-même.

I.5.3. Différentes filières de traitement des boues d'épuration

Le principal objectif du traitement des boues en station d'épuration est d'en réduire le volume pour limiter les quantités à stocker, et de les stabiliser pour en améliorer les caractéristiques physiques et arrêter la biodégradation. Trois grands types de traitement sont à distinguer (comme indiqué dans la figure I.6): traitement d'épaississement (gravitaire et dynamique), traitement de stabilisation (chimique et biologique) et traitement de déshydratation (mécanique et séchage) (Jardé, 2002).

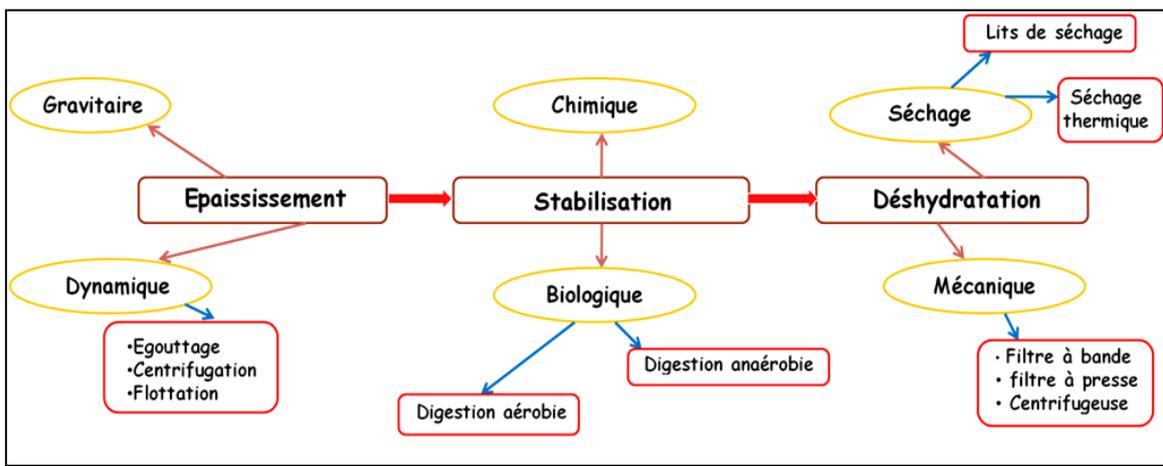


Figure I.6 : Différentes filières de traitements des boues d'épuration (Boeglin, 2001).

I.5.4. Devenir et valorisation des boues d'épuration

Le devenir et la valorisation des boues sont souvent aléatoires et leur évacuation constitue une charge d'exploitation importante. Sur le plan économique le but à atteindre est en réalité de limiter les frais de leur traitement et de leur transport. Les principales destinations des boues et sous-produits issus de leur traitement sont les suivantes :

1) Epandage

L'épandage des boues d'épuration est l'une des solutions d'élimination importantes (Singh & Agrawal, 2008). Il se fait sur terres agricoles et représente 55 à 65 % du tonnage des boues. En agriculture, les boues sont capables de fournir aux cultures des éléments nutritifs nécessaires à leur croissance et à leur développement (Jardé, 2002). L'épandage est une méthode plus acceptable et économique pour l'élimination des boues d'épuration. Les boues permettent d'entraîner des modifications sur les caractéristiques physico-chimiques et biologiques du sol (Mari *et al.*, 2005 ; Liu, 2013). En plus, elles améliorent

les propriétés du sol telles que la porosité, la densité et la stabilité des agrégats. Par contre, elles peuvent être toxiques pour les cultures car elles contiennent des éléments toxiques comme : les métaux, les microbes, et les invertébrés du sol (Mari *et al.*, 2005).

2) Production du biogaz

La production du biogaz est considérée comme une méthode adéquate pour la valorisation énergétique des boues d'épuration. La digestion anaérobie et la pyrolyse sont deux principaux procédés pour la production du biogaz à partir des boues d'épuration.

3) Incinération

L'incinération est une technique de transformation des boues d'épuration par l'action du feu, elle représente 15 % à 20 % du tonnage des boues, mais induit de forts coûts pour les exploitants des stations d'épuration. Les boues sont brûlés dans une chambre à très haute température (de préférence à 1200 °C) avec une fourniture suffisante en oxygène afin d'éliminer totalement l'eau et la matière organique qu'elles contiennent. Cette méthode de disposition mène à la destruction complète des organismes pathogènes pouvant y être présents ainsi qu'à la dégradation de plusieurs composés organiques toxiques, d'autant plus qu'elle réduit de plus de 65 % l'espace occupé par les boues dans les lieux d'enfouissement sanitaires. Cette technique d'élimination peut être complétée par la valorisation énergétique. Dans ce cas, la chaleur produite est récupérée sous forme de vapeur ou d'électricité pour le fonctionnement du four lui même, pour le chauffage urbain ou industriel (Prevot, 2000). Les résidus de l'incinération sont utilisables dans les travaux publics (Werther & Ogada, 1999). L'incinération reste aussi néfaste du point de vue écologique et environnementale puisqu'elle contribue en plus du gaspillage de matières organiques utiles pour le sol à la diffusion de gaz très toxiques NO, NO₂, CO, SO, dioxine, etc. (Mininni *et al.*, 2004 ; Nammari *et al.*, 2004) qui ont fait l'objet de réglementations spécifiques (Amir, 2005).

4) Charbon actif

La préparation du charbon actif à partir de boues d'épuration peut être considérée comme une méthode intéressante pour réduire le volume des boues et fournir un sous-produit réutilisable (Fja *et al.*, 2005). Grâce à leur haute teneur en carbone, les boues d'épurations peuvent être des matériaux précurseurs pour la production des charbons actifs (Kemmer *et al.*, 1971). Les charbons actifs de structure poreuse peuvent être obtenus par

différents moyens d'activation physique (CO₂, air) ou chimique (KOH) des boues d'épuration séchées.

I.6. Synthèse des travaux réalisés sur la préparation du charbon à partir des boues d'épuration

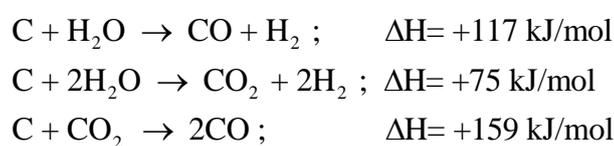
Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés sur la préparation du charbon actif à partir des boues d'épuration. Plusieurs facteurs influents sur les propriétés physico-chimiques du charbon actif préparé à savoir la structure, les groupements fonctionnels extérieurs qui peuvent être améliorée en changeant les paramètres de préparation, tels que le type d'activation (physique ou chimique), l'agent d'activation, la température de carbonisation et d'activation, le rapport d'imprégnation et l'ordre de carbonisation /activation (Hadi *et al.*, 2013). En outre, le choix de l'agent d'activation est d'importance cruciale pour contrôler le type de groupements fonctionnels présent à la surface du charbon actif (Hadi *et al.*, 2014). Les principales étapes de la préparation sont : activation (physique et chimique) et carbonisation.

I.6.1. Activation

Le processus d'activation est nécessaire pour améliorer la porosité et de nettoyer les pores du produit résultant de la carbonisation. Lors de la carbonisation, la structure des pores est remplie avec des produits bitumineux. Quand ce dernier est décomposé, il bloque les pores (Turmuzi *et al.*, 2004). Généralement, il existe deux méthodes pour faire l'activation du charbon : activation physique et activation chimique.

a) Activation physique

Dans ce type d'activation, les boues d'épurations sont carbonisées à une température élevée dans une atmosphère inerte, suivie par une activation avec de la vapeur d'eau (H₂O), de l'air ou du dioxyde de carbone (CO₂) (Hadi *et al.*, 2015). La comparaison des propriétés texturales des charbons actifs produits par activation physique des boues d'épuration est montrée dans le tableau I.6. Le processus d'activation physique développe la porosité du charbon et le rend approprié au besoin d'adsorption (Hayashi *et al.*, 2000). Les réactions qui peuvent se produire se résumant comme suit (Carrott *et al.*, 2008):



Ces réactions sont endothermiques; par conséquent, une énergie externe est nécessaire pour fournir une température d'activation élevée, qui est presque supérieure à 800 °C (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006). La molécule H₂O est plus petite que la molécule de CO₂ et diffuse plus rapidement dans les pores du carbone. Par conséquent, la réaction avec la vapeur est plus rapide qu'avec le CO₂. L'activation par CO₂ favorise l'oxydation externe et un développement des pores plus grands par rapport à l'activation à la vapeur. Le tableau I.7 montre que la surface BET la plus élevée du charbon actif obtenu par activation physique est comprise entre 155 et 280 m²/g (Alhmad & Idris, 2013).

Tableau I.7 : Quelques travaux effectués sur préparation du charbon actif par activation physique des boues d'épurations (Hadi *et al.*, 2015 ; Alhmad & Idris, 2013).

Carbonisation (atm., temp., temps)	Activation physique	S_{BET} (m ² /g)	Références
H ₂ O, 300 °C, 60 min	H ₂ O, 850 °C, 40 min	130	(Li, 2011)
N ₂ , 450 °C, 60 min	Air, 275 °C, 4 h	105	(Mendez <i>et al.</i> , 2005)
N ₂ , 700°C, 10-20 min	CO ₂ , 670-800 °C, 2-4 h	62	(Ros <i>et al.</i> , 2006)
Non carbonisée	Air, 700 °C, 3 h	18	(Pan <i>et al.</i> , 2003)
N ₂ , 850°C, 1 h	CO ₂ , 550 °C, 30 min	88	(Jeyaseelan & Lu, 1996)
Non carbonisée	H ₂ O, 550 °C, 60 min	97	(Kojima <i>et al.</i> , 2002)
700 °C, 1 h	H ₂ O, 800 °C, 45 min	123	(Fitzmorris <i>et al.</i> , 2006)
H ₂ O, 838 °C, 73 min	H ₂ O, 838 °C, 73 min	107,7	(Marquesa <i>et al.</i> , 2011)
N ₂ , 250-1000 °C	CO ₂ , 838 °C, 73-80 min	155- 265	(Lebigue <i>et al.</i> , 2010)
N ₂ , 300 °C, 60 min	H ₂ O, 850 °C, 40 min	280	(Li <i>et al.</i> , 2011)
700 °C, 30 min	CO ₂ , 800 °C, 2-4 h	269	(Ros <i>et al.</i> , 2006a)
Non carbonisée	Air : N ₂ (1:5) 700 °C, 0,5 h	55	(Ros <i>et al.</i> , 2006b)
N ₂ , 600 °C, 1 h	H ₂ O, 760 °C, 30 min	226	(Rio <i>et al.</i> , 2006a,b)
Non carbonisée	CO ₂ , 550 °C, 60 min	70	(Kojima <i>et al.</i> , 2002)
Non carbonisée	Air, 350 °C, 3 h	80	(Jeyaseelan & Lu, 1996)

Il sort du tableau I.7 que la vapeur d'eau (H₂O) est le meilleur agent d'activation physique. Par contre, l'activation par CO₂ pourrait être plus compétitive que la vapeur d'eau H₂O lorsque la température d'activation dépasse 800 °C. Le dioxyde de carbone possède une plus faible réactivité que la molécule H₂O, résultant de sa plus grande taille moléculaire, qui empêche sa diffusion à travers le réseau poreux en plus du caractère plus endothermique de sa réaction avec le charbon (159 kJ/mol pour le CO₂ et 117 kJ/mol pour H₂O (Byrne & Marsh, 1995). Ros *et al.* (2006a) ont préparé un charbon actif par

l'utilisation de CO_2 comme agent d'activation et ils ont trouvé une grande surface spécifique de $269 \text{ m}^2/\text{g}$. D'autre part, Rio *et al.* (2006a, b) préparé un charbon actif de $226 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique.

Dans une autre étude, Rio *et al.* (2006a, b) ont montré que la surface spécifique est maximisée à une température d'activation de $763 \text{ }^\circ\text{C}$ et un temps de séjour de 39 min, tandis que le volume de mésopores est maximisé à $790 \text{ }^\circ\text{C}$ et 70 min. Ils sont arrivés à ces résultats en utilisant la technique de la méthodologie de surface de réponse.

b) Activation chimique

L'activation chimique est une autre technique de traitement utilisée pour amélioration des propriétés physico-chimiques des boues d'épurations. Elle est réalisée par imprégnation des boues d'épuration par un agent déshydratant tels que : ZnCl_2 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , KOH , NaOH et K_2CO_3 ; suivie d'un traitement thermique à une température relativement haute (Lu & Lau, 1996 ; Smith *et al.*, 2009). Le tableau I.8 compare les propriétés texturales du charbon actif préparé par activation chimique.

D'après le tableau I.8, on note que le nombre de recherches conduites sur la production du charbon actif par activation chimique est plus grand que celles concernant le charbon actif par activation physique, cela peut être attribué à plusieurs facteurs y compris la surface spécifique donnée par le traitement chimique et les températures d'activations les plus faibles nécessaires pour obtenir un matériau hautement poreux (Lu & Lau, 1996 ; Hwang *et al.*, 2008). Les grandes valeurs de surfaces spécifiques rapportées dans les études réalisées par Lillo-Rodenas *et al.* (2008), Monsalvo *et al.* (2011) et Ros *et al.* (2006a) étaient $1882 \text{ m}^2/\text{g}$, $1832 \text{ m}^2/\text{g}$ et $1686 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivement.

Les résultats présentés dans le tableau I.8 indiquent que l'utilisation de KOH ou du ZnCl_2 comme agent d'activation donne les meilleures propriétés texturales mais l'utilisation de ce dernier est controversée en raison des préoccupations environnementales (Pietrzak *et al.*, 2013). Comme indiqué dans le tableau I.8, pour les agents d'activation acides, la plus grande surface spécifique du charbon activé par H_2SO_4 est comprise entre 253 et $408 \text{ m}^2/\text{g}$. D'autre part, l'acide phosphorique (H_3PO_4) a donné seulement une surface spécifique de $290,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Pour les autres agents d'activation basiques, l'hydroxyde de sodium NaOH est le deuxième réactif le plus efficace après le KOH pour générer des surfaces spécifiques élevées, produisant une surface de $1224 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tableau I.8 : Quelques travaux effectués sur préparation du charbon actif par activation chimique des boues d'épurations (Alhmad & Idris, 2013 ; Hadi *et al.*, 2015).

Activation chimique	Carbonisation	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	Références
ZnCl ₂ (98%), 1:1, 48 h	650 °C, 5 min, N ₂	472	0,32	(Rozada <i>et al.</i> , 2005)
ZnCl ₂ , 0,25 (m/m)	500 °C, 60 min	29,2	0,052	(Zaini <i>et al.</i> , 2013)
ZnCl ₂ , 6 M, 1:1(m/m), 5 h	450-750 °C, N ₂ , 90-120 min	509,9	0,301	(Wen <i>et al.</i> , 2011)
ZnCl ₂ , 1:1 (m/m), 24 h	400-600 °C, N ₂ , 120-60 min	172	0,191	(Nunthaprechachan <i>et al.</i> , 2013)
ZnCl ₂ , 5 M, 1:4 (m/V), 24 h	500-800 °C, N ₂ , 15-120 min	543 - 1096	-	(Li <i>et al.</i> , 2018)
ZnCl ₂ , 5 M, 24 h	500 °C	721	-	(Björklund & Li, 2017)
H ₂ SO ₄ (98%), 1:1, 48 h	650 °C, N ₂ , 30 min	216	0,17	(Rozada <i>et al.</i> , 2005)
H ₂ SO ₄ (98%), 1:1, 48 h	700 °C, N ₂ , 30 min	253	0,20	(Martin <i>et al.</i> , 2003)
H ₂ SO ₄ (3 M), 24 h	650 °C, N ₂ , 60 min	408	0,523	(Zhang <i>et al.</i> , 2005)
H ₂ SO ₄ (3M), 1,5 (m/m), 6 h	700 °C, N ₂ , 220 min	377	0,357	(Rio <i>et al.</i> , 2005)
H ₃ PO ₄ (3 M), 0,67, 24 h	-	290,6	0,168	(Wang <i>et al.</i> , 2011)
KOH, Saturé, 2:1 (m/m)	550-800 °C, 60-90 min	287	0,30	(Wu <i>et al.</i> , 2013)
KOH, 1:1 (m/m), 24 h	400-600 °C, N ₂ , 120-60 min	629	0,484	(Nunthaprechachan <i>et al.</i> , 2013)
KOH, 1:1	500 60	135	-	(Kacan <i>et al.</i> , 2012)
KOH, 1:1 (m/m)	750 °C, N ₂ , 30 min	950	0,63	(Monsalvo <i>et al.</i> , 2011)
KOH, 3:1 (m/m)	750 °C, N ₂ , 30 min	1832	1,11	
KOH, 1:1 (m/m)	700 °C, N ₂ , 30 min	1882	-	(Lillo-Rodenas <i>et al.</i> , 2008)
KOH, 3:1 (m/m)	700 °C, N ₂ , 30 min	1686	-	(Ros <i>et al.</i> , 2006a)
NaOH, 3:1 (m/m)	700 °C, N ₂ , 30 min	1224	-	
NaOH, 1:1 (m/m)	500 °C, N ₂ , 120 min	319,1	0,438	(Zou <i>et al.</i> , 2013)
NaOH, 1:4 (m/m)	700 °C, N ₂ , 180 min	175	-	(Gomez-Pacheco <i>et al.</i> , 2012)
K ₂ CO ₃	400-800 °C, N ₂ , 120-30 min	820	-	(Hunsom & Autthanit, 2012)
K ₂ CO ₃ , 0,5:1 (m/m)	300 °C, N ₂ , 30 min	18	-	

c) Activation combinée (physico-chimique)

L'activation combinée est une autre technique qui utilise les deux types d'activation (physique et chimique). De nombreux travaux ont été entrepris, qu'ils soient fondamentaux ou appliqués, pour la préparation du charbon actif à partir des boues d'épuration par activation combinée (physico-chimique). Khalili *et al.* (2000a) ont développé une nouvelle technique, dans laquelle la boue d'épuration a été activée chimiquement par et physiquement par un mélange gazeux (75 % CO, 25 % CO₂). Ils ont montré que le charbon actif obtenu possède des propriétés structurales (1249 m²/g) meilleures que celles de la majorité des charbons actifs préparés par une seule technique d'activation (physique ou chimique). En 2002, les mêmes auteurs ont montré dans une autre étude que le lavage par acide fluorhydrique (HF) du charbon actif préparé précédemment donne un charbon actif avec une surface spécifique de 1092 m²/g. Dans la continuation du travail de Khalili et ses co-auteurs (2000a), Sandi *et al.* (2003) ont réussi à augmenter la surface spécifique de 1059 m²/g à 1705 m²/g par lavage du charbon actif avec acide fluorhydrique (HF). Dans une autre étude, Wang *et al.* (2008) ont fait une étude sur l'activation des boues d'épuration par KOH avec de la vapeur d'eau (H₂O), le charbon actif obtenu possède une surface spécifique de 381,6 m²/g.

I.6.2. Carbonisation

La carbonisation est le processus dans lequel la boue d'épuration est soumise à des températures variant entre 400 et 1000 °C, sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux). Le but de la carbonisation (pyrolyse) est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation (Osmond, 2000), elle sert également à stabiliser et même à consolider le carbone fixe: l'énergie fournie au cours de ce processus lui permet d'assumer une structure plus stable (Rodriguez-Reinoso *et al.*, 2001). Cette étape permet d'éliminer, une grande partie des espèces autres que le carbone par leur libération en tant que produits volatils gazeux, notamment l'hydrogène, l'oxygène, des traces de sulfure ou d'azote (Rodriguez-Reinoso *et al.*, 1998). La carbonisation conduit également au regroupement des atomes de carbone élémentaire libérés comme cristallites graphitiques élémentaires qui prennent un arrangement irrégulier (Gonzalez *et al.*, 2009).

Le produit obtenu par pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut être employée comme adsorbant sans une activation supplémentaire. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces derniers donnent naissance à une porosité primaire de produit carbonisé (Slasli, 2002). Les principaux paramètres qui influent sur le processus de carbonisation sont : la température de pyrolyse, le taux de chauffage, le débit de gaz inerte, et le temps de pyrolyse (Ahmad & Idris, 2014). D'après le tableau I.9, nous pouvons remarquer que l'étape de carbonisation permet de donner un charbon avec de faibles propriétés texturales de surface spécifique et de volume des micropores, ils sont compris entre 96 et 359 m²/g, 0,036 et 0,153 cm³/g ; respectivement.

Tableau I.9 : Quelques travaux effectués sur la préparation du charbon actif par carbonisation des boues d'épurations (Smith *et al.*, 2009).

Condition de carbonisation			S_{BET} (m ² /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	Références
Température (°C)	Temps (min)	Vitesse de chauffage (°C/min)			
950	60	10	122	0,051	(Bagreev <i>et al.</i> , 2001)
950	30	10	141	0,058	(Bandosz & Block, 2006)
850	120	20	101	-	(Jeyaseelan & Lu, 1996)
1000	60	20	96	0,036	(Rio <i>et al.</i> , 2004 ; 2005b)
950	30	10	103	0,043	(Seredych & Bandosz, 2006)
900	70	-	359	0,153	(Zhai <i>et al.</i> , 2004a)

Les études ont montré que les meilleurs valeurs de surface spécifique du charbon préparé ont été trouvés à haute température (Bagreev *et al.*, 2001 ; Bandosz & Block, 2006 ; Zhai *et al.*, 2004a). En plus, Jeyaseelan & Lu (1996) et Lu *et al.* (1995) ont indiqué que le prétraitement de la boue d'épuration par séchage à 108-110 °C avant la carbonisation pendant 24 h permet d'augmenter la surface spécifique et la porosité du charbon actif obtenu.

I.7. Synthèse des travaux réalisés sur l'adsorption du nickel sur charbon actif

Parmi les procédés physico-chimiques, l'adsorption est considérée comme l'une des techniques de traitement la plus utilisée pour éliminer les ions du nickel (Ni^{2+}) à partir des eaux contaminées. Depuis longtemps, le matériau le plus sollicité pour ce procédé est le charbon actif (Yacoumi & Tien, 1995). Cependant, le charbon actif commercial possède quelques inconvénients majeurs comme le coût élevé à l'achat et à la régénération après saturation de l'adsorbant en polluant, ce qui a conduit les industriels et chercheurs à trouver d'autres alternatives autant efficaces que le charbon et moins coûteuses comme l'emploi de déchets naturels ou industriels. Beaucoup de ces matériaux ont été testés pour l'élimination des ions de nickel (Ni^{2+}) (Nouacer, 2015).

I.7.1. Adsorption sur charbon actif préparé à partir des boues d'épuration

Dans la littérature, on trouve moins d'études sur l'application du charbon actif préparé à partir de boue d'épuration pour l'élimination des ions de nickel (Ni^{2+}). En 2004, Zhai *et al.* ont étudié l'adsorption des ions de nickel sur un charbon activé par ZnCl_2 et traité thermiquement à 850 °C sous une atmosphère inerte (N_2), ils ont obtenu un charbon de 550 m^2/g de surface spécifique et un volume des micropores de 0,1 cm^3/g . Ils ont trouvé une capacité de 9,1 mg/g . Les résultats révélés indiquent aussi que les conditions optimales d'adsorption sont comme suit : pH (5,5-6), temps de contact ; 60 min, concentration initiale ; 30 mg/L et la dose d'adsorbant ; 20 g L^{-1} . Les expériences d'équilibre sont décrites par les deux isothermes de Langmuir et Freundlich. L'essai de désorption démontre qu'une régénération parfaite (100 %) du charbon actif utilisé peut être réalisée par une solution d'acide chlorhydrique 0,08 M. Dans une autre étude, Elouear *et al.* (2009) ont utilisé un charbon obtenu seulement par une carbonisation à 600 °C pendant 2 h, ils ont obtenu un charbon de 50,85 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ de surface spécifique et un diamètre moyen des pores de 39,40 Å. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption est maximale à un pH = 6 et augmente avec l'augmentation de température. Le phénomène est bien décrit par l'isotherme de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 7,65 mg g^{-1} .

I.7.2. Adsorption sur charbon actif préparé à partir des autres précurseurs

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants bons

marchés comme par exemple des matériaux naturels abondants, des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation.

Dans la littérature, on trouve un certain nombre d'application de ces matériaux dans l'adsorption des ions de nickel (Ni^{2+}). Le tableau I.10 représente quelques matériaux utilisés pour l'adsorption des ions de nickel ainsi que certaines caractéristiques du charbon élaboré.

Tableau I.10 : Synthèse de quelques travaux sur adsorption des ions de nickel.

Matériaux précurseurs	Préparation du charbon		S_{BET} (m^2/g)	Q_{max} (mg/g)	Références
	Activation	Carbonisation			
Fibre de coco	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$	-	592	62,5	(Kadirvelu <i>et al.</i> , 2001)
Coquilles d'amande	CO_2 , 600 °C, 1 h	N_2 , 600 °C, 1 h	-	30,77	(Hasar, 2003)
Coquilles d'amande	10 % H_2SO_4 (1:1), 6 h	N_2 , 600 °C, 1 h	-	37,17	(Hasar, 2003)
Lignine de papier	KOH (3:1), 1 h	N_2 , 750 °C, 1 h, (10 °C/min)	2943	14,025	(Yuan <i>et al.</i> , 2013)
Coquilles de noix de cajou	-	-	395	18,868	(Kumar <i>et al.</i> , 2011)
Coquilles de noisette	H_2SO_4 concentré	Air, 150 °C, 24 h	441	8,46	(Demirbaş <i>et al.</i> , 2002)
Noyaux d'abricot	H_2SO_4 concentré (1:1)	200 °C, 24 h	566	27,21	(Kobyas <i>et al.</i> , 2005)
Coquilles d'arachide	$\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$, 7,5 ml/min, 800 °C	N_2 , 300 °C, 4 h	815	34,63	(Kermit <i>et al.</i> , 2006)
Déchets de thé	-	-	0,39	15,26	(Malkoc et Nuhoglu, 2005)
Pneu usées	H_2O_2 (10%), 60 °C, 24 h	900 °C, 5 h	-	25	(Gupta <i>et al.</i> , 2014)
Bagasse de canne à sucre	-	-	-	2,32	(Alomá <i>et al.</i> , 2012)

I.8. Synthèse des travaux réalisés sur l'adsorption compétitive du nickel-cuivre sur charbon actif

De nombreux scientifiques se sont focalisés, de plus en plus, sur l'élimination des ions de nickel présent seul dans des solutions aqueuses. Cependant, dans la plupart des cas, la présence d'un seul métal lourd dans les effluents aqueux est rare. Ces derniers peuvent contenir plusieurs ions des métaux lourds ou bien d'autres polluants qui peuvent être adsorbés par le charbon actif utilisé, ce qui est susceptible de provoquer des effets

interactifs (Saeed *et al.*, 2005). Concernant le charbon actif préparé à partir des boues d'épuration, la plupart des études effectuées sont limitées à des études classiques de l'adsorption d'une seule espèce d'ions métalliques. On peut citer parmi lesquels l'élimination des ions de nickel (Zhai *et al.* 2004), ions de cuivre (Wang *et al.*, 2011), ions de cadmium (Zhai *et al.*, 2004), ions de chrome (Rozada *et al.*, 2008), etc. Néanmoins, Elouear *et al.* (2009) ont fait une étude sur l'adsorption compétitive des ions de nickel et de cadmium dans un système unique et binaire. Les résultats montrent que l'affinité du charbon actif pour les ions de nickel (2,9 jusqu'à 5,6 mg g⁻¹) est grande par rapport à celle des ions de cadmium (2,25 jusqu'à 4,92 mg g⁻¹) dans les mêmes conditions expérimentales. D'autre part, il existe quelques travaux sur l'adsorption compétitive des ions de nickel et du cuivre dans un système binaire par charbon actif préparé à partir d'autres matériaux précurseurs tel que fumier de mouton (Munther *et al.*, 2002), cendres volantes (Soco & Kalemkiewicz, 2013), la tourbe (Ho & Mckay, 1999) et d'autres adsorbants comme la membrane de chitosane macroporeuse (Srinivasa *et al.*, 2009 ; Ghaee *et al.*, 2012) et γ -alumine (Fouladgar *et al.*, 2015). Dans la plupart des travaux effectués sur l'adsorption compétitive des ions de nickel et de cuivre, les auteurs ont utilisé la méthode classique. Cependant, cette méthode souffre de quelques inconvénients parmi lesquels on cite le temps qu'elle nécessite, le grand nombre d'expériences qu'elle requiert et l'absence des interactions entre les paramètres opératoires. A cet effet, la méthode moderne de l'utilisation des plans d'expériences telles que la méthodologie de surface de réponse (RSM) est recommandée grâce à ses avantages par rapport à la méthode classique. Enfin, selon nos connaissances et après une étude bibliographique approfondie, aucune étude n'a été menée sur l'adsorption de nickel (Ni²⁺) sur charbon activé chimiquement par hydroxyde de potassium (KOH).

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, les différentes données concernant la pollution par le nickel et cuivre, technique de leur élimination par adsorption et la valorisation des boues d'épuration en tant que charbon actif ont été mis en évidence. D'autre part, ce chapitre a passé en revue les différentes recherches scientifiques en rapport avec l'adsorption des ions Ni (II) et Cu(II). L'accent a été porté sur l'adsorption par le charbon actif préparé à partir des boues d'épuration qui peuvent constituer un substitut aux charbons actifs commerciaux couramment employés et dont le coût est un facteur limitant. Un autre volet de ce travail de thèse est l'adsorption compétitive des ions de nickel et de cuivre par l'utilisation du plan d'expérience.

Références bibliographiques**A**

Aggelides S.M., Londra P.A. (2000). Effects of compost produced from town wastes and sewage sludge on the physical properties of a loamy and clay soil. *Bioresource technology* 71: 253-259.

Aidi A. (2013). Etude thermodynamique de l'extraction des métaux de transition par la Salicylidèneaniline. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra.

Al-Assiuty A.I., Khalil M.A., Abdel-Lateif H.M. (2000). Effects of dry sludge application on soil microarthropod communities in a reclaimed desert ecosystem. *Pedobiologia* 44: 567-578.

Alhamed Y.A., Bamufleh H. S. (2009). Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from date's stones activated by ZnCl₂, Faculty of Engineering, Saudi Arabia. *Fuel* 88: 87-94.

Alomá I., Martín-Lara M.A., Rodríguez I.L., Blázquez G., Calero M., Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 43: 275-281 (2012).

Andrés Y., Faur-Brasquet C., Gérente C., Le Cloirec P. (2007). Élimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau. *Techniques de l'ingénieur* (M 8000) : 1-14.

Amir S. (2005). Contribution à la valorisation de boues de stations d'épuration par compostage : devenir des micropolluants métalliques et organiques et bilan humique du compost. Thèse de doctorat. Institut national polytechnique de toulouse.

Andrés P. (1999). Ecological risks of the use of sewage sludge as fertilizer in soil restoration: Effects on the soil microarthropod populations. *Land Degradation and Development* 10: 67-77.

Avias J. (1972). Nickel: Element Geochemistry. The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences, R.W. Fairbridge (éd.), Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY, 790-793.

B

Bagreev A., Locke D.C., Bandosz T.J. (2001d). H₂S adsorption/oxidation on adsorbents obtained from pyrolysis of sewage sludge-derived fertilizer using zinc chloride activation. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40(16): 3502-3510.

Bandosz T.J., Block K. (2006a). Municipal sludge–industrial sludge composite desulfurization adsorbents: synergy enhancing the catalytic properties. *Environmental Science and Technology* 40(10): 3378-3383.

Banerjee M.R., Burton D.L., Depoe S. (1997). Impact of sewage sludge application on soil biological characteristics. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 66: 241-249.

Barakat M.A., (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* 4: 361-377.

- Barringer J.L., Szabo Z., Reilly P.A. (2012). Occurrence and mobility of mercury in ground water, *Curr. Perspect. Contam. Hydrol. Water Resour. Sustain.* 117–147.
- Belala Z., Jeguirim M., Belhachemi M., Addoun F., Ttouvé G. (2011). Biosorption of basic dye from aqueous solutions by Date Stones and Palm-Trees Waste : Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination* 271: 80-87.
- Belkhouche N.E., Didi M.A. et Villemin D. (2005). Separation of nickel and copper by solvent extraction using Di-2ethylhexylphosphoric acide-based synergistic mixture. *Solvent Extraction Ion Exchange* 23(5): 677-693.
- Ben Frarès N., Taha S. and Dorange G. (2005). Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration. *Desalination* 185: 245-253.
- Bendou S. (2009). Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. Mémoire de Magister. Université M'hamed Bougara – Boumerdes.
- Bensaha S. (2010). La décontamination des eaux usées Sur un support naturel, Mémoire de magister. Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen.
- Bjorklund K., & Li L.Y. (2017). Adsorption of organic storm water pollutants onto activated carbon from sewage sludge. *J. Environ. Manage.* 197 : 490-497
- Benaddi H., Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood, soumis à Int, Carbon Conf. 95. 1995.
- Blais J.F., Dufresne S., Mercier G. (2000). Etat de développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Rev. Sci. Eau* 12(4) : 687-711.
- Blais J.F., Djedidi Z., Cheikh R.B., Tyagi R.D., Mercier G. (2008). Metals precipitation from effluents: review. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste* 12: 135-149.
- Bougdah N. (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université 20 Août 1955 - Skikda.
- Boelin J.C. (1997). Analyse des eaux résiduaires. Mesures de la pollution p 4200 traité analyse et caractérisation. *Techniques de l'ingénieur* volume P5.
- Bradl H.B. (2005). Heavy metals in the environment. *Interface science and technology.* (Vol. 6). ELSEVIER.
- Brams E.A., Fiskell J.G.A., (1971). Copper accumulation in citrus roots and desorption with acid. *Soil Science Society of America Proceedings* 35: 772-775.
- Bruce L.J., Mccracken D.I., Foster G.N., Aitken M.N. (1999). The effects of sewage sludge on grassland euedaphic and hemiedaphic collembolan populations. *Pedobiologia* 43: 209-220.
- Byrne J.F., Marsh H. (1995). Introductory overview. In: Patrick, J.W. (Ed.), Porosity in Carbons. Edward Arnold, London, 1-48.

C

Callender E. (2003). Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, 67-105.

Caplat C. (2001). Caractérisation géochimique des sédiments fins du littoral du Calvados (Baie de Seine) – Comparaison de matériaux portuaires contaminés à des matériaux non contaminés de la baie des Veys. Thèse de Doctorat. Université de Caen.

Carrasco-Marin F., Mueden A., Centeno T.A., Stoeckli F., Moreno-Castilla C. J. (1997). Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation. *Journal of the Chemical Society. Faraday Trans* 93(12): 2211-2215.

Carrott P., Carrott M., Guerrero C., Delgado L. (2008). Reactivity and porosity development during pyrolysis and physical activation in CO₂ or steam of kraft and hydrolytic lignins. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82: 264-271.

Crine M. (2003). Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspective développement. Laboratoire de génie chimique. Institut de chimie. Belgique.

Chiffolleau J.C. (2001). La contamination métallique, IFREMER, Région Haute Normandie, (Programme scientifique Seine- Aval), 8-39.

Cempel M., Nikel G. (2006). Ni: a review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies* 15: 375-382.

Couillard D., Mercier G. (1992). Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *Can. J. Chem. Eng.* 70 : 1021-1029.

Chouffa N. (2013). Epuration des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux. Mémoire de Magister. Université Mohamed-Chérif Messaidia - Souk Ahrass.

Cole L.J., Mccracken D.I., Foster G.N., Aitken M.N. (2001). Using collembola to access the risks of applying metal-rich sewage sludge to agricultural land in western Scotland. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 83: 177-189.

D

Dabrowski A., Hubicki, Z., Podkoscielny P., Robens E. (2004). Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere* 56: 91-106.

Dameron C.T., Winge D.R., George G.N., Sansone M., Hu S., Hamer D. (1991). A Copper Thiolate Polynuclear Cluster in the Ace1 Transcription Factor. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 88(14): 6127- 6131.

Daniels R.R., Struckmeyer, B.E., Peterson L. A. (1972). Copper toxicity in *Phaseolus vulgaris* L. as influenced by iron nutrition. I. An anatomical study. *Journal of the American Society for Horticultural Science* 97: 249-254.

Dayan A.D., Paine A.J. (2001). Human & experimental toxicology mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the literature from 1985 to 2000, *Hum. Exp. Toxicol.* 20: 439-451.

Denkhaus E, Salnikow K. (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology–Hematology* 42:35-56.

Dey S.K., Roy S. (2009). Effects of chromium on certain aspects of cellular toxicity. *Iran. J. Toxicol.* 2: 260–267.

Di Palma L., Ferrantelli P., Merli C. Petrucci E. (2003). Treatment of the solution extracted from metal contaminated soils by reverse osmosis and chemical precipitation. *Annali Di Chimica* 93(12): 1005-1011.

Djedidi Z., Drogui P., Ben Cheikh R., Mercier G., Blais J.F. (2005). Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery». *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 131(2): 305-314.

Draxler J., Marr R. and Prötsch M. (1987). Commercial-scale extraction of zinc by emulsion liquid membranes. *Separation Technology Proc. of the Engng. Found. Conf.* 204-214. Éd. Li N. N. et Strathmann H. Pub. AiChE, New York.

Dudkowski A. (2000). L'épandage agricole des boues de stations d'épuration des eaux usées urbaines. *Courrier de l'Environnement de l'INRA*. Octobre 2000. 134-135

E

Eckenfelder W.W. (1982). Gestion des eaux usées urbaines et industrielles : caractéristiques technique d'épuration. Aspects économiques. Lavoisier, Paris.

Ercal N., Hande G.O., Nukhet A.B. (2001). Toxic metals and oxidative stress. Part I: Mechanisms involved in metal induced oxidative damage. *Curr. Top. Med.Chem.* 1: 529-539.

F

Fitzmorris K.B., Lima I.M., Marshall W.E., Reimers R.S. (2006). Anion and cation removal from solution using activated carbons from municipal sludge and poultry manure. *J. Resid. Sci. Technol.* 3(3): 161-167.

Flora S.J.S., Mittal M., Mehta A. (2008). Heavy metal induced oxidative stress & it's possible reversal by chelation therapy, *Indian J. Med. Res.* 128: 501-523.

Fouladgar M., Beheshti M., Sabzyan H. (2015). Single and binary adsorption of nickel and copper from aqueous solutions by γ -alumina nanoparticles: Equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Molecular Liquids* 211: 1060–1073.

Foy C.D., Chaney R.L., White M.C. (1978). The physiology of metal toxicity in plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 29: 511-566.

Fja B., Ahlberg G., Nilsson E., Dave G. (2005). Identification of metal toxicity in sewage sludge leachate, 31: 25–31.

Fu F., Wang Q., (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environment Management* 92: 407-418.

G

Gao C., Yu X.Y., Xiong S.Q., Liu J.H., Huang X.J. (2013). Electrochemical detection of arsenic(III) completely free from noble metal: Fe₃O₄ microspheres-roomtemperature ionic liquid composite showing better performance than gold. *Anal. Chem.* 85: 2673-2680.

Gemma F., Juan M.L., Ana B., Jose D.L. (2006). Daily intake of arsenic, cadmium, mercury and lead by consumption of edible marine species. *J. Agric. Food Chem.* 54: 6106-6112.

Ghali S. (2008). Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux. Mémoire de magister. Université 20 août 1955-Skikda.

Guechi E. (2013). Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar-Annaba,.

Giles C.H, Mceman T.H, Nakhwa S.N., Smith D. (1960). Studies in adsorption.XI.A system of classification of solution adsorption isotherm and it uses in diagnosis of adsorption mechanism and measurement of specific surface area of solids. *Journal of chemical society* 3972- 3993.

Gaid K., Martin G., Cavelier C. (1979). Observation au microscope électronique des populations bactériennes sur charbon actif. *J. Fr. Hydrologie* 10: 29-125.

Gonzalez J., Roman S., Encinar J., Martinez G. (2009). Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85: 134-141.

Gumpu M.B., Swaminathan S., U.M. Krishnanb, Rayappana J.B.B. (2015). A review on detection of heavy metal ions in water - An electrochemical approach. *Sensors and Actuators B* 213: 515–533.

Ghaee A., Shariaty-Niassar M., Barzin J., Zarghan A. (2012). Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. *Applied Surface Science* 258: 7732–7743.

Gomez-Pacheco C.V., J. Rivera-Utrilla, Sanchez-Polo M., Lopez-Penalver J.J. (2012). Optimization of the preparation process of biological sludge adsorbents for application in water treatment. *J. Hazard. Mater.* 217–218.

Gupta V.K., Suhas, Nayak A., Agarwal S., Chaudhary M., Tyagi I. (2014). Removal of Ni (II) ions from water using scrap tire. *J. Mol. Liq.* 190: 215-222.

H

Hamouche A. (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat. Université M'Hamed Bougara – Boumerdes.

Hashemi M., Ghavami S., Eshraghi M., Booy E.P., Los M. (2007). Cytotoxic effects of intra and extracellular zinc chelation on human breast cancer cells. *Eur. J. Pharmacol.* 557: 9–19.

Hasar H. (2003). Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. *J. Hazard. Mater.* 97: 49–57.

Huchon R. (2006). Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médiats) application à la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard – Lyon.

Haimour N.M., Emaish S. (2006). Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Management* 26: 651-660.

Hradil J., Svec F., Podlesnyuk V.V., Marutovskii R.M., Fridman L.E., Klimenko N.A. (1991). Sorption and desorption of organic compounds by synthetic polymeric sorbents. *Industrial and Engineering Chemical Research* 30(8): 1926–1931.

Hadi P., Barford J., McKay G. (2013). Toxic heavy metal capture using a novel electronic waste-based material-mechanism, modeling and comparison. *Environ. Sci. Technol.* 47: 8248–8255.

Hadi P., Ning C., Ouyang W., Lin C.S.K., Hui C.W., McKay G. (2014). Conversion of an aluminosilicate-based waste material to high-value efficient adsorbent. *Chem. Eng. J.* 256: 415–420.

Hadi P., M. Xu, C. Ning, C. Sze Ki Lin, McKay G. (2015). A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 260: 895–906.

Hayashi J., A. Kazehaya, K. Muroyama, Watkinson A. (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon* 38: 1873–1878.

Hunsom M., Autthanit C. (2013). Adsorptive purification of crude glycerol by sewage sludge-derived activated carbon prepared by chemical activation with H₃PO₄, K₂CO₃ and KOH. *Chem. Eng. J.* 229: 334–343.

Hwang H.R., Choi W.-J., Kim T.-J., Kim J.-S., Oh K.J. (2008). The preparation of an adsorbent from mixtures of sewage sludge and coal-tar pitch using an alkaline hydroxide activation agent. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 83: 220–226.

Ho Y.S., McKay G. (1999). Competitive Sorption of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Peat. *Adsorption* 5: 409-417.

I

Irtelli B., Petrucci W.A., Navari-Izzo F. (2009). Nicotianamine and histidine/proline are, respectively, the most important copper chelators in xylem sap of *Brassica carinata* under conditions of copper deficiency and excess. *Journal of Experimental Botany* 60(1): 269-277.

J

Jardé E. (2005). Composition organique de boues résiduelles de stations d'épuration lorraines : Caractérisation moléculaire et effets de la biodégradation. Université Henri Poincaré, Nancy I.

Jardé E., Mansuy L., Faure P. (2003). Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography-mass spectrometer (THM-GC/MS). *J. Anal. Appl. Pyrol.* 68-69: 331-350.

Jeyaseelan S., Lu G.Q. (1996). Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge. *Water Sci. Technol.* 34 (3-4): 499-505.

Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire. Conventions et accords internationaux- lois et décrets- arrêtes, décisions, avis, communication et annonces. Année 1993.

Jozja N., Baillif P., Touray J.S., Pons C.H., Muller F., Burgevin C. (2003). Impacts multiéchelle d'un échange (Mg,Ca)-Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Géoscience* 335 : 729 -736.

Juang R.S., Lin S.H., Wang T.Y. (2003). Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong acid ion exchange resin. *Chemosphere* 53: 1221-1228.

K

Komarek M., Cadkova E., Chrastny V., Bordas F., Bollinger J.C. (2010). Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International* 36(1): 138-151.

Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.H., Babel S. (2006a). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chem. Eng. J.* 118: 83-98.

Kunito T., Saeki K., Goto S., Hayashi H., Oyaizu H., Matsumoto S. (2001). Copper and zinc fractions affecting microorganisms in long-term sludge-amended soils. *Bioresource Technology* 79: 135-146.

Khan M., Scullion J. (2002). Effects of metal (Cd, Cu, Ni, Pb or Zn) enrichment of sewage-sludge on soil micro-organisms and their activities. *Appl. Soil Ecol.* 20: 145-155.

Koehler H. (1999). Predatory mites. *Agriculture, Ecosys. and Envir.* 74: 395-410.

Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C. (2001). Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Sep. Purif. Technol.* 24: 497-505.

Kadouche S., (2013). Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri – Tizi Ouzou.

Kasprzak K.S., Sunderman Jr F.W., Salnikow K. (2003). Nickel carcinogenesis. Mutation Research. *Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 533: 67-97.

Khalili N.R., Campbell M., Sandi G., Golas J. (2000a). Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation. *Carbon* 38(14): 1905–1915.

Khalili N.R., Vyas J.D., Weangkaew W., Westfall S.J., Parulekar S.J., Sherwood R. (2002). Synthesis and characterization of activated carbon and bioactive adsorbent produced from paper mill sludge. *Separation and Purification Technology* 26: 295–304.

Kojima N., A. Mitomo, Y. Itay, S. Mori, Yoshida S. (2002). Adsorption removal of pollutants by active cokes produced from sludge in the energy recycle process of wastes, *Waste Manage.* 22: 399–404.

Kacan E., Kutahyalı C. (2012). Adsorption of strontium from aqueous solution using activated carbon produced from textile sewage sludge. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 97 : 149–157.

L

Leblanc M., Morales J.A., Borrego J., Elbaz-Poulichet F. (2000). 500 Years-old mining pollution in the Southwestern Spain, Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology* 95(3): 655-662.

Liu C., Bai R., San Ly Q. (2008). Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: behaviours and mechanisms. *Water Res.* 42: 1511–1522.

Li J., Xing X., Li J., Shi M., Lin A., Xu C., Zheng J., Li R. (2018). Preparation of thiol-functionalized activated carbon from sewage sludge with coal blending for heavy metal removal from contaminated water. *Environmental Pollution* 234: 677-683.

Larous S., Meniai A.H., Lehocine M.B. (2005). Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. *Desalination* 185: 483–490.

Lopez-Lopez J.A., Mendiguchia C., Pinto J.J., Moreno C. (2010). *Trend. Anal. Chem.* 29 645–653.

Levasseur B., Blais J.F., Mercier G. (2005). Study of the metal precipitation from decontamination leachates of municipal wastes fly ash incinerators. *Environ. Technol.* 26(4): 421-431.

- Leclerc O., Sarrazin M.J., Persin M.M., Sniessen M. (1993). Couplage complexation électrolyse-technique membranaire pour la récupération de métaux difficilement électrodéposables. Congrès Int. : Technologies propres et tech. Electriques de dépollution. Paris 149-154.
- Lin S.H., Lai S.L., Leu H.G. (2000). Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process. *J. Hazard. Mater.* 76 : 139-153.
- Laforest V., Bourgois J., Hausler R. (2010). Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides. *Techniques de l'ingénieur* (J 3965) 1-20.
- Lai C.L., Lin K.S. (2006). Sludge conditioning characteristics of copper chemical mechanical polishing wastewaters treated by electrocoagulation. *J. Hazard. Mater.* 136 : 183-187.
- Leinekugel-Le-Cocq D. (2004). Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.) ; Thèse de Doctorat. Université de Claude Bernard – Lyon 1.
- Lamri N. (2010). Elimination du colorant organique II en solution aqueuse par vois photochimique et par adsorption .Université Mentori de Constantine. 23-24.
- Lagergren S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Vetenskapsakad. Handbook*, 24: 1-39.
- Limousin G., gaudet J.P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M. (2007). Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry* 22: 294-275.
- Lemarchand D. (1981). Contribution a l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif. Thèse de Doctorat. Université de Rennes ; France.
- Lindsay B.J., Logan T.J. (1998). Field response of soil physical properties to sewage sludge. *Journal of Environmental Quality* 27: 534-542.
- Li W.H., Yue Q.Y., B.-Y. Gao, Z.-H. Ma, Y.-J. Li, Zhao H.-X. (2011). Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 171: 320–327.
- Liu Z., Ruan Z., Xiao Y., Yi Y., Tang W., Liu Y. (2013). Integration of sewage sludge digestion with advanced biofuel synthesis. *Bioresour. Technol.* 132: 166–170.
- Losi M.E., Amrhein C., Frankenberger W.T. (1994). Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate- contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils. *J. Enviro. Gual.* 23: 1141- 1150.
- Lu G.Q., Lau D.D. (1996). Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H₂S removal. Part 2: surface and pore structural evolution in chemical activation, *Gas Sep. Purif.* 10: 103–111.

Lebigue C.J., Andriantsiferana C., Krou N.G., Ayrat C., Mohamed E., Wilhelm A.M., Delmas H., Coq L.L., Gerente C., Smith K.M., Pullket S., Fowler G.D., Graham N.J.D. (2010). Application of sludge-based carbonaceous materials in a hybrid water treatment process based on adsorption and catalytic wet air oxidation. *J. Environ. Manage.* 91 : 2432–2439.

Li W., Yue Q., Tu P., Ma Z., Gao B., Li J. (2011). Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge. *Chem. Eng. J.* 178: 197–203.

M

Maurel A. (1975). Filtration membranaire – Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité. *Techniques de l'ingénieur* (J 2790) : 1-23.

Mari R., Xiberta J., Bele M. (2005). Pyrolysis of blends of different types of sewage sludge with one bituminous coal. 30: 1079–1091.

Mitchell M.J., Hartenstein R., Swift B.L., Neuhauser E.F., Mulligan R.M., Brown B.A., Craig D., Kaplan D. (1978). Effects of different sewage sludges on some chemical and biological characteristics of soil. *Journal of Environmental Quality* 7: 5591-5598.

Martin G., Le Roux A.Y., Shulhof P. (1982). A mathematical model of biological purification in activated carbon biofilters. *Water Science and Technology* 14: 599-618.

Meunier N., Drogui P., Gourvenec C., Mercier G., Hausler R., Blais J.F. (2004). Removal of metals in leachate from sewage sludge using electrochemical technology. *Environ. Technol.* 25(2): 235-245.

Mondal B.C. Das A.K. (2004). Functionalized chelating resins for selective sorption of metal ions: an overview. *J. Indian Chem. Soc.* 81(2): 95-110.

Martin M.J., A. Artola, Balaguer M.D., Rigola M. (2003). Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 94: 231–239.

Monsalvo V.M., Mohedano A.F., Rodriguez J.J. (2011). Activated carbons from sewage sludge application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. *Desalination* 277: 377-382.

Mendez A., G. Gasco, M.M.A. Freitas, Siebielec G., Stuczynski T., Figueiredo J.L. (2005). Preparation of carbon-based adsorbents from pyrolysis and air activation of sewage sludges. *Chem. Eng. J.* 108: 169–177.

Marques R.R.N., Smith K.M., Fabregata A., Fortunya A., Pullketb S., Fowlerb G.D., Graham N.J.D. (2011). Sewage sludge based catalysts for catalytic wet air oxidation of phenol: Preparation, characterization and catalytic performance. *Appl. Catal. B: Environ.* 101: 306–316.

Munther K., Fahmi Al-Rub, Al-Dabaibeh N. (2002). Competitive adsorption of copper-nickel and copper-cadmium binaries on sheep manure waste. *Eng. Life Sci.* 2: 237-243.

N

Naib N. (2006). Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister. Université M'Hamed Bougara - Boumerdes.

Nouacer S. (2015). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau. Thèse de doctorat (LMD). Université Badji mokhtar - Annaba.

Naseem R., Tahir S.S. (2001). Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using Bentonite as an adsorbent. *Water Res.* 35(16): 3982-3986.

Nunthaprechachan T., Pengpanich S., Hunsom M. (2013). Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. *Chem. Eng. J.* 228: 263-271.

O

Organisation Mondiale de la Santé. Directives de qualités pour l'eau de Boisson. (1985). Genève. 1: 54-61.

Osmond N.M. (2000). Activated carbon fiber adsorbent materials. *Adsorption Science & Technology* 18(6): 529-539.

P

Patrick L. (2006). Lead toxicity. Part II: The role of free radical damage and the use of antioxidants in the pathology and treatment of lead toxicity. *Altern. Med.Rev.* 11: 114-127.

Pengcheng G. (2008). Application of sewage sludge compost on highway embankments. 28: 1630–1636.

Pan S.C., Lin C.C., Tseng D.H. (2003). Reusing sewage sludge ash as adsorbent for copper removal from wastewater. *Resour. Conserv. Recycl.* 39(1): 79–90.

Pietrzak R., Nowicki P., J. Kazmierczak, I. Kuszynska, Goscianska J., Przepiorski J. (2013). Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones. *Chem. Eng. Res. Des.* 1–5.

R

Rao M.M., Ramesh A., Rao G.P.C., Seshaiyah K. (2006). Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. *J. Hazard. Mater.* 129: 123–129.

Roussy J., Vooren M.V, Dempsey B.A., Guibal E. (2005). Influence of chitosane characteristics on the coagulation and the flocculation of bentonite suspensions. *Water Research* 39: 3247-3258.

Rodriguez-Reinoso F., A.S. Escibano, H.S. Nalwa, (2001). Porous Carbons in Adsorption and Catalysis, 5th ed., San Diego, CA, 309–355.

Rodriguez-Reinoso F. (1998). The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 36(3): 159-175.

Robert M. (1996). Le sol: interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Masson, Paris, 244.

Raffas A. (2010). Etude 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. Université Mentouri – Constantine.

Ros A., Lillo-Rodenas M.A., Fuente E., Montes-Moran M.A., Martín M.J., Linares-Solano A. (2006). High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere* 65: 132–140.

Rio S., Le Coq L., Faur C., Le Cloirec P. (2006a). Production of porous carbonaceous adsorbent from physical activation of sewage sludge: application to wastewater treatment. *Water Science and Technology* 53 (3) : 237–244.

Rio S., Le Coq L., Faur C., Lecomte D., Le Cloirec P. (2006b). Preparation of adsorbents from sewage sludge by steam activation for industrial emission treatment process. *Safety and Environmental Protection* 84(B4): 258–264.

Ros A., Montes-Moran M.A., Fuente E., Nevskaia D.M., Martín M.J. (2006b). Dried sludges and sludge-based chars for H₂S removal at low temperature: influence of sewage sludge characteristics. *Environmental Science and Technology* 40(1): 302–309.

Rozada F., M. Otero, J.B. Parra, A. Moran, Garcia A.I. (2005). Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres: characterization and utilization for the removal of pollutants from water. *Chem. Eng. J.* 114: 161–169.

Rio S., Faur-Brasquet C., Le Coq L., Courcoux P., Le Cloirec P. (2005). Experimental design methodology for the preparation of carbonaceous sorbents from sewage sludge by chemical activation- application to air and water treatments. *Chemosphere* 58: 423–437.

Rozada F., M. Otero, Moran A., Garcia A.I. (2008). Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials. *Bioresour. Technol.* 99: 6332–6338.

S

Singh A., Sharma R.K., Agrawal M., Marshall F.M., (2010). Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of food stuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. *Food Chem. Toxicol.* 48: 611–619,

Selvaraj S., Krishnaswamy S., Devashya V., Sethuraman S., Krishnan U.M. (2011). Investigations on membrane perturbation by chrysin and its copper complex using self-assembled lipid bilayers. *Langmuir* 27: 13374–13382.

Sukandar S., Yasuda K., Tanaka M., Aoyama I. (2006). Metals leachability from medical waste incinerator fly ash: A case study on particle size comparison. *Environmental Pollution* 144(3): 726-735.

Stumm W., Morgan J.J. (1996). Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. *Wiley Interscience*, New York.

San Roman M.F., Bringas E., Ibanez R., Ortiz I.J. (2010). Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications. *Chem. Technol. Biotechnol.* 85: 2-10.

Silva J.E., Paiva A.P., Soares D., Labrincha A., Castro F. (2005). Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. *J. Hazard. Mater.* 120: 113-118.

Schmidt V., Flasschel E., Renken A. (1993). The use of chelating resin for the separation and recovery of heavy metals industrial wastewater. *Advances in Recovery and Recycling. Concepts and Technology Vol. III* 217-224 Genève.

Slasli M.A. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons micro poreux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de doctorat. Université de Neuchâtel.

Sekirifa M.L. (2013). Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes : Application au traitement d'effluent aqueux. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar - Annaba.

Sekirifa M.L., Mahammed M.H. (2005). Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial. *Science & Technologie* 23: 5-59.

Sun L.M., Meunier F. (2007). Adsorption: aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, J 2 730.

Sing K.S.W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems, with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Applied Chemistry* 57(4): 603-619.

Stoeckli F., Currit L., Laederach A., Centeno T.A. (1994). Water Adsorption in Carbons described by the Dubinin-Astakhov and Dubinin-Serpinsk Equations. *Journal of the Chemical Society. Faraday Trans.* 90: 3689-3691.

Sedira N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras.

Smith K.M., Fowler G.D., Pullket S., Graham N.J.D. (2009). Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Research* 43(10): 2569–2594.

Singh K.P., Mohan D., Sinha S., Dalwani R. (2004). Impact assessment of treated/untreated wastewater toxicants discharged by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in the wastewater disposal area. *Chemosphere* 55: 227–255.

Stamatiadis S., Doran J.W., Kettler T. (1999). Field and laboratory evaluation of soil quality changes resulting from injection of liquid sewage sludge. *Applied Soil Ecology* 12: 263-272.

Stevenson P., Mitchell M.J. (1984). Effect of the sewage sludge on decomposition processes in soils. *Pedobiologia* 26: 95-105.

Singh R., Agrawal M. (2008). Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste management* 28: 347–358.

Slasli M.A. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approche théorique et expérimentale, Thèse de Docteur ès Sciences chimie-Physique de l'Université de Namur (NEUCHÂTELL).

Sandi G., Khalili N.R., Lu W.Q., Prakash J. (2003). Electrochemical performance of carbon materials derived from paper mill sludge. *Journal of Power Sources* 119: 34–38.

Seredych M., Bandosz T.J. (2006). Removal of copper on composite sewage sludge/industrial sludge-based adsorbents: the role of surface chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science* 302(2): 379–388.

Saeed A., Iqbal M., Akhtar M.W. (2005). Removal and Recovery of Lead (II) from Single and Multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) Solutions by Crop Milling Waste (Black Gram Husk). *J. Hazard. Mater. B* 117, 65.

Soco E., Kalemkiewicz J. 2013. Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1: 581-588.

Srinivasa R., Popuri Y., Vijaya, Veera M. Boddu, Krishnaiah A. (2009). Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. *Bioresour. Technol.* 100: 194–199.

T

Tekaya N., Saiapina O., Ben Ouada H., Lagarde F., Jaffrezic-Renault N. (2013). Ultra-sensitive conductometric detection of heavy metals based on inhibition of alkaline phosphatase activity from *Arthrospira platensis*. *Bioelectrochemistry* 90: 24–29.

Turdean G.L. (2011). Design and development of biosensors for the detection of heavy metal toxicity. *Int. J. Electrochem.* 1-15.

Trifi I.M. (2012). Etude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat. Université Tunis El Manar, Faculté des sciences de Tunis.

Tizaoui K. (2013). Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes. Mémoire de magister. Université Abou bekr Belkaid - Tlemcen.

Teng M.Y., Lin S.H. (2006). Removal of basic dye from water onto pristine and HCl-activated montmorillonite in fixed beds. *Desalination* 194: 156–165.

Turmuzi M., Daud W.R.W., Tasirin S.M., Takriff M.S., Iyuke S.E. (2004). Production of activated carbon from candlenut shell by CO₂ activation. *Carbon* 42: 453–455.

Tomlin A.D., Protz R., Martin R.R., McCabe D.C., Lagace R.J. (1993). Relationships amongst organic matter content, heavy metal concentrations, earthworm activity, and soil microfabric on a sewage sludge disposal site. In *Soil structure/ soil biota interrelationships*, 57 (ed. Kooistra, L. B. a. M. J.), Elsevier. 89-103.

U

Ubago-Perez R., F. Carrasco-Marin, D. Fairen- Jimenez, Moreno-Castilla C. (2006). Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous and Mesoporous Materials* 92: 64-70.

V

Valko M., Morris H., Cronin M.T.D. (2005). Metals, toxicity and oxidative stress, *Curr. Med. Chem.* 12: 1161–1208.

W

WHO. (1973). Trace elements in human nutrition; a report of a WHO Expert Committee. 532, World Health Organization, Geneva.

Wingenfelder H.C., Furrer G., Schulin R. (2005). Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites. *Environ. Sci. Technol.* 39: 4606-4613.

Weber W.J., Pirbazari M., Melson G.L. (1978). Biological growth on activated carbon: an investigation by scanning electron microscopy. *Environmental Science and Technology* 12(7): 817-819.

Werther J., Ogada T. (1999). Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* 25: 55–116.

Wang X., Liang X., Wang Y., Wang X., Liu M., Yin D. (2011). Adsorption of copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave induced phosphoric acid and zinc chloride activation. *Desalination* 278: 231-237.

Wu C., Song M., Jin B., Wu Y., Huang Y. (2013). Effect of biomass addition on the surface and adsorption characterization of carbon-based adsorbents from sewage sludge. *J. Environ. Sci.* 25: 405-412.

Wen Q., C. Li, Z. Cai, W. Zhang, H. Gao, Chen L. (2011). Study on activated carbon derived from sewage sludge for adsorption of gaseous formaldehyde. *Bioresour. Technol.* 102: 942–947.

Y

Yacoumi S., Tien C. (1995). Kinetics of Metal Ion Adsorption from Aqueous Solutions, Kluwer Academic Publisher, Boston.

Yamamoto H., Tatsuyama K., Uchiwa T. (1985). Fungal flora of soil polluted with copper. *Soil Biology and Biochemistry* 17(6): 785-790.

Yahiaoui N. (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de Magister. Université Mouloud Maamri – Tizi ouzou.

Z

Zamboulis D., Peleka E.N., Lazaridis N.K., Matis K.A. (2011). Metal ion separation and recovery from environmental sources using various flotation and sorption techniques. *J. Chem. Tech. & Biotech.* 86: 335–44.

Zaini M.A.A., Zakaria M., Setapar S.H., Che-Yunus M.A. (2013). Sludge adsorbents from palm oil mill effluent for methylene blue removal. *J. Environ. Chem. Eng.* 1 1091–1098.

Zhang F.-S., Nriagu J.O., Itoh H. (2005). Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge. *Water Res.* 39: 389–395.

Zou J., Dai Y., Wang X., Ren Z., Tian C., Pan K. (2013). Structure and adsorption properties of sewage sludge-derived carbon with removal of inorganic impurities and high porosity. *Bioresour. Technol.* 142: 209–217.

Zhai Y.B., Wei X.X., Zeng, G.M., Zhang D., Chu K. (2004a). Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd^{2+} , Ni^{2+} in aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 38: 191–196.

Zhai Y.B., Wei X.X., Zeng G.M. (2004b). Effect of pyrolysis temperature and hold time on the characteristic parameters of adsorbent derived from sewage sludge. *J. Environ. Sci.* 16(4): 683–686.

CHAPITRE II

REACTIFS, MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présenteront les réactifs, matériels et les techniques analytiques ainsi que les différents protocoles expérimentaux utilisés au cours de ce travail et qui peuvent être classés en deux groupes : D'une part, celles qui permettent de caractériser les propriétés physicochimiques du matériau précurseur (boue d'épuration). Ainsi que, la technique de dosage des métaux lourds qui est la spectroscopie d'absorption atomique (SAA). D'autre part, les méthodes de caractérisation permettant de connaître les propriétés physicochimiques du charbon actif préparé à partir des boues d'épuration. L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par la détermination de l'indice d'iode et du bleu de méthylène, la mesure de surface spécifique par la méthode de BET, l'analyse granulométrique, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), à l'échelle atomique par microscopie électronique à balayage (MEB), la composition chimique par spectrométrie de diffraction des rayons X (DRX). En deuxième lieu, nous décrirons et détaillerons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du nickel(II) et du Cuivre(II) sur le charbon actif préparé.

II.2. Réactifs utilisés

Les réactifs chimiques utilisés dans cette étude sont obtenus par Sigma Aldrich[®].

- Nitrate de nickel hexahydraté : $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Nitrate de cuivre hexahydraté : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Solution d'acide chlorhydrique (HCl) concentré ($1,19 \text{ g/cm}^3$, solution à 37 %).
- Solution d'acide nitrique (HNO_3) concentré ($1,4 \text{ g/cm}^3$, solution à 70 %).
- Hydroxyde de potassium (KOH).
- Hydroxyde de sodium (NaOH).
- Iodure de potassium (KI).
- Bleu de méthylène ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$).
- Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

II.3. Prétraitement de la boue d'épuration

Les boues d'épuration utilisées dans cette étude, ont été prélevées à partir de la station d'épuration (STEP) de la wilaya de Guelma (Nord Est d'Algérie). Pour le prétraitement des boues d'épuration, nous avons retenu une procédure sur la base des données bibliographiques (Ros *et al.*, 2006a, 2006b ; Wang *et al.*, 2011).

Après le prélèvement et l'échantillonnage, une masse de boues d'épuration a été séchée dans une étuve à 105 °C pendant 24 h pour obtenir un poids constant, puis et après le séchage, cette dernière a été broyée dans un mortier en céramique et tamisée pour réduire la taille des grains et obtenir des particules avec une taille variante entre 20 et 350 µm.

II.4. Méthodes physico-chimiques d'analyses de la boue d'épuration

II.4.1. Mesure de pH et de conductivité

Le pH représente la concentration des ions hydrogènes dans une solution. Cette mesure est importante car le pH régit un grand nombre d'équilibres physico-chimiques. La conductivité est la mesure de la capacité d'une eau à conduire un courant électrique. Elle est liée à la concentration et à la nature des substances dissoutes. Pour la détermination du pH et de la conductivité, on suit les étapes suivantes ci-dessous :

- Homogénéisation de l'échantillon non séché afin d'obtenir un échantillon représentatif,
 - Un poids d'échantillon (environ 10 g) est mis en contact avec 100 g d'eau,
 - Agitation pendant 5 minutes à la température ambiante avec un agitateur mécanique,
 - Mesure du pH et la conductivité sur la portion liquide uniquement après la décantation.
- On fait cette mesure généralement par un pH mètre étalonné.

II.4.2. Mesure de la densité

a) *Mesure de la densité apparente*

Un récipient cylindrique a d'abord été pesé à vide, sa masse est notée M . puis, à l'aide d'un entonnoir placé au-dessus du centre de récipient, la boue est versée dans le récipient jusqu'à débordement. Le surplus de la boue est ensuite arasé avec une règle (figure II.1). A la fin le récipient plein est pesé et cette masse sera notée M' , le volume du récipient étant calculé, la densité apparente de la boue sera déterminée en utilisant l'équation ci-dessous :

$$\text{Densité apparente} = (M' - M) / 2 \pi r L \quad (\text{II.1})$$

Avec : r : rayon du récipient (m), L : hauteur du récipient (m).

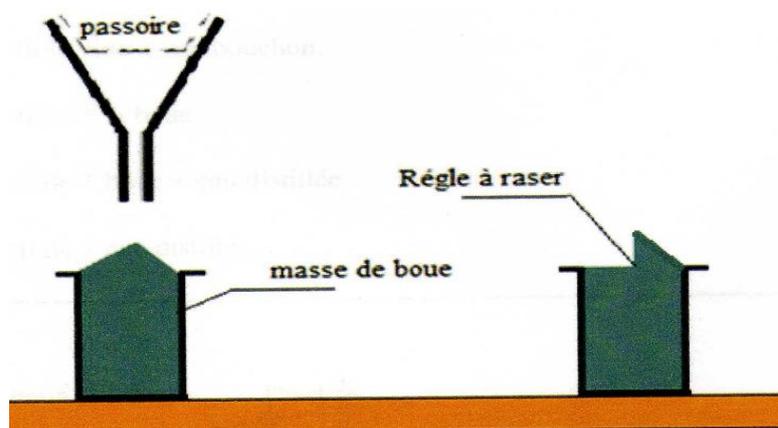


Figure II.1 : Schéma de la détermination de la densité apparente.

b) Mesure de la densité absolue

Pour la détermination de la densité absolue de la boue, on pèse une fiole de 50ml avec son bouchon. Après, on y ajoute 15 à 20 g de boue dont le diamètre est inférieur à 0,2 mm et de l'eau distillée jusqu'à la moitié de la fiole. On laisse bouillir pendant 15min pour faire échapper les gaz emprisonnés dans les pores. On remplit entièrement la fiole avec de l'eau distillée et on pèse à nouveau (figure II.2). A la fin, on vide complètement la fiole et on la remplit d'eau distillée sans boue pour effectuer une nouvelle pesée. La densité absolue est calculée selon l'équation suivante :

$$\text{Densité absolue} = (g_1 - g_0) / [(g_1 - g_0) - (g_2 - g_3)] \quad (\text{II.2})$$

Avec : g_0 : poids de la fiole vide + son bouchon, g_1 : poids de la fiole + boue, g_2 : poids de la fiole + boue + eau distillée, g_3 : poids de la fiole + eau distillée.

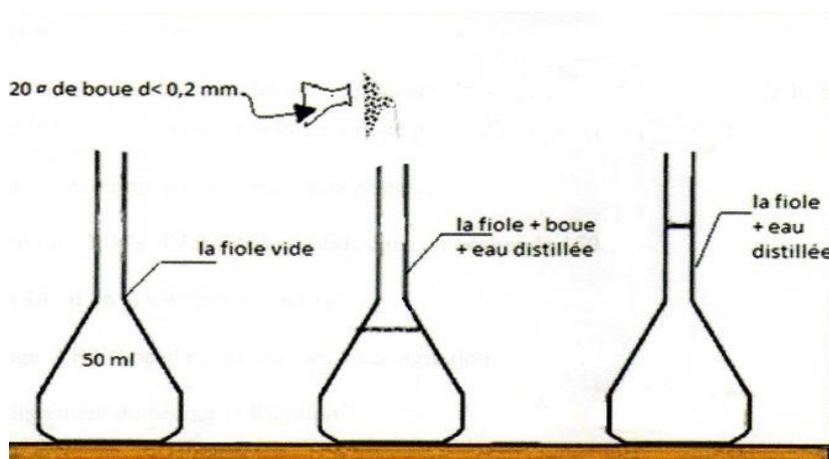


Figure II.2 : Schéma de la détermination de la densité absolue.

II.4.3. Détermination de la matière sèche

Afin de déterminer la teneur en matière sèche de la boue, une masse m a été mise dans l'étuve à 105 °C pendant 24 h, la boue a été ensuite pesée à la sortie de l'étuve (on remarque une augmentation progressive de la masse de la boue au fur et à mesure que le temps s'allonge à la sortie de l'étuve, du à l'absorption de l'humidité de l'air). La masse ainsi pesée sera notée m_1 :

Le taux de matière sèche, appelée également, siccité, est calculé comme suit :

$$Ts = (m_1/m) \cdot 100 \quad (\text{II.3})$$

Le pourcentage d'eau dans la boue est appelé le taux d'humidité et il est calculé comme suit :

$$Ts = ((m - m_1)/m) \cdot 100 \quad (\text{II.4})$$

La boue est notée liquide si la siccité varie de 0 à 10 %, boue pâteuse ; si la siccité varie de 12 à 25 %, boue solide ; si la siccité est supérieure à 25 %, boue sèche.

II.4.4. Dosage des métaux lourds (Ni et Cu)

Pour le dosage des métaux lourds, nous avons utilisé la spectrométrie d'absorption atomique (SAA). C'est une technique qui s'est largement développée ces dernières années, bien que le phénomène de base fût déjà connu depuis très long temps. Son champ d'application est considérable et son utilité est d'autant plus grande que cette méthode accepte des échantillons se présentant sous des formes très variées (Gherbi, 2008).

La spectroscopie d'absorption atomique présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité de substance nécessaire (1 ml de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons (Ibn Ghazala, 2009).

La spectroscopie d'absorption atomique obéit à la loi de Beer Lambert selon laquelle l'absorbance est liée à la concentration de l'élément considéré, elle est exprimée par la relation suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (\text{II.5})$$

Avec : A est l'absorbance, I_0 et I sont respectivement l'intensité de la radiation incidente et l'intensité de la radiation émergente ; l : Longueur du chemin optique (épaisseur de la cuve) ; C la Concentration massique de l'élément dosé (mg/l) ; ϵ est le coefficient spécifique d'absorbance massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée. La source de mesures pour l'absorption atomique la plus courante est la lampe à cathode creuse. Elle consiste en une anode de tungstène et une cathode cylindrique sise dans un tube en verre contenant un gaz inerte, comme l'argon. La cathode est composée de l'élément à analyser. La chaleur est générée par une flamme ou un four de graphite. La SAA de flamme analyse seulement les solutions, tandis que la SAA de four de graphite analyse les solutions, les boues liquides et les échantillons à l'état solide. Un atomiseur de flamme consiste en un nébuliseur qui convertit l'échantillon en un aérosol, qui est alimenté dans le brûleur. L'atomisation se produit dans la flamme qui est habituellement alimentée par de l'acétylène (C_2H_2) et du protoxyde d'azote (N_2O). Un atomiseur électrothermique fournit une grande sensibilité parce qu'il atomise l'échantillon rapidement. L'atomisation se produit dans un four de graphite cylindrique, ouvert aux deux extrémités et qui contient un trou au centre pour la présentation des échantillons.

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. À l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500 °C environ. La flamme N_2O /acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène. Un monochromateur est utilisé pour sélectionner une longueur d'onde spécifique pour chaque élément. Le détecteur, qui est en général un photomultiplicateur, transforme la lumière sélectionné par le monochromateur en un signal électrique proportionnel à son intensité.

II.4.5. Rendement de la préparation et perte de masse

Le rendement de synthèse du charbon actif est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu (W_1) à celui de boue d'épuration sèche (W_0), il est calculé par l'équation suivante :

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{W_1}{W_0} \times 100 \quad (\text{II.6})$$

Le « burn-off » représente la perte de masse de boue d'épuration imprégnée dans l'agent d'activation due au traitement thermique à l'étape d'activation (Reffas, 2010).

II.5. Procédure de préparation du charbon actif

Dans notre travail, les boues d'épuration retenues après séchage et tamisage sont activées chimiquement par l'hydroxyde de potassium (KOH) comme agent d'activation grâce aux meilleures propriétés physico-chimiques et structurales des charbons actifs préparés par ce dernier (Roset *al.*, 2006 ; Lollo-Ródenas *et al.*, 2008). L'activation chimique des boues d'épuration est effectuée comme suit: boues d'épuration séchées a été imprégné dans une solution de KOH (3 M) avec un rapport de 1: 2 (boues d'épuration sèche: volume de KOH), puis on agite le mélange complètement et on laisse reposer pendant 24 h.

Après décantation et séparation, le liquide surnageant est éliminé, puis l'échantillon a été séché à 105 °C pendant 24 h. Après activation chimique, L'échantillon résultant a ensuite été carbonisée. Une carbonisation à 750 °C a été réalisée dans un four à moufle (Controlab, TS 9021) pendant 2 h avec un taux de chauffage de 30 °C min⁻¹. Le matériau carbonisé obtenu a été refroidi à température ambiante dans un dessiccateur. Ensuite, il a été lavé avec une solution de HCl 0,1 M pour éliminer le reste éventuel de carbonisation et les restes de l'agent d'activation, suivie d'une filtration.

Le charbon actif obtenu a été rincé avec de l'eau distillée pour éliminer tout l'acide libre jusqu'à neutralisation de l'eau de rinçage par vérification régulière du pH jusqu'à une valeur constante de pH. Puis, il a été séché à 105 °C pendant 24 h dans une étuve. Le charbon actif préparé a été conservé dans un dessiccateur jusqu'à caractérisation et

utilisation. Les étapes de la préparation du charbon actif à partir des boues d'épuration sont représentées dans la figure II.3 ci-après.

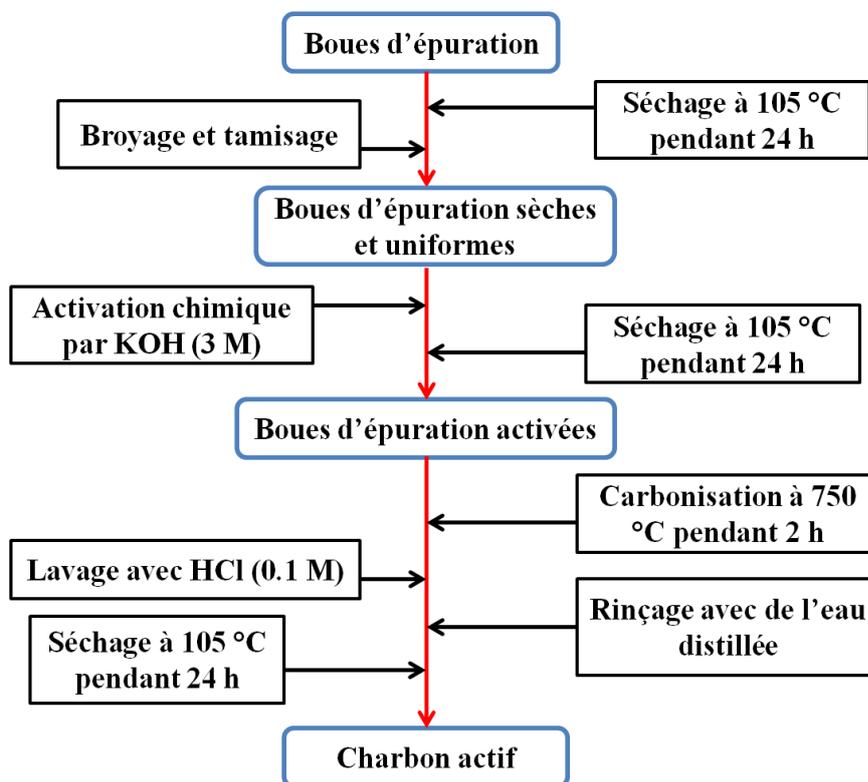


Figure II.3 : Schéma synoptique de préparation du charbon actif à partir des boues d'épuration.

II.6. Méthodes de caractérisation du charbon préparé

II.6.1. Analyse physico-chimiques

II.6.1.1. Indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide donnant une indication sur la surface spécifique de l'adsorbant. Ce test est utilisé pour l'évaluation de la capacité d'adsorption de l'adsorbant (Hamouche, 2013). L'indice d'iode est déterminé selon la méthode ASTM D4607-94 (2006) qui dérive de la norme AWWA (Robinson & Hansen, 1978).

L'indice d'iode est défini comme la quantité d'iode en mg adsorbée par 1g d'adsorbant quand la concentration d'iode dans la solution résiduelle (iodure de potassium KI) est de 0,02 N.

La méthode analytique adoptée repose sur la technique volumétrique (iodométrique). Elle repose sur des phénomènes redox liés à la transformation de I_2 en I^- ou inversement. L'iode élémentaire est réduit en I^- selon la réaction suivante :



❖ Procédure expérimentale :

Dans un erlenmeyer de 250 ml, on met environ 1g d'adsorbant préalablement séché dans une étuve à 105 °C pendant 24 h. à l'aide d'une pipette, on y ajoute 10 ml d'acide chlorhydrique (HCl) à 5 % en agitant et chauffant jusqu'à ébullition pendant 30 secondes environ, puis on laisse refroidir. Dans un second temps, 100 ml d'une solution titrée d'iode (iodure de potassium) de concentration N_1 égale à 0,1 N sont introduit dans l'erlenmeyer et agité immédiatement pendant 30 s. Après, on filtre rapidement le mélange à l'aide d'un papier filtre. On prend un volume 50 ml du filtrat et on le titre par une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) de concentration N_2 égale à 0,1 N. L'empois d'amidon a été utilisé comme indicateur de fin de dosage et on arrête le dosage jusqu'au changement de couleur. Ensuite, on note le volume V (ml) de la solution de thiosulfate de sodium utilisée et on détermine la quantité (X') d'iode adsorbé par la formule suivante (Tchakala *et al.*, 2012) :

$$X' \text{ (m eqg)} = 100 \cdot N_1 - \frac{110 \cdot N_2 \cdot V}{50} \quad (\text{II.8})$$

D'où : N_1 est la normalité de la solution d'iode, N_2 : la normalité de la solution de thiosulfate de sodium, V : le volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour le dosage. L'indice d'iode du charbon actif est alors calculé en employant l'équation suivante :

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{126,93 \cdot X'}{m} \cdot A \quad (\text{II.9})$$

Avec : A le facteur de correction obtenu après le calcul de la normalité du filtrat résiduel et m la masse (g) de charbon actif.

II.6.1.2. Indice du bleu de méthylène

La détermination de l'indice du bleu de méthylène donne une information sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant pour les molécules qui ont une densité similaire à celle du bleu de méthylène. L'indice de bleu de méthylène peut aussi être mesuré pour évaluer la surface spécifique et la porosité de l'adsorbant. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules. 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. C'est un indicateur de pouvoir adsorbant vis à vis de pigment (décoloration).

La méthode de détermination de l'indice de bleu de méthylène est une méthode de caractérisation consiste à étudier la décoloration d'un composé en solution par adsorption sur charbon actif du soluté. Le soluté étudié est le bleu de méthylène qui existe en solution sous forme de micelles dont la micelle élémentaire occupe une surface d'encombrement de 175Å^2 . La méthode utilisée pour mesurer la concentration de bleu de méthylène est la spectrophotométrie UV-Visible. En effet, la molécule de bleu de méthylène possède une longueur d'onde maximale d'absorption de 666 nm qui se situe dans le domaine visible.

❖ Procédure expérimentale :

L'indice du bleu de méthylène a été déterminé selon la procédure utilisé par R. Baccar *et al.* (2009). On dissout l'équivalent de 1,2 g de bleu de méthylène pur dans 1L d'eau distillée. Laisser la solution reposer pendant une nuit environ. L'essai d'adsorption de bleu de méthylène a été effectué en mélangeant 0,3 g de charbon actif préparé à 100 mL de la solution de bleu de méthylène de 1000 mg L^{-1} (Yang & Chong, 2006). Après agitation pendant 24 h dans l'obscurité, le mélange a été filtré et la concentration résiduelle de bleu de méthylène a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. L'indice de bleu de méthylène est calculé en utilisant la relation suivante :

$$\text{Indice du bleu de méthylène (mg/g)} = \frac{(C_i - C_r) \cdot V}{m} \quad (\text{II.10})$$

D'où : C_i : concentration initiale de la solution de bleu de méthylène (1000 mg L^{-1}), C_r : concentration résiduelle (mg L^{-1}) de la solution de BM, V : volume de la solution de BM (100 ml), m : masse du charbon actif utilisée (0,3 g).

II.6.2. Analyse granulométrique

Cette technique permet de mesurer la distribution de taille des particules. Le granulomètre disponible au laboratoire est de type MALVERN MASTERSIZER 2000 utilisant le Scirocco comme accessoire de dispersion en voie sèche. Les mesures effectuées sont basées sur le principe de la diffusion simple et de la diffraction laser. Un faisceau laser de 18 mm de diamètre est obtenu en colmatant un faisceau issu d'un tube à gaz Hélium-Néon. Ce faisceau est envoyé sur une cellule de mesure à travers laquelle circulent les particules en suspension dans l'air. Les particules sont acheminées à partir du Scirocco composé d'une trémie vibrante sur laquelle sont disposées les particules. Un système du type Venturi alimenté en air comprimé est placé à la sortie de la trémie d'alimentation et permet de créer une dépression permettant au flux de particules de s'écouler vers la cellule de mesure. En fin de circuit, les particules sont récupérées par un aspirateur.

Cette technique est basée sur la théorie de la diffraction de Fraunhofer qui est valable une fois le diamètre des particules est supérieur à cinq fois la longueur d'onde du faisceau incident. Dans le cas de sphère lisse, La relation suivante est vérifiée :

$$\sin \theta = 1.22(\lambda/d) \quad (\text{II.11})$$

D'où : θ : angle de diffraction, d : diamètre des particules, λ : la longueur d'onde du faisceau.

Un granulomètre de type Malvern Mastersizer est utilisé. Il est muni d'une source LASER He-Ne ($\lambda=630$ nm) d'une puissance de 2 mW. Les échantillons passent dans une cuve à circulation, évitant ainsi des erreurs de mesures qui peuvent être dues aux phénomènes de sédimentation. Ensuite des lentilles permettent d'observer des particules dont la taille peut varier de 100 nm et 600 μm . La détection des ondes diffractées se fait au moyen de trente deux photodiodes maintenues sur le détecteur en arcs de cercle concentriques déterminant trente deux classes de taille. Ces dernières sont exprimées en échelle logarithmique : les distributions obéissent à la loi Logarithme normale. Lors de la manipulation une dilution de la suspension de la pyrophyllite s'impose afin d'obtenir une intensité diffractée mesurable. Des cinétiques de désagrégation ont été réalisées.

En effet, la vitesse de désagrégation d'un floccule sous l'effet d'une énergie mécanique est liée à l'énergie de cohésion des agrégats. Les mesures de tailles ont été effectuées à des temps allant de 5 à 90 min d'agitation dans la cuve du granulomètre (Ibn Ghazala, 2009).

II.6.3. Analyse de la surface spécifique par BET

La connaissance de la surface spécifique a une grande importance dans la caractérisation d'un adsorbant, quel que soit leur domaine d'application: catalyseurs, produits pharmaceutiques, PVC, charbon actif (Gherbi, 2008). Le principe de cette technique est basé sur la mesure du volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon relativement à la théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz. La surface spécifique du charbon (S_{BET}) est généralement déterminée par application de la méthode BET (Brunauer *et al.*, 1938). Bien que cette méthode ne soit pas appropriée pour la caractérisation de solides microporeux, la valeur de S_{BET} est présentée seulement comme valeur de référence, utile pour comparer des échantillons différents. La théorie BET suppose que, dès les faibles valeurs du quotient P/P_0 , des couches polymoléculaires commencent à s'édifier déplace en place. Dans le cadre du modèle BET, le substrat est assimilé à un réseau plan ayant un nombre donné de sites d'adsorption sur lesquels peuvent venir s'adsorber les molécules de gaz. Une molécule peut s'adsorber soit sur un site vide du substrat, soit sur une molécule déjà fixée, même s'il existe encore des sites d'adsorption inoccupés. Il pourra ainsi se constituer des multicouches de molécules adsorbées. L'application du modèle BET conduit à la relation suivante (Muzattiz, 2010):

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (II.12)$$

Où : P est la pression partielle du gaz qui s'adsorbe, P_0 est pression de vapeur du gaz à la température d'adsorption, V_m est le volume du gaz adsorbé quand il y a la monocouche, C est la constante qui dépend de la température de condensation et de l'adsorption du gaz et V_{ads} est le volume de gaz adsorbé à la pression P .

Si on a les données qui correspondent à la formation initiale de la monocouche, le tracé de $(P/V_{ads}(P_0 - P))$ en fonction de (P/P_0) , donne une droite de pente $(C-1/C V_m)$ et d'ordonnée à l'origine $(1/C V_m)$.

L'équation B.E.T donne de bons résultats en accord avec l'expérience, surtout dans le domaine : $0,05 < (P/P_0) < 0,35$. Lorsque le volume de la monocouche est connu, la surface spécifique S_{BET} est donnée par l'équation suivante:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot A_m}{M \cdot m} \quad (\text{II.13})$$

Où N est le nombre d'Avogadro, M est la masse molaire, V_m est le volume de gaz adsorbé quand la monocouche est atteint, m est la masse de l'échantillon, A_m est la place occupée par la molécule adsorbée qui peut être calculé en associant l'état adsorbé à l'état liquide (dans le cas de l'azote, par exemple, $A_m = 0,162 \text{ nm}^2$ à la température de condensation (77K) selon l'IUPAC (Gherbi, 2008 ; Muzattiz, 2010).

II.6.4. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier les phases cristallisées. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c.-à-d. un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes des produits cristallisés (Gherbi, 2008 ; Errais, 2011). La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'ondes rayons X ($0,1 < \lambda < 10 \text{ nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. On utilise un rayonnement électromagnétique au cuivre dont la longueur d'onde est $\lambda_{CuK\alpha} = 154,2 \text{ nm}$. Ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté (Talidi, 2006 ; Ibn Ghazala, 2009).

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit on peut obtenir des diffractions par les plans. Cette réfraction est d'autant plus intense que le plan est dense c.-à-d. riche en atomes. La théorie a été élaborée concomitamment par Bragg et Wulff (Jenkins *et al.*, 1995) : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg.

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle dit angle de Bragg tel que :

$$n\lambda = 2d_{h,k,l} \sin \theta \quad (\text{II.14})$$

Où : n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction, λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm), d : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l (Å), θ : Angle de diffraction. La figure II.4 illustre le schéma de principe d'un diffractomètre des rayons X.

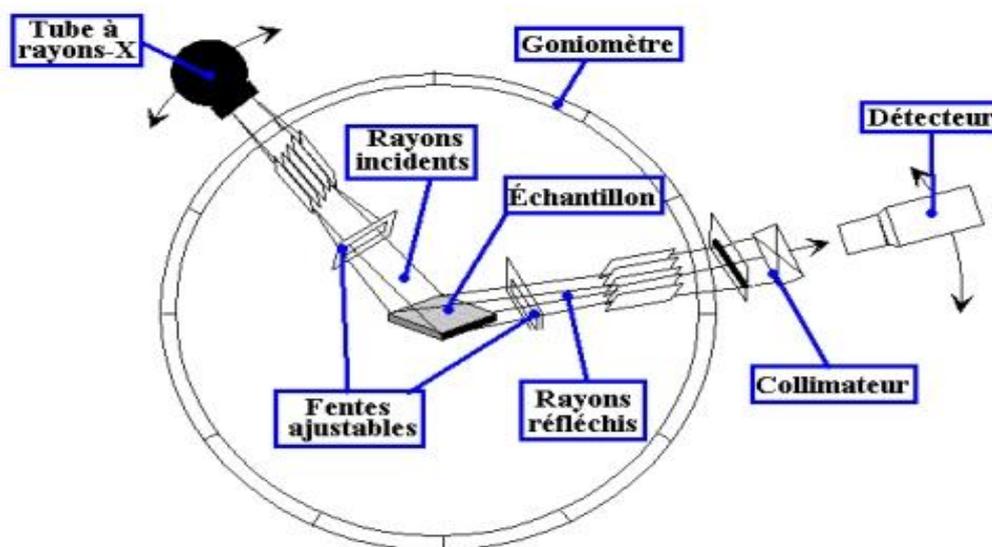


Figure II.4 : Schéma d'un diffractomètre des rayons X.

II.6.5. Analyse par spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Elle est basée sur l'absorption d'énergie dans le domaine spectral infrarouge (nombre d'ondes 400 à 4000 cm^{-1}) correspond au domaine d'énergie vibrationnel des molécules, états qui dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que : la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes, ... etc.

Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constitutifs sont exposés à un rayonnement électromagnétique (Gherbi, 2008). Les molécules qui absorbent la lumière infrarouge doivent posséder des liaisons polarisées, La molécule placée dans un champ électromagnétique de fréquence ν , initialement à l'état quantique E , peut passer à l'état excité E' , si la condition de Bohr (condition de résonance) est satisfaite.

II.6.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des diagrammes (images), et de déduire la rugosité de la surface. La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Dans la pratique, au XXI^{ème} siècle, un grand nombre de constructeurs proposent des microscopes à balayage de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 1nm à 20 nm. La figure II.5 illustre le schéma de principe d'un MEB moderne: une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser.

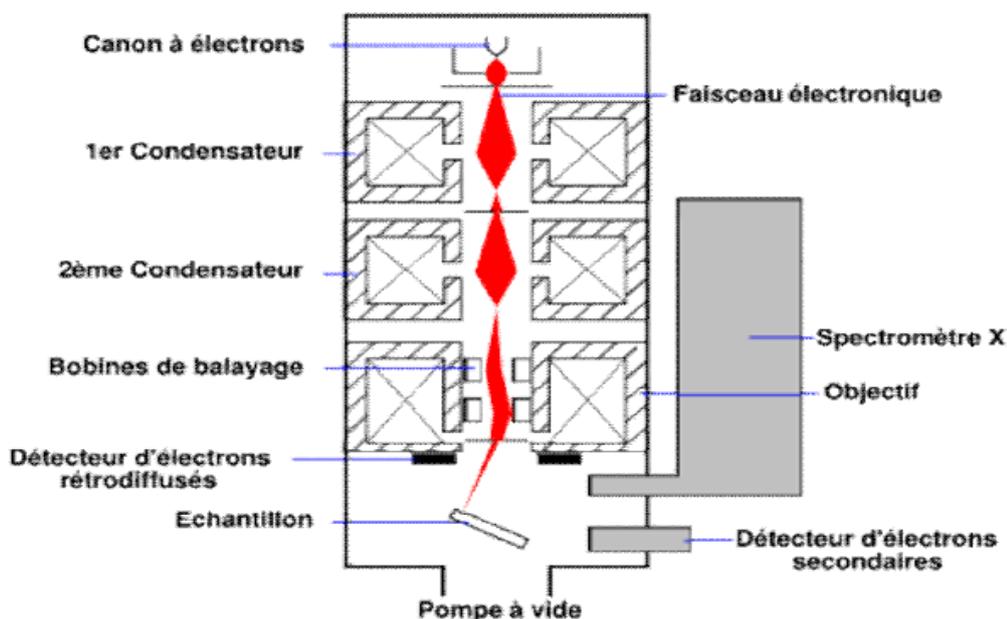


Figure II.5 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS" (à dispersion d'énergie).

II.7. Protocole expérimental d'adsorption

Avant toute étude expérimentale en colonne, une étude en système batch doit être faite. Pour cette raison, l'effet de plusieurs paramètres opératoires : pH de solution du nickel (2-8), la dose d'adsorbant (2-10 g L⁻¹), la concentration initiale des ions du nickel (10-50 mg L⁻¹), le temps de contact (10-120 min) et la température (25-55 °C) sur l'adsorption des ions du nickel ont été étudiés dans un système discontinu en utilisant un volume de 100 ml de chacune des solutions de nickel. Après chaque essai d'adsorption, le charbon actif a été séparé par filtration avec du papier filtre. La concentration du nickel dans le filtrat a été déterminée à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme (Perkin Elmer AAnalyst 400) à une longueur d'onde de 232,0 nm.

II.7.1. Effet du pH

Pour l'étude de l'effet du pH, des expériences d'adsorption ont été effectuées en mélangeant 0,4 g de charbon actif avec 100 ml de concentration de 50 mg L⁻¹ d'une solution des ions de Ni(II). Le pH des différentes solutions a été ajusté entre 2 et 8 par addition des solutions de HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M). Les solutions ont été agitées pendant 90 minutes à la température ambiante et avec une vitesse d'agitation égale à 300 tours par minute (tpm). Le taux d'élimination R (%) et la capacité d'adsorption des ions de Ni(II) adsorbés par unité de masse d'adsorbant q_e (mg g⁻¹) à l'équilibre ont été calculés, respectivement, à partir des équations suivantes:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.15})$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (\text{II.16})$$

D'où : C_0 (mg L⁻¹) est la concentration initiale en Ni(II); C_e (mg L⁻¹) est la concentration en nickel à l'équilibre; V (L) est le volume de la solution; m (g) est la masse de charbon actif.

II.7.2. Effet de la concentration initiale et étude des isothermes

Pour l'étude de l'effet de la concentration initiale en nickel et l'étude des isothermes d'adsorption, des solutions en nickel avec des concentrations variant de 10 à 50 mg L⁻¹ ont été mélangées avec 0,2 g du charbon actif préparé sous une agitation

magnétique à 300 tpm pendant 90 minutes et à température ambiante. Plusieurs modèles d'isothermes ont été appliqués sur nos résultats expérimentaux, pour décrire le phénomène d'adsorption des ions de nickel sur le charbon actif préparé.

II.7.3. Effet du temps de contact et étude cinétique

Pour étudier l'effet de temps de contact et l'étude cinétique de l'adsorption des ions du nickel(II) sur le charbon actif préparé, des solutions de 50 ml avec une concentration de 50 mg L^{-1} , sont mis en contact avec une quantité précise de charbon actif de 4 g L^{-1} , à la température ambiante et à des intervalles de temps allant de 10 jusqu'au 120 min. après chaque test, la concentration résiduelle des ions de Ni(II) est mesurée afin de suivre l'évolution du phénomène d'adsorption avec le temps.

II.7.4. Effet de la température et étude thermodynamique

L'effet de la température a été étudié dans la gamme de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'à $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$, en mélangeant 0,4 g de charbon actif préparé avec 100 ml d'une solution de concentration 50 mg L^{-1} à pH initial (5,6), plongées dans un bain thermostaté pour garder la température étudiée constante. On agite le mélange à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 90 min avec une vitesse égale à 300 tpm.

II.7.5. Désorption et régénération du charbon actif

Afin d'étudier la possibilité de désorption des ions de nickel(II) et l'essai de réutilisation du charbon actif préparé, une expérience de désorption et de régénération a été effectuée. Une masse de 0,5 g du charbon actif saturé en ions de Ni (II) par une solution de 50 mg L^{-1} en nickel, a été utilisé pour l'essai de désorption. Le charbon actif saturé a été traité par 50 ml d'une solution de HCl de concentration 0,1 M à la température ambiante et sous agitation pendant 90 min. Après filtration, le charbon actif a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'acide, puis séché à $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 2 h.

II.8. Plan d'expérience utilisé pour l'étude de l'adsorption compétitive entre Ni et Cu

Le plan d'expérience (DOE) est une approche pré planifiée pour trouver des relations de cause à effet. Le but de la conception statistique d'une expérience est de collecter une relation commune entre différents facteurs affectant le processus vers la recherche des conditions les plus appropriées (Alam *et al.*, 2007).

Il est essentiel qu'une méthodologie de conception expérimentale soit économique pour extraire le maximum d'informations complexes, une réduction significative du temps

d'expérimentation, économisant à la fois le coût du matériel et du personnel (Kincl *et al.*, 2005). Comme mentionné précédemment, une bonne sélection de modèles de conception et d'optimisation permet d'étudier simultanément les influences de variables importantes lors des tests empiriques (Roosta *et al.*, 2014).

Comme mentionné précédemment, une bonne sélection de modèles de conception et d'optimisation permet d'étudier simultanément les influences de variables importantes lors des tests empiriques (Roosta *et al.*, 2014). La méthodologie de surface de réponse (RSM) est une méthode statistique qui utilise des données quantitatives provenant d'expériences appropriées pour déterminer les équations du modèle de régression et les conditions de fonctionnement (Alam *et al.*, 2007 ; Roosta *et al.*, 2014). La méthodologie de surface de réponse est une collection de techniques mathématiques et statistiques pour la modélisation et l'analyse de problèmes dans lesquels une réponse d'intérêt est influencée par plusieurs variables (Montgomery, 2001). Une conception standard de RSM appelée plan composite centré (CCD) a été employée dans ce travail pour étudier l'importance des effets individuels et combinés de cinq paramètres opératoires, y compris la concentration initiale en ions Ni(II) (A), la concentration initiale en ions Cu(II) (B), la dose d'adsorbant (C), temps de contact (D) et température (E) sur la capacité d'adsorption des ions Ni(II) (R_1) et des ions Cu(II) (R_2). La gamme et les niveaux des facteurs, qui ont été variés selon le plan expérimental, sont donnés dans le tableau II.1. Dans cette étude, la méthodologie de surface de réponse ont été employées en utilisant le logiciel Expert Design la version 7.1.1- Ease Inc., Minneapolis, USA) conduisant à 32 expériences pour le mode CCD demi-fractionné.

Tableau II.1 : Gamme expérimentale et niveaux de variables indépendantes.

Variables	Symbole	Niveau des variables				
		- α	-1	0	+1	+ α
Concentration initiale de Ni(II) (mg/L)	A	10	20	30	40	50
Concentration initiale de Cu(II) (mg/L)	B	10	20	30	40	50
Dose d'adsorbant (g/L)	C	2	4	6	8	10
Temps de contact (min)	D	10	40	70	100	130
Température (°C)	E	25	30	35	40	45

En général, la conception composite centrale (CCD) est fondamentalement présentée par trois opérations consistant en $2n$ opérations factorielles avec $2n$ opérations axiales et opérations centrales (six répétitions) où n est le nombre de facteurs. Dans la présente étude, le CCD est conçu sur la base de la réalisation de 16 points factoriels (mode demi-fractionnel), de 10 points axiaux et de 4 réplicats au point central (32 expériences) (Tehrani & Zare-Dorabei, 2016).

II.9. Conclusion

L'objectif de ce chapitre est consacré à la présentation de la méthodologie et aux matériels utilisés dans le prétraitement de la boue d'épuration, la préparation du charbon actif et les méthodes de détermination des propriétés physico-chimiques et caractérisation de la boue d'épuration et du charbon actif préparé.

Références bibliographiques**A**

Alam M.Z., Muyibi S.A., Toramae J. (2007). Statistical optimization of adsorption processes for removal of 2,4-dichlorophenol by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunches. *J. Environ. Sci.* 19: 674-677.

ASTM D4607– 94 (2006). Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, United States.

B

Baccar R., Bouzid J., Feki M., Montiel A. (2009). Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *J. Hazard. Mater.* 162: 1522-1529.

Brunauer S., Emmett C., Teller E.J. (1938). Adsorption of Gases in Multi-molecular Layers. *J. of Am. Chem. Soc.* 60(260): 309-319.

E

Errais E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat. Université de Strasbourg.

G

Gherbi N. (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse de doctorat en sciences. Université de Mentouri.

H

Hamouche A. (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat. Université M'hamed Bougara-Boumerdes, Algérie.

-I-

Ibn Ghazala M. (2009). Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds, thèse de doctorat, Université Mohamed V – Agdal, Rabat – Maroc.

J

Jenkins R., Gould R.W., Gedche D. (1995). Quantitative X-Ray Spectrometry, 2e éd. New York: Marcel Dekker.

K

Kincl M., Turk S., Vrečer F. (2005). Application of experimental design methodology in development and optimization of drug release method, *Int. J. Pharm.* 291: 39-49.

M

Muzattiz J.G.B. (2010). Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés. Thèse de doctorat. Université Toulouse III - Paul Sabatier.

Montgomery D.C. (2001). Design and Analysis of Experiments, 5th ed., John Wiley and Sons, New York, USA.

R

Reffas A. (2010). Etude 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 science. Université Mentouri – Constantine, Algérie.

Robinson J.T., Hansen R.E. (1978). AWWA Standard for Powdered Activated Carbon. American National Institute, Inc., Denver, CO, USA.

Roosta M., Ghaedi M., Daneshfar A., Darafarin S., Sahraei R., Purkait M.K. (2014). Simultaneous ultrasound-assisted removal of sunset yellow and erythrosine by ZnS:Ni nanoparticles loaded on activated carbon: optimization by central composite design. *Ultrason. Sonochem.* 21: 1441-1450.

T

Talidi A. (2006). Étude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, thèse de doctorat, université Mohammed V – Agdal, Rabat – Maroc.

Tehrani M.S., Zare-Dorabei R. (2016). Competitive removal of hazardous dyes from aqueous solution by MIL-68(Al): Derivative spectrophotometric method and response surface methodology approach, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 160: 8-18.

Tchakala I., Moctar B.L., Djaneye-boundjou G., Doni K.S. and Nambo P. (2012). Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H_3PO_4) à partir des tourteaux de Karité. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 6: 461-478.

Y

Yang T., Chong Lua A. (2006). Textural and chemical proprieties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Mater. Chem. Physi.* 100: 438–444.

Z

Zhai Y., Wei X., Zeng G., Zhang D., Chu K. (2004). Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd^{2+} , Ni^{2+} in aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 38: 191–196.

CHAPITRE III

ANALYSE DES BOUES D'EPURATION ET CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF PREPARE

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'étude des résultats d'analyse physico-chimique des boues d'épuration et la caractérisation du charbon actif à partir des boues d'épuration. Le charbon actif a été préparé par activation chimique de la boue d'épuration avec une solution de KOH suivie d'une carbonisation (pyrolyse). Le processus d'imprégnation consiste à mélanger par agitation de la boue d'épuration avec un volume approprié de solution d'hydroxyde de potassium.

III.2. Caractérisation du charbon actif préparé

III.2.1. Analyse physico-chimiques

La caractérisation physico-chimique des charbons préparés a nécessité l'emploi de plusieurs méthodes analytiques. Quelques paramètres physico-chimiques du charbon actif préparé sont présentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Paramètres physico-chimiques du charbon actif préparé.

Paramètres physico-chimiques	Valeurs
pH	6,96
Conductivité ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	236
Rendement (%)	82,8
Indice d'iode (mg g^{-1})	216,44
Indice du bleu de méthylène (mg g^{-1})	263,05

D'après le tableau III.1, la valeur du pH et de conductivité du charbon actif obtenu dans ce travail sont favorables et convient avec d'autres charbons actifs. Le rendement du charbon actif résultant (82,8 %) est significativement plus élevé que ceux observés pour d'autres charbons actifs (Wang *et al.*, 2011).

III.2.2. Analyse de la surface spécifique par BET

La surface spécifique est mesurée par application de la méthode de BET (Brunauer-Emmett-Teller) sur l'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 sur le charbon actif à la température de l'azote liquide (77 K) à l'aide de l'appareil Micrometrics type ASAP 2010. Cette analyse a été effectuée au niveau de l'université de sciences et technologie de Houari Boumediene - Alger (U.S.T.H.B). L'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 sur le charbon actif préparé est illustrée dans la suivante. La figure III.1 montre que l'isotherme d'adsorption-désorption de N_2 sur le charbon actif préparé est de type II (en basant sur la

classification d'IUPAC) avec une faible adsorption à des pressions relatives (P/P_0) faibles, et une boucle d'hystérésis, indiquant la présence simultanée des micros et mesopores. Le type de la boucle d'hystérésis signifie un volume important des mesopores.

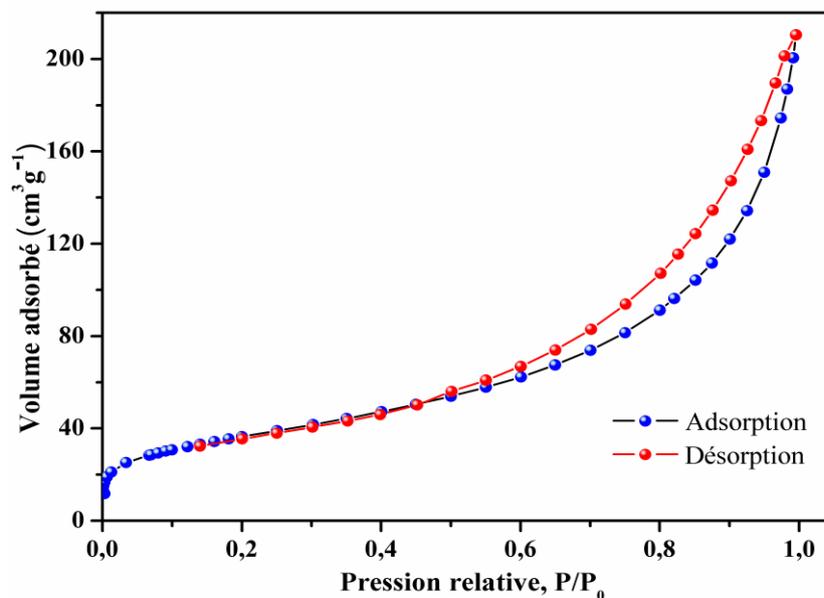


Figure III.1 : Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 (77 K) sur le charbon actif préparé.

La surface spécifique a été calculée en utilisant l'équation de l'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Le volume total des pores (V_T) est estimé comme étant le volume de l'azote liquide adsorbé à une pression relative (P/P_0) de 0,95. En outre, la distribution de la taille des pores BJH a été déterminée en utilisant la méthode de Barret-Joyner-Halenda (BJH) appliquée sur la boucle d'hystérésis d'adsorption-désorption en assumant un modèle de pores ouverts de forme cylindrique. Le volume des mesopores (V_{mes}) a été déduit à partir de la différence entre le volume total des pores (V_T) et le volume des micropores (V_{mic}) ; et le diamètre moyen des pores (D_p) est calculé à partir de la surface spécifique (S_{BET}) et le volume total des pores (V_T). Les valeurs des différents paramètres texturales sont mentionnées dans le tableau ci-après (Tableau III.2).

Tableau III.2 : Paramètres texturales du charbon actif préparé.

Paramètres texturales	Valeurs
Surface spécifique (S_{BET})	$132,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Volume total des pores (V_T)	$0,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Volume des micropores (V_{mic})	$0,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Volume des mesopores (V_{mes})	$0,17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$
Diamètre moyen des pores (D_p)	7,43 nm

La valeur de la surface spécifique BET du charbon actif préparé ($S_{BET} = 132 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) mentionnée dans le tableau ci après (Tableau III.2) est comparable avec des charbons actifs préparés à partir des boues d'épurations et d'autres matériaux précurseurs, comme elle est petite devant celles des charbons actifs obtenus avec le même procès de préparation (Chen *et al.*, 2002 ; Hadi *et al.*, 2015). Ce résultat pourrait être attribué au fait que la carbonisation de la boue d'épuration activée a été faite avec l'absence d'une atmosphère inerte (azote ou argon). La valeur de diamètre moyen des pores ($2 \text{ nm} < D_p < 50 \text{ nm}$) et du volume des mesopores ($V_{mes} = 73,9 \%$) du charbon actif préparé indiquent que le charbon actif est mesoporous.

III.2.3. Analyse granulométrique

La distribution granulométrique des particules du charbon actif préparé a été déterminée en utilisant un granulomètre laser de marque Malvern Mastersizer Modèle 2000 permet d'analyser des particules entre 0,02 jusqu'à 2000 μm . Cette analyse a été réalisée au niveau de laboratoire d'analyses industrielles et génies des matériaux (LAIGM) de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de 8 mai 1945 de Guelma. L'analyse granulométrique du charbon actif préparé est montrée dans la figure III.2.

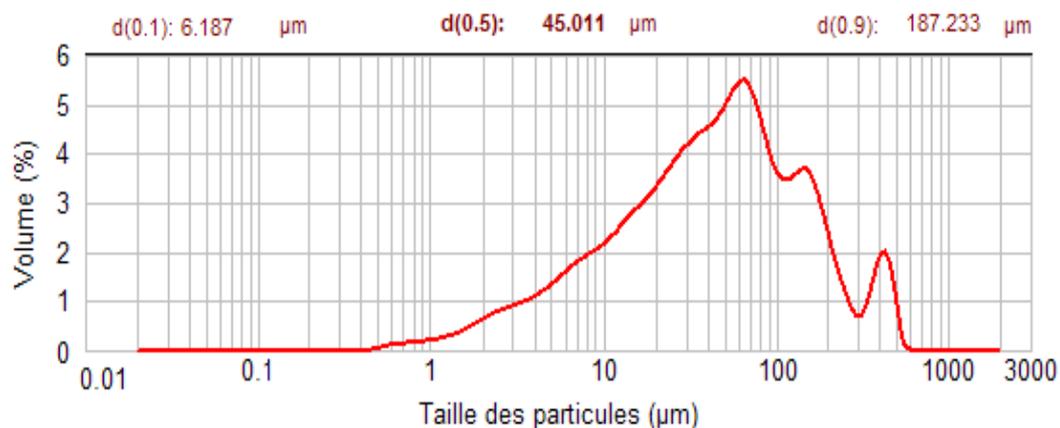


Figure III.2 : Analyse granulométrique du charbon actif préparé.

D'après la figure III.2, nous remarquons que la distribution de taille des particules est hétérogène ou multimodale, car l'échantillon contient deux populations de taille de particules caractérisée chacune par un pic. Les résultats montrent aussi que 90 % des particules du charbon actif (D_{90}) ont un diamètre inférieur à 187,23 μm et 50 % des particules (D_{50}) ont un diamètre inférieur à 45 μm .

III.2.4. Analyse par diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X permet d'identifier la structure cristalline ainsi que l'orientation des cristallites de l'échantillon étudié. Elle met également en évidence des constatations qualitatives faites à partir de la microscopie électronique au niveau de la texture des couches et de la taille des cristallites. La caractérisation du charbon actif par diffraction des rayons X (DRX) a été faite à l'aide d'un diffractomètre Rigaku DMAX 2500 au niveau du centre de recherche et de développement (CRD Sonatrach, Boumerdes) en utilisant un rayonnement CuK α à 40 kV avec une gamme de balayage (2θ) de 3 à 80°. Le diffractogramme du charbon actif préparé dans ce travail est représenté dans la figure suivante (Figure III.3).

L'analyse du diffractogramme de la figure III.3 et l'identification des principales espèces de cristaux ont été fait par comparaison et isotopie avec les diagrammes des références et les fichiers de la banque de données JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards).

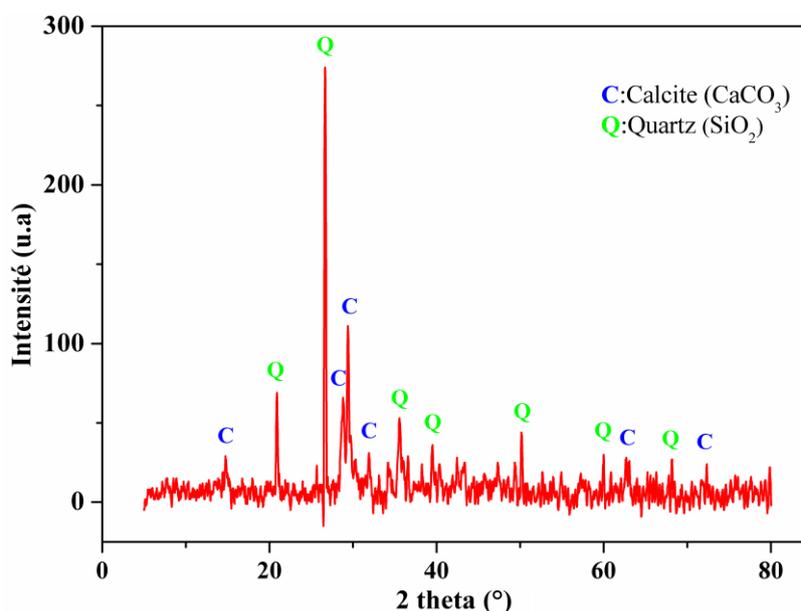


Figure III.3 : Diffractogramme du charbon actif préparé par DRX.

Le diffractogramme obtenu montre une nature cristalline légère du charbon actif préparé, il indique aussi que le charbon actif préparé est constitué par des quantités importantes en quartz (SiO_2) et de calcite (CaCO_3) comme phase cristalline. Les résultats sont en accord avec des études précédentes qui ont été fait sur la préparation du charbon actif à partir des boues d'épuration (Ros *et al.*, 2006 ; Elouear *et al.*, 2009).

III.2.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de surface et la microstructure de la boue d'épuration et le charbon actif préparé a été visualisé par un microscope électronique à balayage (MEB, modèle TM1000, Hitachi, Japon) au niveau de laboratoire pédagogique de département de physique (microscopie), faculté des sciences de l'université de Tlemcen. L'image obtenue par le microscope électronique à balayage de la boue d'épuration et du charbon actif préparé avec le même agrandissement, est représentée sur la figure III.4.

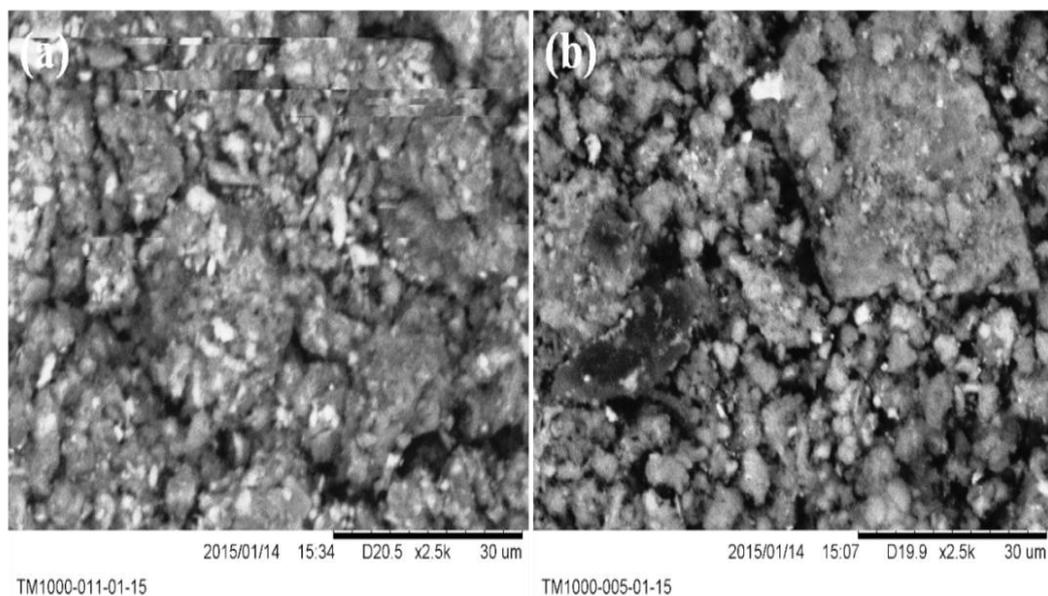


Figure III.4 : Image par microscopie électronique à balayage de la boue d'épuration (a) et du charbon actif préparé (b).

D'après l'image de la figure III.4, nous avons constaté que la visualisation de la morphologie par le microscope électronique à balayage utilisé n'a pas donné des résultats clairs, mais à partir de la figure on peut conclure qu'il y a une différence entre la morphologie de la boue d'épuration et du charbon actif ainsi que le charbon actif obtenu comporte différent taille et formes de pores et une surface relativement hétérogène.

III.2.6 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) des échantillons a été effectuée au niveau de laboratoire d'analyses industrielles et génies des matériaux (LAIGM) de la faculté des sciences et de la technologie de l'université de 8 mai 1945 de Guelma, à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type Perkin Elmer 1600. Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr. L'analyse infrarouge est réalisée sur des pastilles fabriquée à partir de

bromure de potassium (KBr) en ajoutant une masse de matériau finement broyé en respectant des proportions déterminées et les pastilles sont obtenues par pression à 10 torr cm^{-3} . L'analyse des pastilles est effectuée au nombre d'onde variant entre 450 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres du charbon actif obtenus (avant adsorption, après adsorption et après désorption), sont représentés dans la figure III.5.

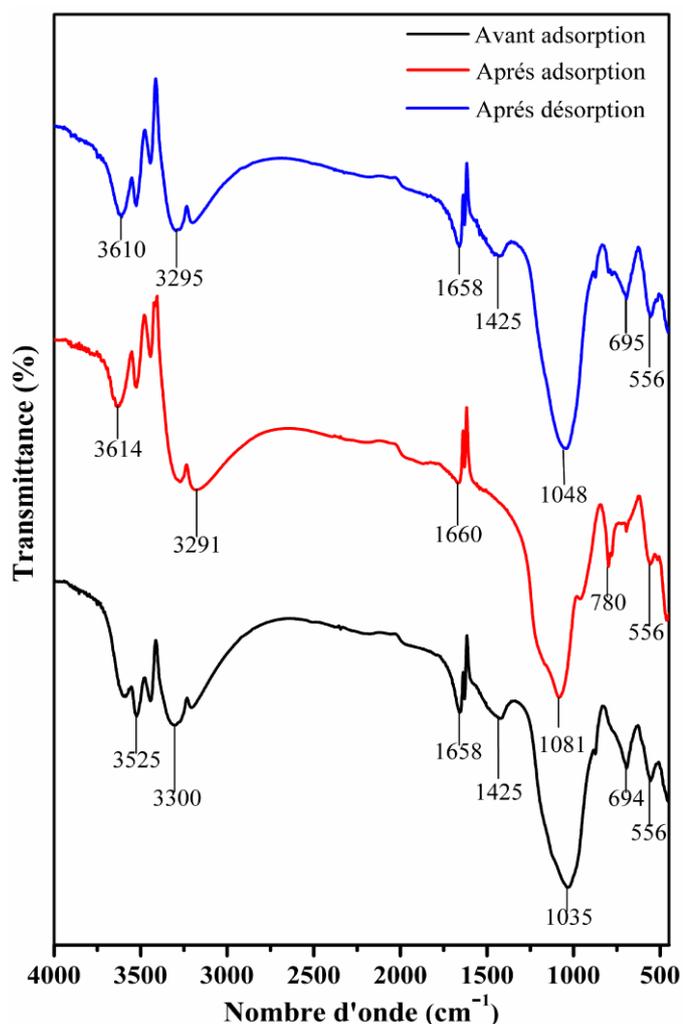


Figure III.5 : Les spectres IRTF du charbon actif, avant adsorption, après adsorption et après la désorption des ions Ni (II).

Les spectres obtenus présentent de nombreuses bandes d'absorption qui sont spécifiques à divers groupements fonctionnels. D'après la figure III.5, il est clair que les trois échantillons présentent de nombreuses bandes qui reflètent la nature complexe de ces derniers. En plus, les échantillons présentent des spectres similaires, avec une légère différence dans le charbon actif après adsorption du nickel.

La comparaison entre les spectres des échantillons avant adsorption, après adsorption et après désorption indique que certaines bandes ont changé de place et d'autres

ont apparus. Ce changement observé dans les spectres indique la complication de ces groupes fonctionnels présents sur la surface du charbon actif préparé peut participer dans le processus d'adsorption. Les groupes fonctionnels ont été déterminés par interprétation et comparaison des fréquences des spectres avec les fréquences standards des groupements fonctionnels.

L'affectation précise du nombre d'onde spécifique à un groupe fonctionnel donné n'a pas été facile à faire car les bandes d'absorption de divers groupements fonctionnels se chevauchent et décalent en fonction de leur structure moléculaire.

D'après la figure III.5, La large bande d'absorption à $3600-3300\text{ cm}^{-1}$ avec un maximum vers 3400 cm^{-1} est caractéristique de la vibration d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles, carboxyles, phénols ou alcools (Jafari *et al.*, 2015). Une bande intense et moyenne à 1659 et 1628 cm^{-1} pourrait être attribuée à la vibration d'élongation de groupement carboxyle (-C=O) (Dermentzis, 2010 ; Kumar *et al.*, 2011). Une bande d'absorption large autour de $1300-833\text{ cm}^{-1}$ avec un maximum à 1035 cm^{-1} (avant adsorption), 1048 cm^{-1} (après désorption) et 1081 cm^{-1} (après adsorption) est attribuée à l'élongation C-N, Si-O, C-O et O-H de groupement alcool, phénolique et carboxyliques (Malkoc, Nuhoglu, 2005 ; Wang *et al.*, 2011). Les bandes observées à environ 780 et 690 cm^{-1} pourraient être affectées à la vibration d'élongation de C-H et C-Cl (Haimour et Emeish, 2006 ; Jafari *et al.*, 2015). Les pics situés à environ 556 cm^{-1} ont été attribués à la vibration du groupement -O-H (Haimour & Emeish, 2006). L'élongation à environ 1425 cm^{-1} , qui apparaît dans les spectres relatifs au charbon actif avant adsorption et après désorption des ions de nickel pourrait être attribuée au groupement fonctionnel carboxylique (Faraji, 2015 ; Kumar, 2011). Ce pic ne figure pas dans le spectre du charbon actif après adsorption des ions de nickel et suggère qu'il soit responsable de la fixation des ions Ni(II) par le charbon actif préparé (Kumar, 2011).

III.3. Conclusion

Les résultats des analyses physico-chimiques de la boue d'épuration montrent que cette dernière peut être un bon précurseur pour la préparation du charbon actif ainsi que les résultats de caractérisation du charbon actif préparé ont montré que ce matériau pourrait être utilisé en adsorption en raison essentiellement de ses propriétés texturales, morphologiques et les fonctions superficielles tapissant sa surface.

Références bibliographiques**C**

Chen X., Jeyaseelan S., Graham N. (2002). Physical and chemical properties study of the activated carbon made from sewage sludge. *Waste Manage.* 22: 755-760.

D

Dermentzis K. (2010). Removal of nickel from electroplating rinse waters using electrostatic shielding electrodialysis/electrodeionization. *J. Hazard. Mater.* 173: 647-652.

E

Elouear Z., Bouzid J., Boujelben N. (2009). Removal of nickel and cadmium from aqueous solutions by sewage sludge ash: study in single and binary systems. *Environ. Technol.* 30: 561-570.

F

Faraji H., Mohamadi A.A., Soheil Arezomand H.R., Mahvi A.H. (2015). Kinetics and Equilibrium Studies of the Removal of Blue Basic 41 and Methylene Blue from Aqueous Solution Using Rice Stems, Iran. *J. Chem. Chem. Eng.* 34(3): 33-42.

H

Hadi P., Xu M., Ning C., Sze Ki Lin C., McKay G. (2015). A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 260: 895-906.

Haimour N.M., Emeish S. (2006). Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Manage.* 26: 651-660.

J

Jafari A., Saadatjou N., Sahebdehfar S. (2015). Influence of chemical treatments of activated carbon support on the performance and deactivation behavior of promoted Ru catalyst in ammonia synthesis. *Int. J. Hydrogen Energ.* 40: 3659-3671.

K

Kumar P.S., Ramalingam S., Kirupha S.D., Murugesan A., Vidhyadevi T., Sivanesan S. (2011). Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chem. Eng. J.* 167: 122-131.

M

Malkoc E., Nuhoglu Y. (2005). Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *J. Hazard. Mater.* 127: 120-128.

R

Ros A., Lillo-Ródenas M.A., Fuente E., Montes-Morán M.A., Martín M.J., Linares-Solano A. (2006). High surface area materials prepared from sewage sludge-based precursors. *Chemosphere* 65: 132-140.

W

Wang X., Liang X., Wang Y., Wang X., Liu M., Yin D., Xia S., Zhao J., Zhang Y. (2011). Adsorption of copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation. *Desalination* 278: 231-237.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ADSORPTION DU NICKEL SUR LE CHARBON ACTIF PREPARE

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, l'adsorption des ions de nickel sur le charbon actif préparé à partir de la boue d'épuration a été investiguée en variant les paramètres opératoires tels que : le pH de la solution, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale des cations de nickel, le temps de contact et la température. L'équilibre et les données cinétiques du procédé d'adsorption ont été ensuite analysés pour étudier les isothermes d'adsorption, la cinétique et le mécanisme d'adsorption des ions de Ni(II) sur le charbon actif préparé. L'étude thermodynamique a été également effectuée pour évaluer la variation de l'énergie de Gibbs (ΔG^0), la variation de l'enthalpie (ΔH^0) et la variation d'entropie (ΔS^0).

IV.2. Effet des paramètres opératoires sur l'adsorption du nickel

IV.2.1. Effet du pH

Le pH de la solution joue un rôle important dans l'adsorption des ions métalliques à la surface de l'adsorbant (Srivaslava *et al.*, 1994). Pour optimiser la valeur du pH, une étude de l'adsorption des ions du nickel sur le charbon actif préparé en fonction de la variation des valeurs initiales de pH allant de 2 à 8 ont été réalisées (Figure IV.1). L'étude ne s'est pas étendue des valeurs de pH plus élevées en raison de l'hydrolyse et la précipitation des ions du nickel (Ni^{2+}) qui mène à la formation de sels insolubles de $\text{Ni}(\text{OH})^+$ et/ou $\text{Ni}(\text{OH})_2$ avec un pH supérieur à 8,5 (Gao *et al.*, 2013).

Les résultats indiquent que le taux d'élimination des ions du nickel (Ni^{2+}) augmente fortement avec l'augmentation du pH de la solution à partir de 2 jusqu'à 5. Après cela, nous observons une augmentation légère entre 5 et 8. Le taux d'élimination maximale (82,42 %) a été obtenu à un pH de 8. L'évolution du taux d'élimination des ions de nickel (Ni^{2+}) est liée à la concentration des ions hydronium (H_3O^+) et la compétition d'adsorption entre les deux ions. À des faibles valeurs de pH, le taux d'élimination est faible. Ceci est principalement dû à la forte concentration des ions H^+ dans la solution, qui s'adsorbent préférentiellement sur les sites actifs d'adsorption à la surface du charbon actif. Lorsque le pH augmente les ions Ni^{2+} pourrait être adsorbés par le charbon actif mieux que les ions H_3O^+ (Kadirvelu *et al.*, 2001). Les résultats auxquels nous sommes arrivés sont en accord avec les résultats précédemment rapportés (Gao *et al.*, 2013).

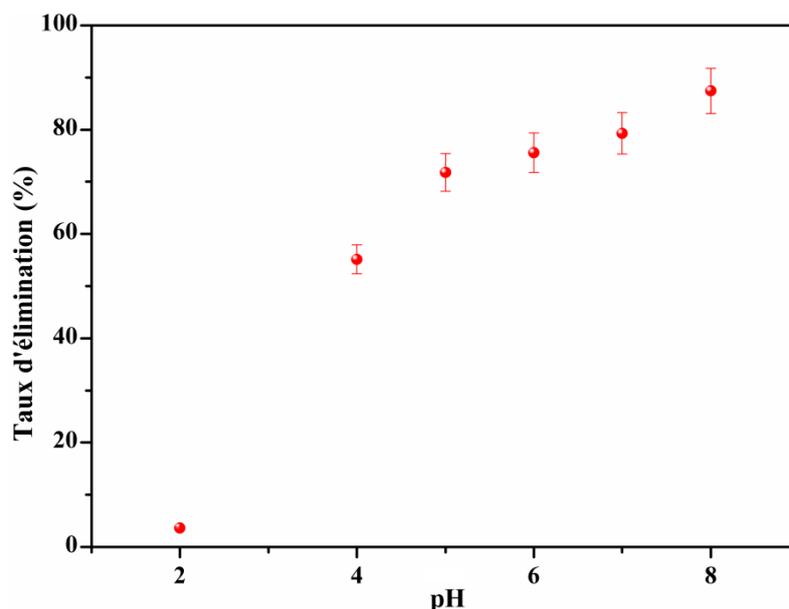


Figure IV.1 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption des ions de Ni(II) par le charbon actif préparé (dose d'adsorbant: 4 g L^{-1} , C_0 : 50 mg L^{-1} , T : $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, t : 90 min).

IV.2.2. Effet de la dose d'adsorbant

La dose d'adsorbant est l'un des paramètres qui influe fortement sur le processus d'adsorption, elle joue un rôle important dans la capacité d'adsorption. Pour évaluer l'effet de la dose d'adsorbant sur l'efficacité de l'adsorption des ions de Ni(II) et de déterminer la valeur optimale de cette dernière, des expériences d'adsorption ont été faites dans un intervalle de 2 à 10 g L^{-1} et les résultats obtenus sont regroupés dans la figure IV.2. Nous constatons que le taux d'élimination (R) augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, par contre la capacité d'adsorption (q_e) diminue. On remarque, également, l'augmentation du taux d'élimination de 62,9 à 78,8 % et la diminution de la capacité d'adsorption de $15,72$ à $3,94 \text{ mg g}^{-1}$. Ces variations du taux d'élimination et de la capacité d'adsorption des ions Ni(II) par le charbon actif préparé peuvent être attribués aux groupes fonctionnels et le nombre de sites d'adsorption actifs présents à la surface du charbon. Le taux d'élimination observé à la dose d'adsorbant de 4 g L^{-1} est pris comme la valeur d'équilibre et a été considérée comme la dose d'adsorbant optimale afin d'étudier l'influence des autres paramètres. Des résultats similaires ont été rapportés par Zhai *et al.* (2004).

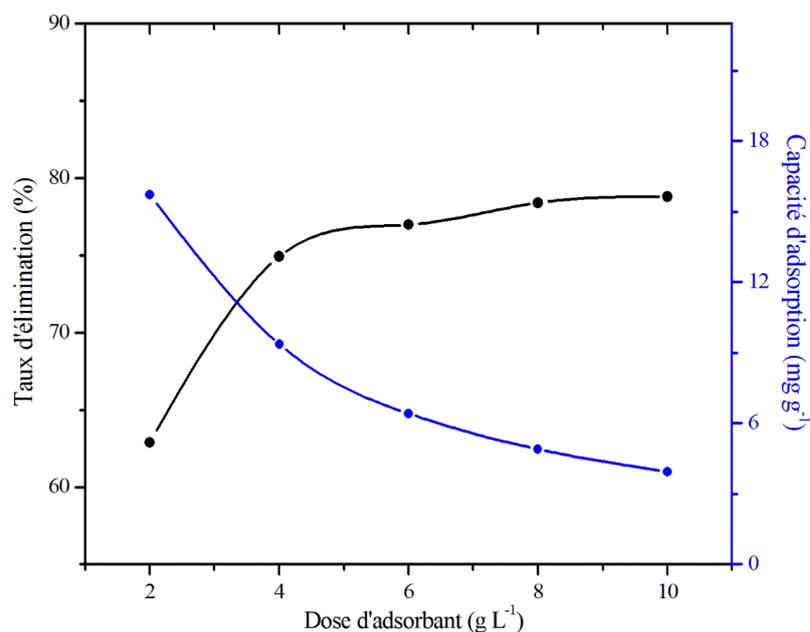


Figure IV.2 : Effet de la dose du charbon actif préparé sur l'adsorption des ions de Ni(II) (C_0 : 50 mg L⁻¹, T: 25±1 °C, pH: 5,6, t: 90 min).

IV.2.3. Effet de la concentration initiale

Pour étudier l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption des ions de Ni(II), nous avons fait varier la concentration initiale dans l'intervalle de 10 à 50 mg L⁻¹ en maintenant la dose de l'adsorbant à 4 g L⁻¹ et la température à 25 °C. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure IV.3. On remarque que la capacité d'adsorption des ions de nickel (II) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Ni(II). De plus, on constate que la capacité d'adsorption des ions de Ni(II) par le charbon actif préparé augmente de 2,36 à 9,36 mg g⁻¹ quand la concentration initiale augmente de 10 à 50 mg/L.

L'augmentation de la capacité d'adsorption de Ni(II) est le résultat de l'occupation de la surface et des sites libres, inaccessibles à de faibles concentrations de Ni(II) dans la solution et elle pourrait être attribuée aussi au rapport des sites actifs disponibles d'adsorption au nombre de moles initial de Ni(II). En plus, l'augmentation de la concentration provoque l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion des ions Ni(II) en solution dans la surface du charbon actif.

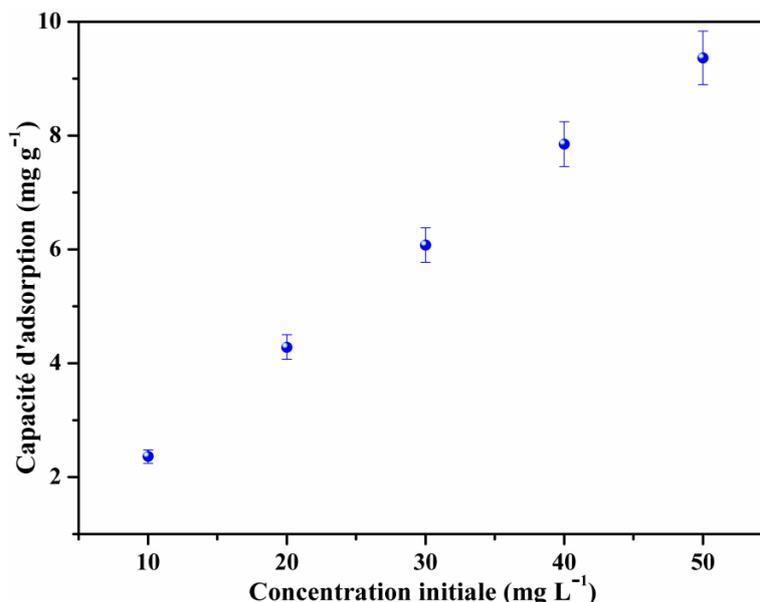


Figure IV.3 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du Ni(II) (dose d'adsorbant: 4 g L⁻¹, pH: 5,6 ; T: 25±1 °C, t: 90 min).

IV.2.4. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption des ions de nickel(II) par le charbon actif issu de la boue d'épuration a été déterminé et les résultats sont représentés dans la figure IV.4. On observe que la capacité d'adsorption augmente rapidement au cours des 60 premières minutes, ensuite elle augmente lentement jusqu'à 90 minutes, puis elle reste quasiment constante. La capacité d'adsorption atteinte est 9,36 mg g⁻¹, ce qui équivaut à un taux d'élimination de 75 % pour un temps de contact de 90 min. La capacité d'adsorption au cours de la première étape (rapide) pourrait être due à l'abondance des sites actifs sur la surface du charbon actif préparé, et à l'occupation progressive de ces sites, l'adsorption devient moins efficace dans la deuxième étape (lente). Sur la base de ces résultats, le temps de contact de 90 min a été considéré comme un temps d'équilibre et optimal pour effectuer l'étude cinétique d'adsorption du nickel.

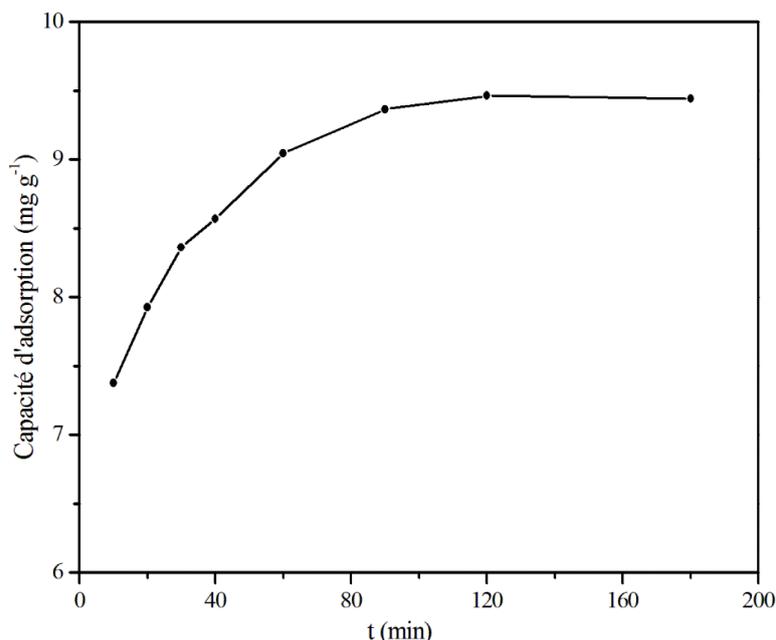


Figure IV.4 : Effet du temps de contact sur l'adsorption des ions de Ni(II) (dose d'adsorbant: 4 g L⁻¹, C₀: 50 mg L⁻¹, pH: 5,6 ; T: 25 ± 1 °C).

IV.2.5. Effet de la température

La figure IV.5 présente l'effet de la température sur la capacité d'adsorption des ions de Ni(II). L'effet de la température a été étudié dans l'intervalle de 25-55 °C. Les essais ont été réalisés sur des mélanges de 100 ml de solutions de nickel à la concentration de 50 mg L⁻¹, avec une masse de 0,2 g de charbon actif dans des béchers de 250 mL et au pH initial égal à 5,6. Ces mélanges ont été maintenus sous agitation constante de 300 tours min⁻¹, pendant une durée de 90min. La figure IV.5 montre que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température. La capacité d'adsorption augmente de 9,36 à 12,39 mg g⁻¹ dans une plage de température de 25-55 °C. Cette augmentation pourrait être due à la vitesse de diffusion intra particulaire des ions de Ni(II) dans les pores du charbon actif qui est accélérée à des températures plus élevées. Les résultats indiquent que l'adsorption des ions de Ni(II) sur le charbon actif préparé est un processus endothermique. Ces résultats sont en accord avec les résultats d'une recherche précédente avec l'utilisation d'un charbon actif préparé à partir des pneus usagés (Gupta *et al.*, 2014).

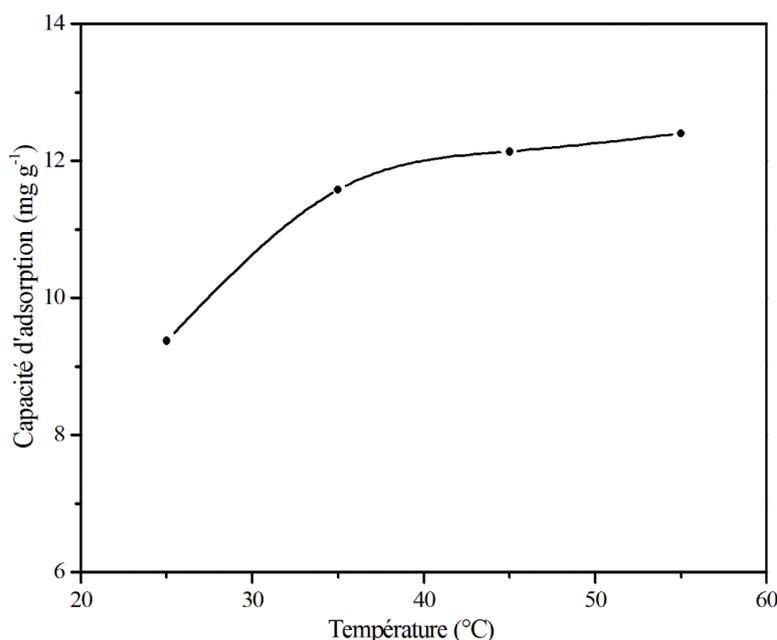


Figure IV.5 : Effet de la température sur la capacité d'adsorption de Ni(II) (dose d'adsorbant: 4 g L⁻¹, C₀: 50 mg L⁻¹, pH: 5,6 ; t: 90 min).

IV.3. Etude des isothermes d'adsorption

Dans le but de clarifier le phénomène d'adsorption des ions de Ni(II) sur le charbon actif préparé, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée. Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption (Peng *et al.*, 2010). En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description de l'affinité et de l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et de la capacité d'adsorption (Qihong *et al.*, 2007). De plus, l'isotherme permet de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale des ions de nickel sur la capacité d'adsorption (q_e , mg g⁻¹) par le charbon actif préparé, a été étudié dans une gamme de concentration initiale (10-50 mg L⁻¹). L'isotherme d'adsorption construit à température ambiante (25 ± 1 °C) est représentée sur la figure IV.6. L'isotherme d'adsorption des ions de Ni(II) montre une forme L selon la classification de Giles, indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant. La valeur maximale de la capacité d'adsorption à l'équilibre est 9,2 mg g⁻¹.

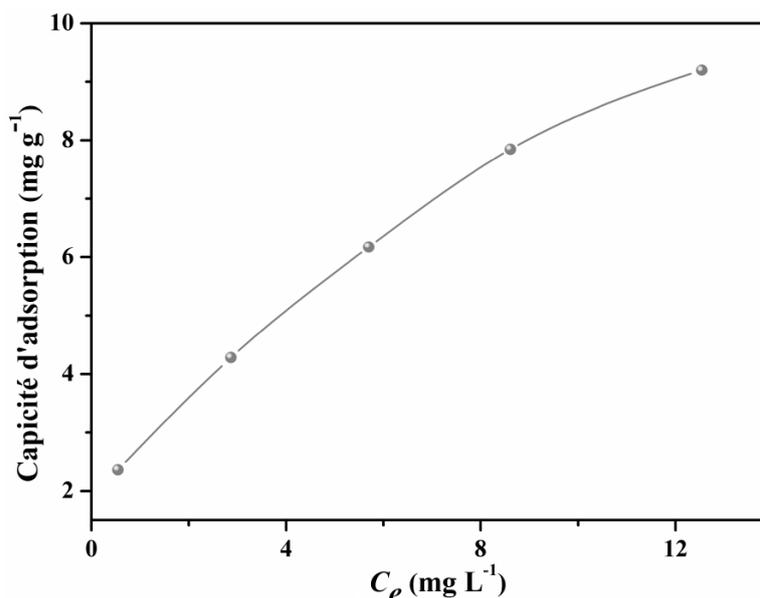


Figure IV.6 : Isotherme d'adsorption des ions de Ni(II) sur le charbon actif préparé.

Plusieurs lois ont été proposées pour décrire ces isothermes d'adsorption, et de nombreux modèles ont été développés pour caractériser les processus impliqués. Les résultats expérimentaux ont été analysés selon différents modèles : Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich et Redlich-Peterson. Les différentes isothermes d'adsorption des ions de Ni(II) sur le charbon actif sont illustrées graphiquement dans la figure IV.7. A partir de la figure, nous pouvons remarquer que les modèles d'adsorption sont concordants avec les données expérimentales selon l'ordre suivant: Freundlich > Langmuir > Temkin. Les paramètres d'adsorption ont été évalués à partir des isothermes et les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour les différents modèles sont listées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Les paramètres d'adsorption pour les différents modèles étudiés.

Modèle	Paramètres d'adsorption		
	Modèle de Langmuir	Q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)
	11,52	0,2632	0,9655
Modèle de Freundlich	n	K_F (mg g ⁻¹) (L g ⁻¹) ^{1/n}	R^2
	2,2675	11,482	0,9938
Modèle de Temkin	B (J mol ⁻¹)	K_T (L mg ⁻¹)	R^2
	1149,3	4,0598	0,9547
Modèle de Dubinin-Radushkevich	Q_{max} (mg g ⁻¹)	E (kJ mol ⁻¹)	R^2
	19,999	3,9800	0,9804
Modèle de Redlich-Peterson	Q_{max} (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2
	11,52	11,48	0,8474

D'après les résultats, nous pouvons observer que le modèle de Freundlich possède la plus grande valeur du coefficient de détermination par rapport aux autres isothermes ce qui suggère que l'adsorption des ions de Ni(II) sur la surface du charbon actif est une adsorption multicouche. La valeur de la constante de Freundlich (n) indique la faisabilité du processus d'adsorption.

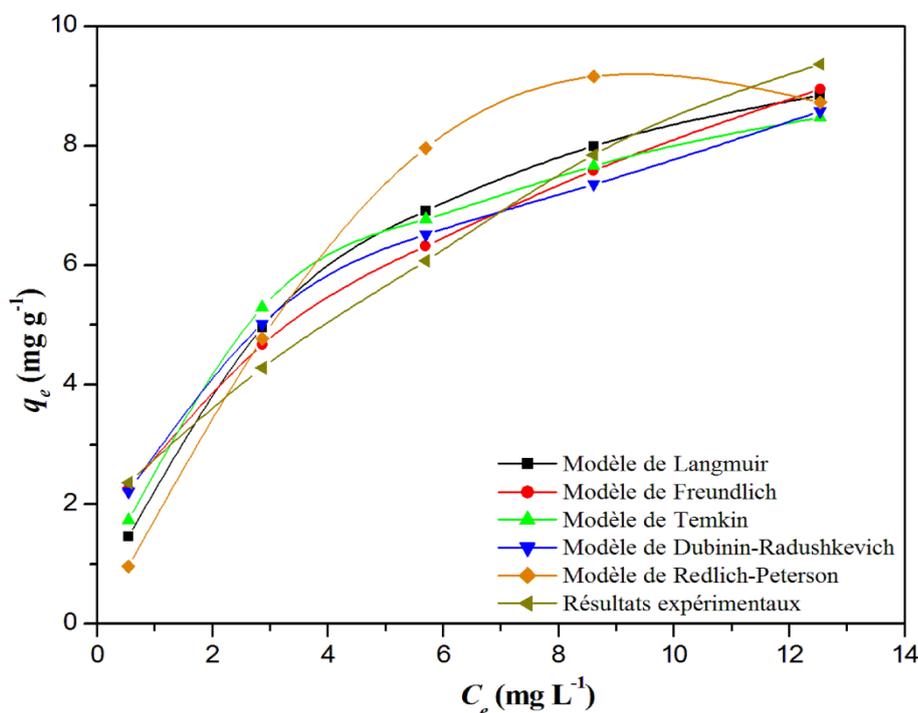


Figure IV.7 : Différentes isothermes d'adsorption des ions de Ni(II) sur le charbon actif préparé.

D'après l'isotherme de Langmuir, la capacité d'absorption maximale des ions de Ni(II) sur le charbon actif était de $11,52 \text{ mg g}^{-1}$. La capacité d'adsorption maximale (Q_{max}) des ions de Ni(II) dans la présente étude a été comparée à celle des autres adsorbants décrits dans la littérature et sont présentés dans le tableau IV.2.

D'après le tableau IV.2, nous remarquons que les capacités d'adsorption maximale des ions de Ni(II) dépendent du type d'adsorbant, la surface spécifique BET et la gamme de concentration initiale des ions de Ni(II). La comparaison montre que le charbon actif utilisé dans la présente étude a une capacité d'adsorption favorable par rapport aux autres adsorbants.

Tableau IV.2 : Comparaison de la capacité d'adsorption des ions de Ni(II) par le charbon actif préparé avec autres adsorbants de la littérature.

Adsorbants	Q_{max} (mg g ⁻¹)	Références
Pneus usés	25	(Gupta <i>et al.</i> , 2014)
Coquilles de noix de cajou	18,86	(Kumar <i>et al.</i> , 2011)
Balle de riz	5,52	(Krishnani <i>et al.</i> , 2008)
Bagasse de canne à sucre	2,32	(Alomá <i>et al.</i> , 2012)
Déchet de thé	18,42	(Malkoc & Nuhoglu, 2005)
Coquilles de noisette	8,46	(Demirbaş <i>et al.</i> , 2002)
Boue d'épuration	7,65	(Elouear <i>et al.</i> , 2009)
Boue d'épuration	9,09	(Zhai <i>et al.</i> , 2004)
Boue d'épuration	11,52	Présente étude

IV.4. Etude cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée.

La comparaison de la courbe cinétique expérimentale de l'adsorption des ions de Ni(II) par le charbon actif préparé avec les courbes obtenues par modélisation selon les trois modèles cinétique (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et modèle d'Elovich) (Figure IV.8) montrent que la cinétique d'adsorption des ions de Ni(II) par le charbon actif préparé peut être modélisée selon le modèle du pseudo second ordre.

Les résultats expérimentaux relatifs à l'étude cinétique d'adsorption ont été comparés avec les quatre modèles cinétiques, ce qui permet la détermination des paramètres de ces modèles cinétiques. Nous avons calculés les paramètres des différents modèles cinétiques à partir des courbes tracées.

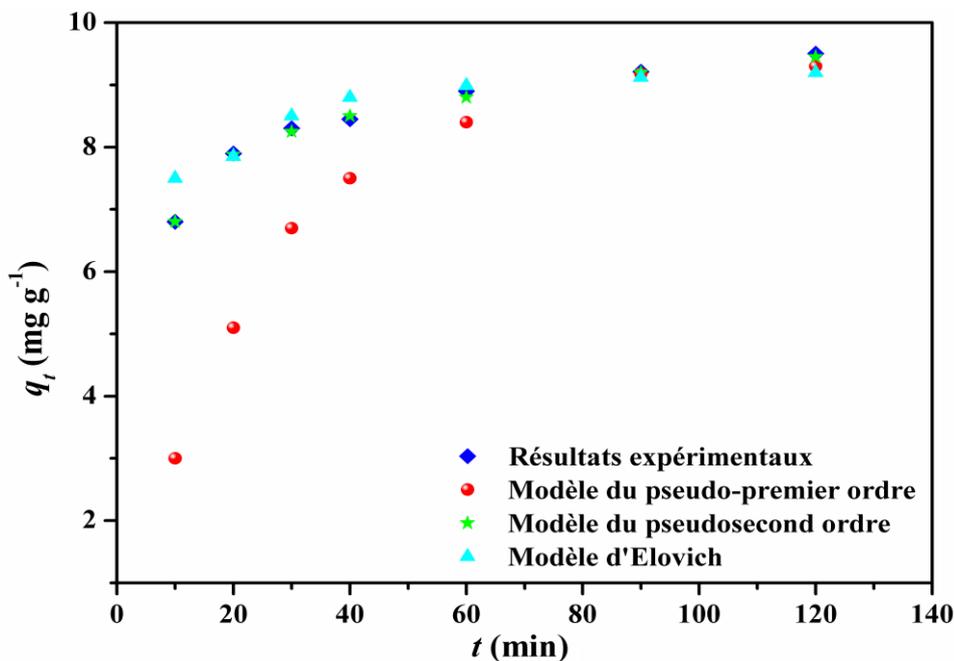


Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption des ions de Ni(II) sur le charbon actif préparé.

D'après les résultats obtenus, indiqués dans le tableau IV.3, nous remarquons que le modèle du pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des ions de Ni(II) par le charbon actif préparé. L'analyse des coefficients de détermination montre que le modèle du pseudo-seconde ordre a donné le meilleur ajustement par rapport aux autres modèles cinétiques ($R^2 = 0,9998$). En effet, la valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée par le modèle du pseudo-second ordre ($q_{ecal.} = 9,8078 \text{ mg g}^{-1}$) est très proche de celle déterminée expérimentalement ($q_{exp.} = 9,71 \text{ mg g}^{-1}$).

Ces résultats corroborent plusieurs études (Li *et al.*, 2009, Yue *et al.*, 2009, Yener *et al.*, 2006, Wang & Li ., 2005), qui ont trouvé que la cinétique d'adsorption des ions du Ni(II) par charbon actif obéit au pseudo-seconde ordre. Nous pouvons conclure que l'opération contrôlant la vitesse d'adsorption est l'échange d'ions entre les cations (Ni^{2+}) et les protons (H^+) présents à la surface du charbon actif.

La valeur de la constante de vitesse (k_2) et le taux d'adsorption initiale (h) sont petites en comparaison avec d'autres études (Gupta *et al.*, 2014 ; Kumar *et al.*, 2011 ; Krishnani *et al.*, 2008), ce qui indique que la cinétique du processus d'adsorption est lente. Ce caractère pourrait être attribué à la nature et les propriétés physico-chimiques et structurales de l'adsorbant.

Tableau IV.3 : Cinétique d'adsorption des ions du Ni(II) par le charbon actif préparé.

q_e (exp.) (mg g ⁻¹)	Modèles cinétiques	Paramètres	valeurs	
9,71	<i>Pseudo-premier ordre</i>	$q_{e(cal.)}$ (mg g ⁻¹) k_1 (min ⁻¹) R^2	3,4570 0,0381 0,9918	
	<i>Pseudo-second ordre</i>	$q_{e(cal.)}$ (mg g ⁻¹) k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) h (mg g ⁻¹ min ⁻¹) R^2	9,8078 0,0218 2,0950 0,9998	
	<i>Modèle d'Elovich</i>	$q_{e(cal.)}$ (mg g ⁻¹) α (mg g ⁻¹ min ⁻¹) β (mg g ⁻¹) R^2	9,5606 374,97 1,1340 0,9963	
	<i>Diffusion intraparticulaire</i>	Première partie		
		k_{id1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C_1	$(R_1)^2$
		0,3875	6,1876	0,9949
		Deuxième partie		
		k_{id2} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C_2	$(R_2)^2$
		0,1909	7,4778	0,9989

Le tracé des résultats expérimentaux selon le modèle de diffusion intraparticulaire est présenté dans la figure IV.9. D'après la figure, nous remarquons que la courbe de ce dernier présente une multilinéarité, indiquant l'existence de deux étapes d'adsorption dans le processus :

La première partie de la courbe représente l'adsorption à la surface externe qui correspond à une diffusion rapide des molécules de nickel à travers la texture du support. Son évolution, au cours du temps, est linéaire et suit, dans ces conditions, une fonction du type $(y=ax+b)$ où 'a' désigne la pente et 'b' l'ordonnée à l'origine. Cette dernière est la constante de diffusion intraparticulaire k_{id1} (Tableau IV.3). Elle est située dans les 40 premières minutes du temps total d'adsorption.

La deuxième partie est l'étape d'absorption progressive qui montre le ralentissement de la vitesse de diffusion à mesure que l'on se rapproche du remplissage des pores. La durée de cette phase est comprise entre 40 et 120 minutes. Si la diffusion intraparticulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine. Ce n'est pas le cas pour la figure IV.9. On peut alors avancer que la diffusion intraparticulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption des ions du Ni(II) sur le charbon actif préparé, elle existe, mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion.

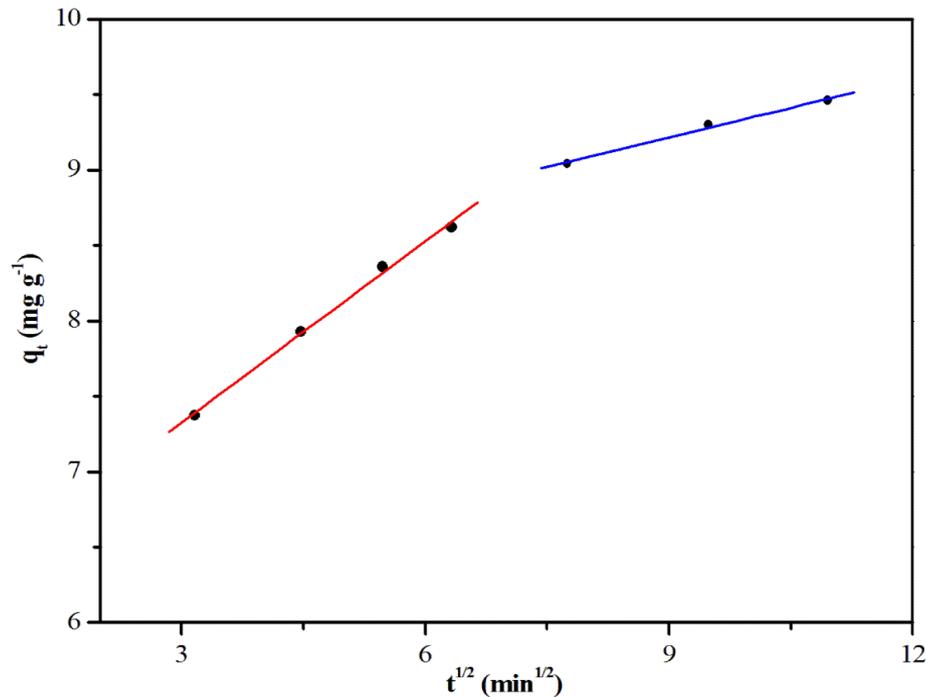


Figure IV.9 : Modèle de diffusion intraparticulaire.

L'intersection de la droite correspondant à la diffusion intraparticulaire est proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite.

IV.5. Mécanisme d'adsorption

Le coefficient de diffusion des ions de nickel en solution aqueuse a été estimé par la corrélation Wilke et Chang (Noll *et al.*, 1992):

$$D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0.6}} \quad (\text{IV.1})$$

D'où : ϕ : paramètre d'association du solvant (dans le cas de l'eau $\phi = 2,6$), M_B : la masse molaire de l'eau ($M_B = 18 \text{ g mol}^{-1}$), T : température absolue ($T = 298 \text{ K}$), η_B : la viscosité de l'eau ($\eta_B = 0,89 \text{ cP}$), V_A : volume molaire du nickel ($V_A = 6,59 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$).

Les processus de diffusion du film ($D_1, \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) et la diffusion au sein de l'adsorbant ($D_2, \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) contrôlent le processus de diffusion intraparticulaire.

Si l'on suppose que la particule d'adsorbant est une sphère de rayon (a) et que la diffusion suit la loi de Fick, la relation entre la capacité d'absorption et le temps nécessaire pour l'adsorption, est donnée par l'équation suivante (Crank, 1975):

$$\frac{q_t}{q_e} = 6 \left(\frac{D_1}{a^2} \right)^{1/2} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{na}{Dt^{1/2}} \right\} - 3 \frac{Dt}{a^2} \quad (\text{IV.2})$$

Pour des petites périodes, D est remplacé par D_1 et l'équation précédente est réduit à:

$$\frac{q_t}{q_e} = 6 \left(\frac{D_1}{na^2} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (\text{IV.3})$$

La valeur du coefficient de diffusion du film (D_1) pour le charbon actif a été calculée à partir de la pente du tracé de q_t/q_e en fonction de $t^{1/2}$ (Figure IV.10).

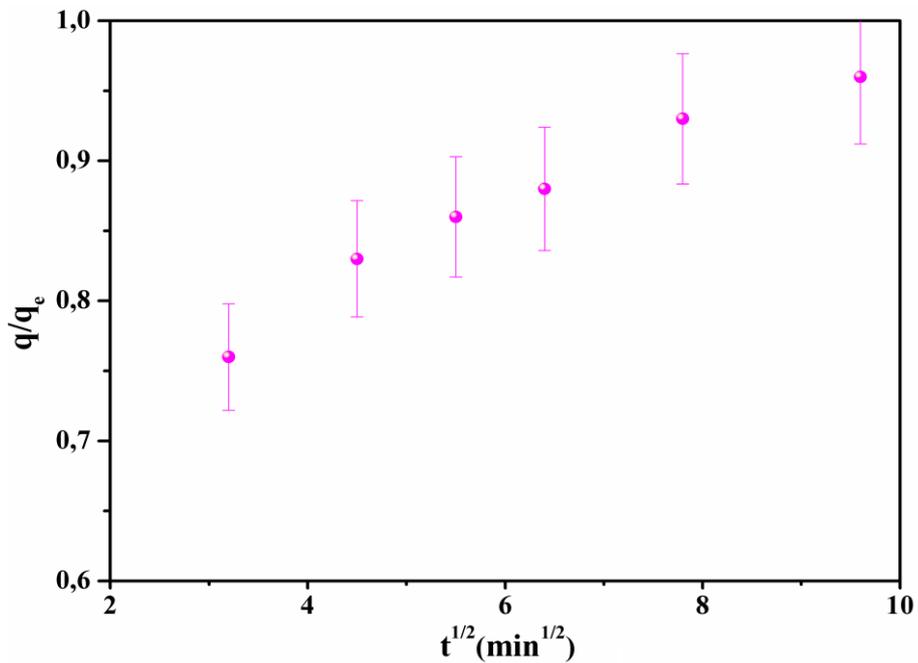


Figure IV.10 : Tracé de détermination du coefficient de diffusion du film (D_1).

Pour de longues périodes, la relation entre la prise de masse et la diffusion est donnée par l'équation:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{a^2} \right) \quad (\text{IV.4})$$

Lorsque t tend vers les grandes périodes, l'équation peut être écrite sous la forme:

$$\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D_2 \pi^2}{a^2} t\right) \quad (\text{IV.5})$$

Si $B = (D_2 \pi^2 / a^2)$, l'équation peut être simplifiée comme suit:

$$\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) \quad (\text{IV.6})$$

$$Bt = -0.4799 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad (\text{IV.7})$$

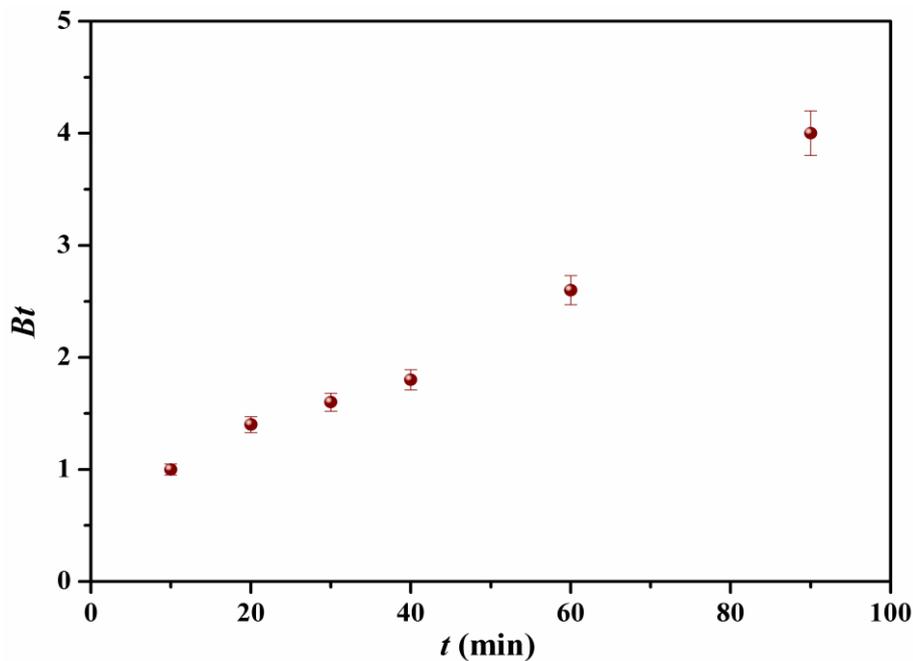


Figure IV.11 : Tracé de détermination du coefficient de diffusion (D_2).

L'équation (IV.7) est utilisée pour calculer les valeurs de Bt . Les valeurs de Bt calculées sont tracées en fonction du t comme illustré dans la figure IV.11. Puisque le tracé de Bt en fonction de t est une droite de pente B passant par l'origine, ce qui signifie que le mécanisme d'adsorption est régi par la diffusion des particules.

La valeur du B calculée est utilisé pour calculer le coefficient de diffusion dans les pores D_2 . La valeur du coefficient de diffusion dans les pores D_2 est donnée dans le tableau IV.4. La diffusion externe à travers la couche limite entourant chaque particule de

l'adsorbant et la diffusion interne dans les particules poreuses sont les deux principaux supports de résistances de transfert de masse. Le transfert de masse externe est donné par l'équation suivante:

$$N_t = k_L A (C_t - C_e) \quad (\text{IV.8})$$

D'où : N_t : le taux de diffusion à travers la couche de film entourant la particule d'adsorbant, k_L : le coefficient de transfert de masse externe, A : la surface extérieure d'adsorbant, C_t et C_e : sont respectivement la concentration d'adsorbat à l'instant t et à l'équilibre.

Le taux de diffusion N_t peut également être écrit comme suit:

$$N_t = -V \frac{dC_t}{dt} = m \frac{dq_t}{dt} \quad (\text{IV.9})$$

Dans les conditions initiales ($C_t = C_0$ et $C = 0$ à $t = 0$), alors:

$$(N_t)_{t \rightarrow 0} = k_L A C_0 \quad (\text{IV.10})$$

Par combinaison des équations précédentes, le coefficient de transfert de masse externe (k_L), peut être écrit comme suit:

$$k_L = \frac{m k_2 q_e^2}{C_0 A} \quad (\text{IV.11})$$

Avec : m : la masse de l'adsorbant (g), k_2 : la constante de vitesse du pseudo seconde ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e : la capacité d'adsorption des ions de nickel à l'équilibre (mg g^{-1}), C_0 : la concentration initiale des ions nickel (mg m^{-3}), A : la surface extérieure de l'adsorbant.

Les valeurs des différents paramètres de transfert de matière et coefficients de diffusion sont listées dans le tableau suivant (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Valeurs des paramètres des coefficients de diffusion et de transfert de matière externe.

Paramètres	Valeurs
$k_L(\text{cm s}^{-1})$	$7,3 \times 10^{-7}$
$D_{AB}(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	$5,5 \times 10^{-5}$
$D_I(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	$3,55 \times 10^{-9}$
$D_2(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	$3,38 \times 10^{-7}$

IV.6. Etude thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption sont calculés à partir des résultats expérimentaux obtenus à différentes températures à l'aide des deux équations (I.23) et (I.26). Les valeurs du changement de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) de la réaction d'adsorption peuvent être déterminées à partir de l'équation (I.24). D'autre part, les valeurs de la variation d'enthalpie standard (ΔH^0) et de l'entropie standard (ΔS^0) ont été calculées, respectivement, à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de l'équation de Van't Hoff (Figure IV.12).

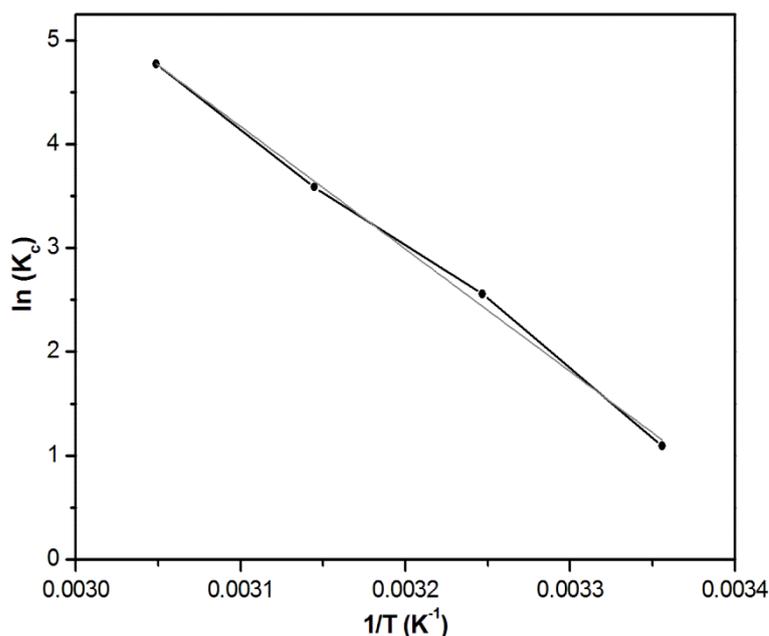


Figure IV.12 : Tracé de l'équation de Vant'Hoff.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques calculées sont résumées dans le tableau IV.5. Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0) indiquent que le

processus d'adsorption des ions du Ni(II) sur le charbon actif préparé est spontané et faisable.

Tableau IV.5 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption des ions du Ni(II) par charbon actif préparé.

Température (K)	Paramètres thermodynamiques		
	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	-2,7113	96,389	0,3334
308	-6,8783		
318	-9,2639		
328	-13,011		

En plus, d'après le tableau IV.5, nous pouvons noter que l'augmentation de la température (de 25 °C jusqu'au 55 °C) est accompagnée d'une diminution des valeurs d'énergie libre (de -2,711 jusqu'au -13,011 kJ mol⁻¹) et augmentation de la capacité d'adsorption (de 9,36 jusqu'à 12,39 mg g⁻¹). Comme nous l'avons expliqué précédemment, une élévation de la température conduit à un espacement entre les feuillets des charbons, ou un gonflement dans leur structure interne et par conséquent à une diffusion plus importante des ions de Ni(II). Les résultats indiquent que le processus d'adsorption est favorisé avec l'augmentation de température.

La valeur positive de ΔH° confirme la nature endothermique de l'adsorption des ions Ni(II) par le charbon actif, ce résultat vient confirmer l'explication signalé antérieurement et les valeurs positives de ΔS° reflète l'affinité des ions de Ni(II) et indique l'augmentation du caractère aléatoire de plus en plus à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption. Généralement, la variation d'énergie libre de Gibbs (ΔG°) pour une physisorption est habituellement comprise entre -20 et 0 kJ mol⁻¹, tandis que la chimisorption est souvent comprise entre -80 et -400 kJ mol⁻¹ (Özcan *et al.*, 2007). Les valeurs de (ΔG°) obtenus dans cette recherche indiquent que l'adsorption dans le processus de physisorption. Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres chercheurs travaillant sur l'adsorption de Ni (II) des ions à partir de solutions aqueuses sur des charbons actifs préparés à partir d'autres précurseurs (Gupta *et al.*, 2014 ; Elouear *et al.*, 2009). D'autre part, d'un point de vue énergétique, la chaleur d'une adsorption physique est du même ordre de grandeur que les chaleurs de condensation, elle est comprise entre 2,1 et 20,9 kJ

mol^{-1} , tandis que la chaleur de chimisorption se situe généralement dans une gamme de 80-200 kJ mol^{-1} (Liu & Liu, 2008).

IV.7. Désorption du nickel et régénération du charbon actif utilisé

L'expérience de désorption des ions du Ni(II) et régénération du charbon actif utilisé a été réalisée à 25 °C en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl ; 0,1 M) comme régénérant et l'efficacité de la régénération du charbon actif utilisé est totale (100 %). Le fait que la totalité des ions de Ni(II) ont été éliminés du charbon montre que le mécanisme d'échange d'ions est opérationnel au cours du processus d'adsorption. Le résultat montre clairement que le charbon actif préparé peut être réutilisé d'autres fois pour l'adsorption du nickel, sans affecter de manière significative sa capacité d'adsorption.

IV.8. Conclusion

L'étude d'adsorption des ions du nickel (II) à partir des solutions aqueuses a été effectuée par utilisation d'un charbon actif préparé à partir des boues d'épuration par activation chimique (KOH). Les paramètres expérimentaux optimisés pour l'adsorption des ions du Ni(II) sont un pH (8,0), la dose d'adsorbant ($4,0 \text{ g L}^{-1}$), le temps de contact (90 min), la concentration initiale (50 mg L^{-1}) et la température (55 °C).

Les données des isothermes d'équilibre étaient en bon accord avec le modèle de Freundlich. La capacité maximale monocouche d'adsorption, Q_{max} , de nickel (II), calculée à partir du modèle de Langmuir a été estimée à $11,52 \text{ mg g}^{-1}$ à 25 °C. Les études de cinétique d'adsorption ont révélé que le modèle cinétique du pseudo-second ordre décrit adéquatement les données d'adsorption.

La comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature montre que le charbon actif issu des boues d'épuration est un support très intéressant pour l'adsorption des ions nickel à partir des solutions aqueuses.

Références bibliographiques**A**

Alomá I., Martín-Lara M.A., Rodríguez I.L., Blázquez G., Calero M. (2012). Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 43: 275-281.

D

Demirbaş E., Kobya M., Öncel S., Şencan S. (2002). Removal of Ni(II) from aqueous solution by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies. *Bioresour. Technol.* 84: 291-293.

E

Elouear Z., Bouzid J., Boujelben N. (2009). Removal of nickel and cadmium from aqueous solutions by sewage sludge ash: study in single and binary systems. *Environ. Technol.* 30: 561-570.

F

Freundlich H.M.F. (1906). Über die adsorption in lösungen. *J. Phys. Chem.* 57: 385-470.

G

Gao Y., Yue Q., Gao B., Sun Y., Wang W., Li Q., Wang Y. (2013). Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of paper making black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption. *Chem. Eng. J.* 217: 345–353.

Gupta V.K., Suhas, Nayak A., Agarwal S., Chaudhary M., Tyagi I. (2014). Removal of Ni (II) ions from water using scrap tire. *J. Mol. Liq.* 190: 215-222.

H

Ho Y.S., McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34: 451-465.

K

Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C. (2001). Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith. *Sep. Purif. Technol.* 24: 497-505.

Krishnani K.K., Meng X., Christodoulatos C., Boddu V.M. (2008). Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. *J. Hazard. Mater.* 153: 1222-1234.

Kumar P.S., Ramalingam S., Kirupha S.D., Murugesan A., Vidhyadevi T., Sivanesan S. (2011). Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. *Chem. Eng. J.* 167: 122-131.

L

Lagergren S., Svenska B.K. (1898). Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe. *Vaternskapsakad Handlingar.* 24(4): 1-39.

Langmuir I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 38: 2221-2295.

M

Malkoc E., Nuhoglu Y. (2005). Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *J. Hazard. Mater.* 127: 120-128.

T

Temkin M.I., Pyzhev V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physicochim.* 12: 217-222.

W

Weber W.J., Morris J.C. (1962). Advances in water pollution research: removal of biologically-resistant pollutants from waste water by adsorption. *Proc. Int. Conf. on Water Pollution Symp.* vol. 2. Pergamon Press. Oxford. 231-266.

Wu F., Tseng R., Juang R. (2009). Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem. Eng. J.* 150: 366-373.

Z

Zhai Y., Wei X., Zeng G., Zhang D., Chu K. (2004). Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd^{2+} , Ni^{2+} in aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 38: 191-196.

CHAPITRE V

ETUDE DE L'ADSORPTION COMPETITIVE DU NICKEL ET CUIVRE PAR UTILISATION DU PLAN D'EXPERIENCE

V.1. Introduction

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le premier chapitre, plusieurs travaux ont été publiés sur l'adsorption compétitive des ions de nickel et du cuivre dans un système binaire par charbon actif préparé à partir d'autres matériaux précurseurs tel que le fumier de mouton (Munther *et al.*, 2002), les cendres volantes (Soco & Kalembkiewicz 2013), la tourbe (Ho & McKay, 1999) et d'autres adsorbants comme la membrane de chitosane macroporeuse (Ghaee *et al.*, 2012) et γ - alumine (Fouladgar *et al.*, 2015). La plupart de ces travaux ont été effectués en utilisant la méthode classique. Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'optimisation des paramètres opératoires, à savoir, la concentration des ions de Ni(II), la concentration des ions du Cu(II), la dose d'adsorbant, le temps de contact et la température, sur l'adsorption compétitive du Ni(II) et du Cu(II) à partir de solutions aqueuses par le charbon actif préparé à partir de boues d'épuration et utilisation de la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) et un plan composite centré (CCD), une modélisation des effets de ces différents paramètres sur la capacité d'adsorption sera réalisée.

V.2. Plan composite centré et développement du modèle de régression

Afin d'étudier l'effet combiné des facteurs étudiés sur la capacité d'adsorption des ions Ni(II) et Cu(II), des expériences ont été réalisées pour différentes combinaisons de facteurs en utilisant des expériences statistiquement conçues. Le plan d'expérimentation et les résultats expérimentaux obtenus de la capacité d'adsorption des ions de Ni(II) et Cu(II) par le charbon actif préparé à partir de la boue d'épuration sont présentés dans le tableau V.1. D'après les résultats obtenus, on remarque que les capacités d'adsorption des ions de Ni(II) par le charbon actif préparé sont élevées par rapport à celles des ions de Cu(II). Cette différence est due probablement aux propriétés physico-chimiques de chaque ion et à leur affinité avec le charbon actif préparé. Dans le domaine expérimental étudié, la capacité d'adsorption varie de 1,66 à 9,47 mg/g pour les ions de Ni(II) et de 0,5 à 4,5 mg/g pour les ions de Cu(II). Dans les deux cas, l'ordre de grandeur des variations peut indiquer qu'un facteur au moins a une influence négative sur la capacité d'adsorption des deux cations par le charbon actif préparé.

Tableau V.1 : Matrice de la conception expérimentale et résultats de la capacité d'adsorption de Ni(II) (Y_1) et Cu(II) (Y_2).

Essai	Variables réelles					Y_1 (mg g ⁻¹)	Y_2 (mg g ⁻¹)
	A	B	C	D	E		
1	20	20	4	40	40	4,35	1,00
2	40	20	4	40	30	6,57	2,00
3	20	40	4	40	30	3,49	2,00
4	40	40	4	40	40	6,69	4,00
5	20	20	8	40	30	2,18	0,50
6	40	20	8	40	40	4,35	1,00
7	20	40	8	40	40	2,37	1,00
8	40	40	8	40	30	4,44	2,00
9	20	20	4	100	30	4,92	1,00
10	40	20	4	100	40	8,44	2,00
11	20	40	4	100	40	4,42	2,00
12	40	40	4	100	30	7,28	4,00
13	20	20	8	100	40	2,49	0,50
14	40	20	8	100	30	4,36	1,00
15	20	40	8	100	30	2,25	1,00
16	40	40	8	100	40	4,50	2,00
17	10	30	6	70	35	1,66	0,50
18	50	30	6	70	35	6,71	2,50
19	30	10	6	70	35	4,64	0,50
20	30	50	6	70	35	4,14	2,50
21	30	30	2	70	35	9,47	4,50
22	30	30	10	70	35	2,84	0,90
23	30	30	6	10	35	3,79	1,50
24	30	30	6	130	35	4,61	1,50
25	30	30	6	70	25	4,14	1,50
26	30	30	6	70	45	4,49	1,50
27	30	30	6	70	35	4,25	1,50
28	30	30	6	70	35	4,37	1,50
29	30	30	6	70	35	4,31	1,50
30	30	30	6	70	35	4,35	1,50
31	30	30	6	70	35	4,17	1,50
32	30	30	6	70	35	4,14	1,50

Selon les données expérimentales, le CCD développe des modèles de régression pour évaluer chaque réponse en fonction des variables du processus (Lin, 2012). Les interactions d'ordre supérieur sont considérées comme petites par rapport à celles d'ordre inférieur. Ainsi, dans cette étude, des modèles linéaires, bidirectionnels, interactifs, quadratiques et cubiques ont été ajustés aux données expérimentales afin d'obtenir des modèles de régression efficaces. Pour déterminer la meilleure capacité d'adsorption représentative des ions Ni(II) et Cu(II), les données expérimentales CCD obtenues ont été

analysées par des statistiques récapitulatives des modèles et résultats obtenues sont présentées dans les tableaux V.2 et V.3. Le choix du modèle est basé sur les valeurs maximales de Adj-R² et Pred-R². Selon les résultats des tableaux V.2 et V.3, le modèle cubique ne peut pas être utilisé pour modéliser les données expérimentales. Le modèle quadratique a des coefficients de corrélation (R² et R² ajusté) les plus élevés par rapport aux modèles linéaires et le modèle d'interaction de deux facteurs (2FI). Le modèle quadratique suggéré par le logiciel a été sélectionné pour décrire les effets de différents facteurs de processus.

Tableau V.2 : Analyse statistiques des modèles séquentiels pour la capacité d'adsorption des ions Ni (II). (Dev. Std.: Déviation Standard)

Source	Dev. Std.	R ²	Adj-R ²	Pred-R ²	Commentaire
Linéaire	0,6159	0,8952	0,8750	0,8345	
2FI	0,6844	0,9204	0,8457	0,6553	
Quadratique	0,3468	0,9859	0,9604	0,6406	Suggéré
Cubique	0,1738	0,9981	0,9901	-0,5836	Aliasé

Tableau V.3 : Analyse statistiques des modèles séquentiels pour la capacité d'adsorption des ions Cu (II). (Dev. Std.: Déviation Standard)

Source	Dev. Std.	R ²	Adj-R ²	Pred-R ²	Commentaire
Linéaire	0,4355	0,8354	0,8037	0,7354	Suggéré
2FI	0,4458	0,8938	0,7942	0,4450	
Quadratique	0,2531	0,9765	0,9337	0,3764	Suggéré
Cubique	0,0959	0,9982	0,9905	-1,0015	Aliasé

Une analyse de régression a été effectuée pour ajuster les modèles de la capacité d'adsorption des deux ions (Ni(II) et Cu(II)). Les modèles empiriques finaux en termes des facteurs significatifs codés pour prédire les capacités d'adsorption des ions Ni(II) (Y₁) et Cu(II) (Y₂) en système binaire sont exprimés comme suit:

$$Y_1 \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 4.3 + 1.26 A - 0.13 B - 1.35 C + 0.24 D + 0.12 E + 0.037 AB - 0.21 AC + 0.053 AD + 0.035 AE + 0.16 BC - 0.081 BD - 0.068 BE - 0.23 CD - 0.073 CE - 3.39 \times 10^{-3} DE - 0.052 A^2 + 4.67 \times 10^{-5} B^2 + 0.44 C^2 - 0.047 D^2 - 0.019 E^2$$

$$Y_2 \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 1.52 + 0.54 A + 0.54 B - 0.68 C + 0.19 AB - 0.19 AC - 0.19 BC - 0.02 A^2 - 0.02 B^2 + 0.28 C^2 - 0.02 D^2 - 0.02 E^2$$

V.3. Analyse des variances (ANOVA)

L'analyse statistique permet de déterminer les facteurs qui régissent l'adsorption compétitive des ions de Ni(II) et Cu(II) sur le charbon actif préparé ainsi que la signification de chaque effet. Les effets principaux, d'interaction et quadratiques des différents variables ont été déterminés par l'analyse des variances (ANOVA) et les résultats sont donnés dans les tableaux V.4 et V.5. Pour chaque cas, le tableau de l'analyse statistique comprend les coefficients du modèle, l'erreur standard, les valeurs du *test-t* et le niveau de confiance des facteurs.

D'après la littérature, on dit qu'un facteur est significatif ou bien important lorsque leur probabilité (valeur P) est inférieure à 0,05. Sur la base des résultats du tableau V.4, le modèle proposé est très significatif (valeur $P < 0,0001$). Les effets de la concentration initiale de Ni(II), la dose d'adsorbant et le temps de contact ayant également un effet significatif (valeur $P < 0,05$) ; par contre les autres paramètres ont un effet non significatif. En plus, pour les effets d'interaction et quadratiques nous remarquons que l'effet d'interaction entre la concentration initiale de Ni(II) et la dose d'adsorbant, ainsi que l'interaction entre la dose d'adsorbant et le temps de contact et l'effet quadratique de la dose d'adsorbant ont un effet significatif.

Par ailleurs, la contribution des effets principaux est très élevée (90 %) par rapport aux effets d'interaction et quadratique. L'effet quadratique le plus important est celui de la dose d'adsorbant (C^2) avec une contribution de 6,15 %.

En tant compte des résultats précédents, le modèle d'adsorption de Ni(II) proposé ci-dessus se réduit à l'expression suivante :

$$Y_1 \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 4.3 + 1.26 A - 1.35 C + 0.24 D - 0.21 AC - 0.23 CD + 0.44 C^2$$

D'après les résultats montrés dans le tableau V.5, le modèle suggéré est très significatif (valeur $P < 0,0001$). L'effet de la concentration initiale de Ni(II), la concentration initiale de Cu(II) et la dose d'adsorbant ayant un effet très significatif (valeur $P < 0,0001$). Pour la contribution des paramètres dans le modèle obtenu, nous remarquons que les effets principaux des paramètres contribuent mieux que les autres (interaction et quadratique) une contribution plus de 85 %.

Pour l'effet d'interaction des paramètres, il est bien clair dans le tableau V.5 que l'interaction de l'effet des paramètres *AB*, *AC* et *BC* est significatif ainsi qu'ils ont une contribution équivalente dans le modèle (1,936 %). D'autre part, pour l'effet quadratique, nous remarquons seulement l'effet de la concentration initiale des ions de Cu(II) qui a un effet significatif et qui a une contribution dans le modèle. En tant compte des résultats précédents, le modèle d'adsorption de Cu(II) proposé ci-dessus se réduit à l'expression suivante :

$$Y_2 \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 1.52 + 0.54 A + 0.54 B - 0.68 C + 0.19 AB - 0.19 AC - 0.19 BC - 0.02 B^2$$

Tableau V. 4 : Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du nickel.

(SS: somme des carrés, Contribution = (Valeur F/∑ Valeur F) × 100).

Source	SS	Valeur F	Contribution	Valeur P
Modèle	92,78	38,58	100	< 0,0001
A	38,08	316,70	41,19	< 0,0001
B	0,43	3,59	0,466	0,0849
C	43,97	365,63	47,55	< 0,0001
D	1,43	11,91	1,549	0,0054
E	0,33	2,75	0,357	0,1258
AB	0,022	0,19	0,024	0,6748
AC	0,74	6,12	0,796	0,0309
AD	0,044	0,37	0,048	0,5553
AE	0,020	0,16	0,021	0,6940
BC	0,42	3,46	0,449	0,0897
BD	0,10	0,86	0,112	0,3724
BE	0,073	0,61	0,079	0,4509
CD	0,87	7,21	0,937	0,0212
CE	0,085	0,71	0,092	0,4188
DE	1,839×10 ⁻⁴	1,530×10 ⁻³	1,989×10 ⁻⁴	0,9695
A ²	0,080	0,67	0,087	0,4313
B ²	6,419×10 ⁻⁸	5,338×10 ⁻⁷	6,942×10 ⁻⁸	0,9994
C ²	5,69	47,33	6,155	< 0,0001
D ²	0,065	0,54	0,070	0,4770
E ²	0,011	0,089	0,011	0,7713
R²	0,9859			
Adj-R²	0,9604			
Pred-R²	0,6406			

Tableau V.5 : Analyse statistique des résultats expérimentaux de l'adsorption du cuivre.

(SS: somme des carrés, Contribution = (Valeur F/∑ Valeur F)×100)

Source	SS	Valeur-F	Contribution	Valeur-P
Modèle	29,18	40,59	100	< 0,0001
A	7,04	146,91	24,23	< 0,0001
B	7,04	146,91	24,23	< 0,0001
C	10,94	228,14	37,62	< 0,0001
D	0,000	0,000	0,000	1,0000
E	0,000	0,000	0,000	1,0000
AB	0,56	11,74	1,936	0,0035
AC	0,56	11,74	1,936	0,0035
BC	0,56	11,74	1,936	0,0035
BE	0,000	0,000	0,000	1,0000
CD	0,000	0,000	0,000	1,0000
X_i^2	0,012	0,26	0,043	0,6197
A^2	0,012	0,26	0,043	0,6197
B^2	2,29	47,82	7,887	< 0,0001
D^2	0,012	0,26	0,043	0,6197
E^2	0,012	0,26	0,043	0,6197
R²	0,9765			
Adj-R²	0,9337			
Pred-R²	0,3764			

V.4. Analyse statistique

Les capacités d'adsorption réelle et prédite des ions Ni (II) et Cu (II) sont présentées sur la figure V.1. Les valeurs réelles sont les données des réponses mesurées expérimentalement alors que les valeurs prédites sont évaluées à partir du modèle. D'après les tableaux V.4 et V.5, les valeurs du coefficient de détermination R^2 sont 0,9859 pour les ions Ni (II) et de 0,9744 pour les ions Cu (II), ce qui indique respectivement qu'environ 1,41 % et 2,35 % des variations totales n'étaient pas expliquées de façon satisfaisante. A partir du modèle et d'après la figure V.1a et V.1b, nous remarquons que les points des résultats expérimentaux sont distribués près de la droite, indiquant une bonne relation entre les valeurs expérimentales et prédites de la réponse. Le résultat suggère également que le modèle quadratique sélectionné est adéquat pour prédire les réponses d'adsorption de capacité des ions Ni (II) et Cu (II).

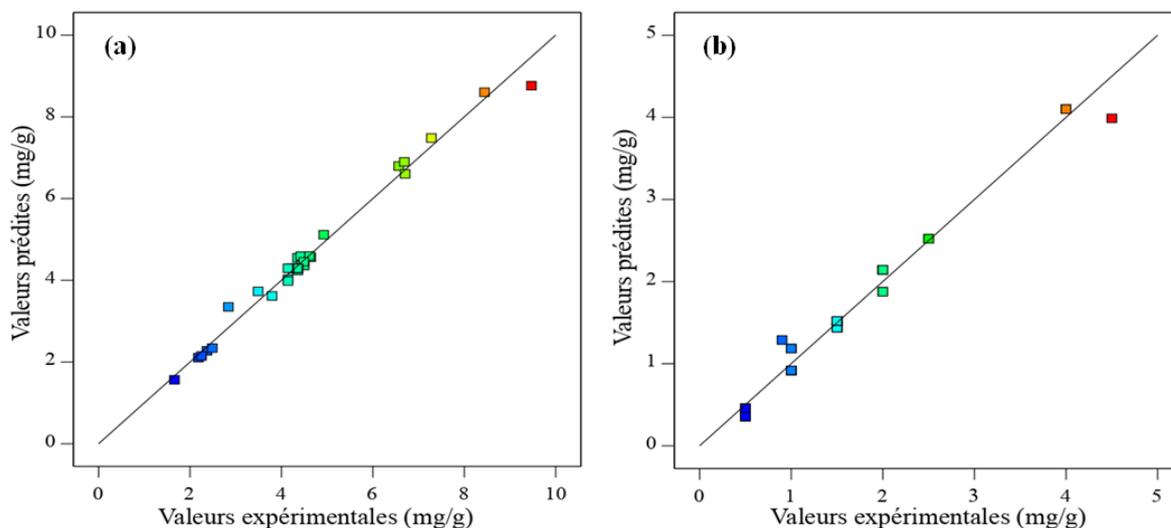


Figure V.1 : Capacité d'adsorption prédite en fonction de la capacité d'adsorption réelle des ions de Ni(II) (a) et Cu(II) (b).

V.5. Effets des paramètres

V.5.1. Effets principaux des paramètres

L'effet principal d'un facteur est défini comme son coefficient d'influence sur la réponse ou bien sur le modèle (Djaghout *et al.*, 2015). La figure V.2 montre les principaux effets de tous les facteurs (paramètres) sur la capacité d'adsorption des ions de Ni (II) et Cu (II). Nous pouvons remarquer (figure V.2a) que la concentration initiale de Ni (II) a un effet positif car la capacité d'adsorption des ions de Ni(II) augmente (2,98 jusqu'à 5,5 mg g⁻¹) avec l'augmentation de la concentration initiale de Ni (II) (20 à 40 mg L⁻¹). Le temps de contact et la température ont un effet presque négligeable sur la réponse, par contre la concentration initiale des ions de Cu (II) et la dose d'adsorbant ont un effet négatif. Par ailleurs, la figure V.2b montre que la concentration initiale des ions de Ni (II) et la concentration initiale des ions de Cu(II) ont un effet positif sur la capacité d'adsorption des ions de Cu(II), mais la dose d'adsorbant a un effet négatif. Cependant le temps de contact et la température ont un faible effet positif sur la capacité d'adsorption des ions Cu (II).

Les figures V.2g-V.2j montrent que l'effet du temps de contact et de la température est très faible par rapport aux autres effets (la dose d'adsorbant et les concentrations initiales des ions Ni (II) et Cu (II)). Cependant, il apparaît que la capacité d'adsorption des ions Ni (II) est plus influencée par la variation des paramètres opératoires par rapport à la capacité d'adsorption des ions Cu (II).

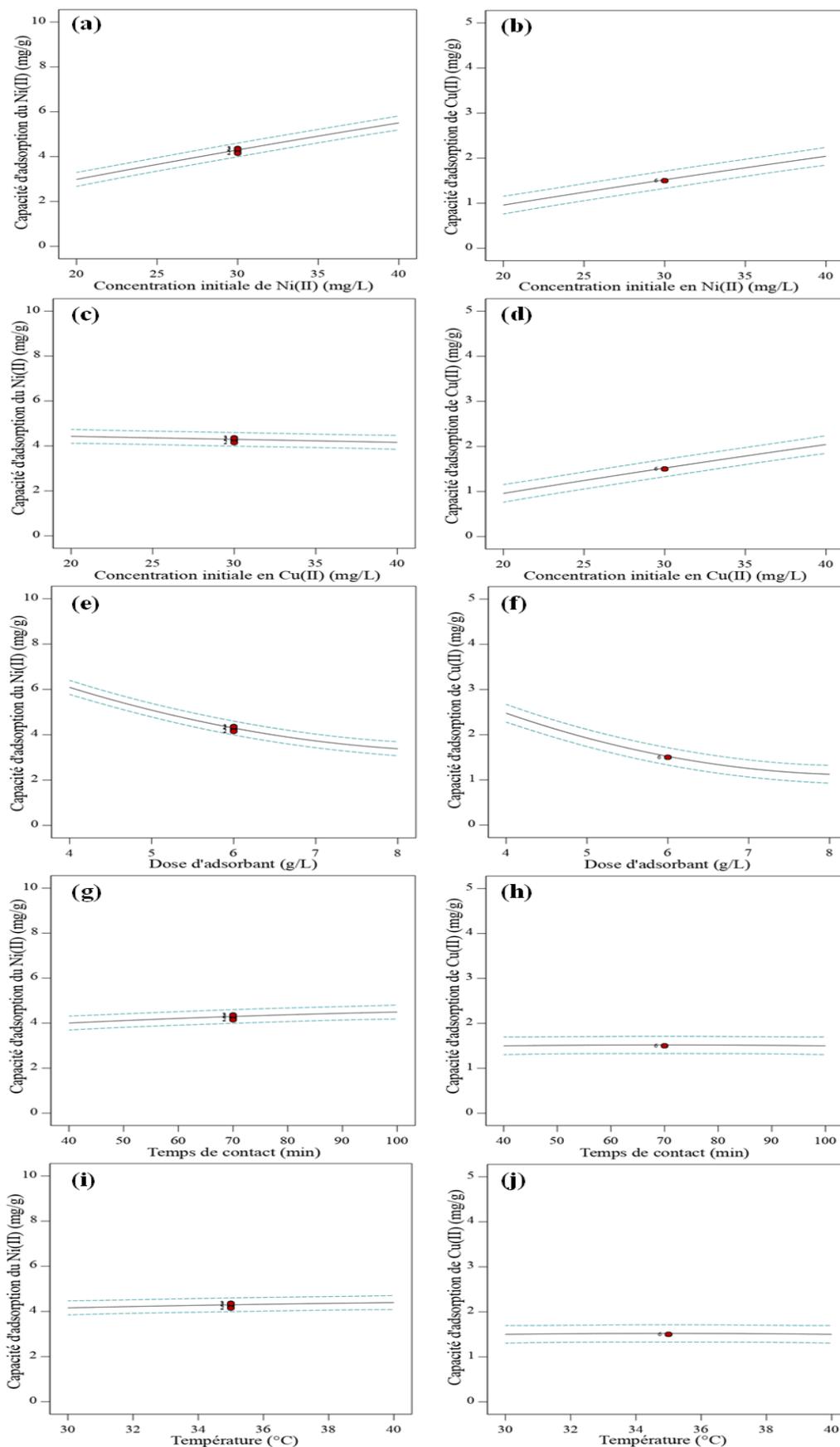


Figure V.2 : Les effets principaux des différents paramètres sur la capacité d'adsorption des ions de Ni (II) et Cu (II).

V.5.2. Effets des interactions des paramètres

Pour étudier les effets d'interaction des différents paramètres sur la capacité d'adsorption des ions de Ni (II) et de Cu (II), la méthodologie de surface de réponse (RSM) a été utilisée. L'étude des interactions des facteurs significatifs sur la capacité d'adsorption des ions Ni (II) et Cu (II) montre que les interactions donnant des effets significatifs sont celles de *AB* (concentration initiale des ions de Ni (II) et Cu (II)), *AC* (concentration initiale en Ni (II) et dose d'adsorbant), *BC* (concentration initiale en Cu (II) et dose d'adsorbant) et *CD* (dose d'adsorbant et temps de contact). Les capacités d'adsorption des ions Ni (II) et Cu (II) sur le charbon actif préparé en fonction de différentes combinaisons de variables indépendantes ont été visualisées par une vue tridimensionnelle des courbes de surface de réponse (Figure V.3 et V.4).

D'après la figure V.3a, nous remarquons qu'il existe un effet combiné de la concentration initiale de Ni (II) et de la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption de Ni (II). Nous pouvons remarquer que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en ions Ni (II) et la diminution de la dose d'adsorbant. La capacité d'adsorption maximale des ions Ni (II) $5,88 \text{ mg g}^{-1}$ a été déterminée à un temps de contact de 70 min et à une température constante $35 \text{ }^\circ\text{C}$. La figure V.3b montre le graphe tridimensionnel de l'effet d'interaction de la dose d'adsorbant et le temps de contact sur la capacité d'adsorption de Ni (II). Nous pouvons remarquer que la capacité d'adsorption de Ni (II) augmente avec la diminution de la dose d'adsorbant et l'augmentation du temps de contact. Une capacité d'adsorption maximale de $6,3 \text{ mg g}^{-1}$ a été déterminée à une dose de 4 g L^{-1} et un temps de contact de 100 min.

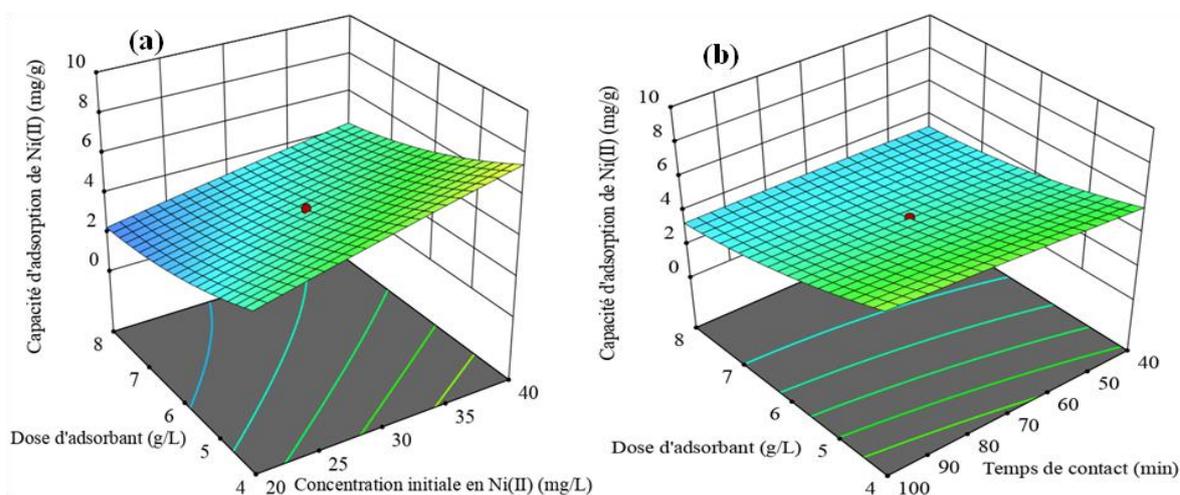


Figure V.3 : Les surfaces de réponses des effets d'interaction des paramètres significatifs sur la capacité d'adsorption des ions de Ni(II).

Pour l'adsorption du cuivre, la figure V.4a montre clairement l'effet d'interaction de la concentration initiale en ions Ni (II) et de la dose d'adsorbant sur la capacité d'adsorption des ions Cu (II) à la concentration initiale de Ni (II) 30 mg L⁻¹, concentration initiale de Cu (II) 30 mg L⁻¹ et température 35 °C. Nous pouvons voir que la capacité d'adsorption maximale des ions Ni (II) 6,15 mg g⁻¹ a été déterminée au temps de contact 100 min et la dose d'adsorbant 4 g L⁻¹. La figure V.4b montre le graphe tridimensionnel de surface de réponse de l'effet d'interaction de la dose d'adsorbant et de la concentration initiale des ions Cu (II) sur la capacité d'adsorption de Cu (II) à un temps de contact (70 min) et une température constante (35 °C). L'augmentation de la concentration initiale de Cu (II) de 20 à 40 mg L⁻¹ conduit à augmenter la capacité d'adsorption des ions Cu (II). Nous observons que la capacité d'adsorption maximale des ions Cu (II) (2,8 mg g⁻¹) a été déterminée à une concentration initiale de 40 mg L⁻¹ et une dose de 4 g L⁻¹.

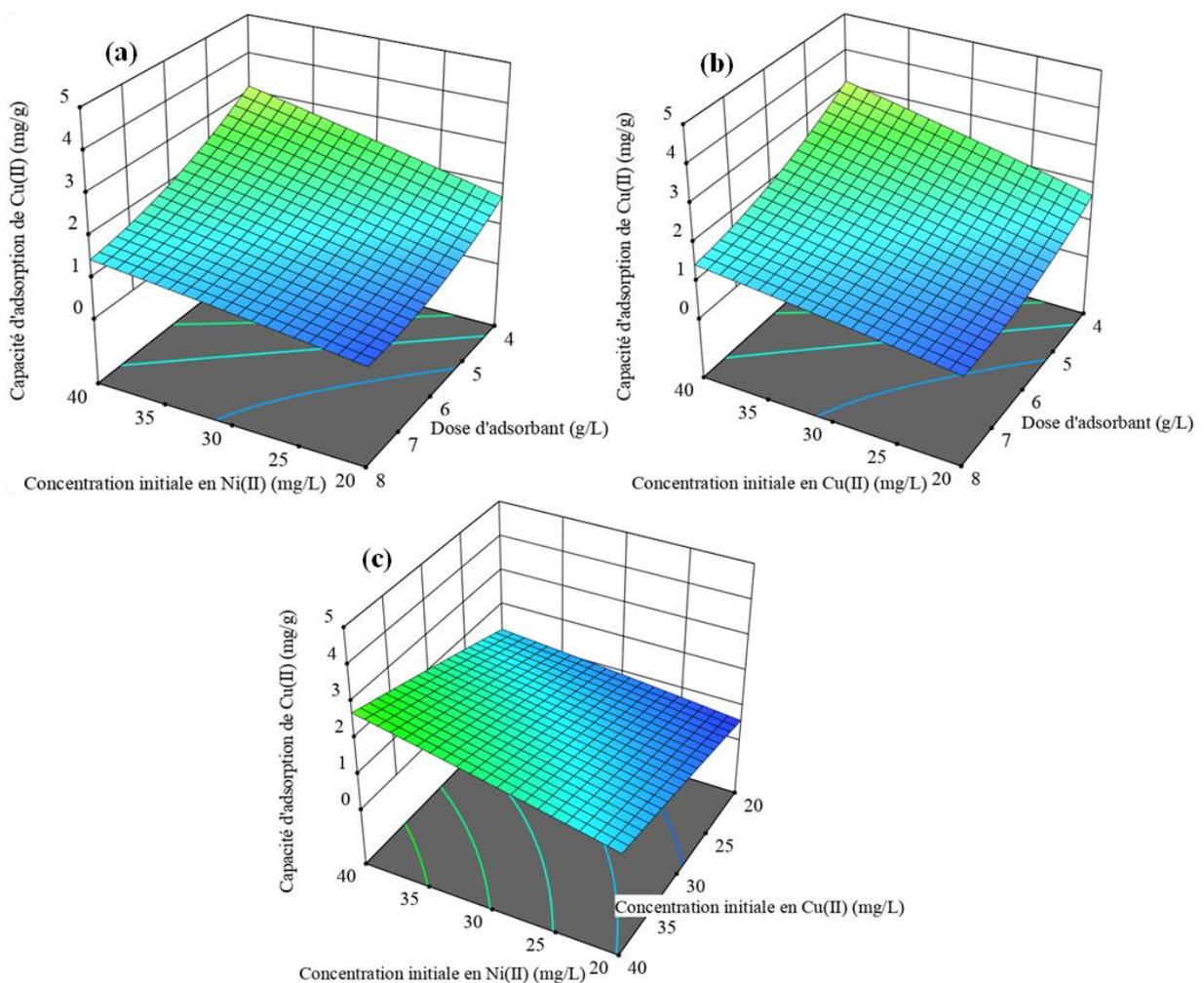


Figure V.4 : Les surfaces de réponses des effets d'interaction des paramètres significatifs sur la capacité d'adsorption des ions de Cu(II).

La figure V.4c montre clairement qu'il existe un effet d'interaction entre la concentration initiale de Ni (II) et de Cu (II) sur la capacité d'adsorption des ions Cu (II) à une dose d'adsorbant de 6 g L^{-1} , un temps de contact (70 min) et une température ($35 \text{ }^\circ\text{C}$). Nous pouvons également remarquer que la capacité d'adsorption de Cu (II) augmente avec l'augmentation des deux ions (Ni et Cu) et une valeur d'adsorption maximale de 3 mg g^{-1} a été déterminée à des concentrations initiales égales de 40 mg L^{-1} pour les deux métaux.

V.6. Optimisation des paramètres opératoires

Parmi les principaux objectifs de cette étude compétitive entre les ions de Ni (II) et Cu (II) est de trouver les valeurs optimales de paramètres de processus pour maximiser les capacités d'adsorption à partir des équations d'un modèle mathématique. Les valeurs optimales de concentration initiale en ions Ni(II), concentration initiale d'ions Cu (II), dose d'adsorbant, temps de contact et température avec une désirabilité de 0,8 ont été obtenues 40 mg L^{-1} , 40 mg L^{-1} , 4 g L^{-1} , 100 min et $30 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivement. Une expérience de validation a été effectuée avec les conditions opératoires déterminées par l'optimisation. Dans le tableau V.6, nous avons comparé les résultats expérimentaux avec ceux prédits par l'optimisation. Les capacités d'adsorptions maximales prédites par le modèle pour les ions Ni (II) et Cu (II) sont $7,48 \text{ mg g}^{-1}$ et $4,04 \text{ mg g}^{-1}$ respectivement. Cependant les capacités d'adsorptions maximales expérimentales pour les ions de Ni (II) et Cu (II) sont $7,28 \text{ mg g}^{-1}$ et $4,02 \text{ mg g}^{-1}$ respectivement. Ces résultats constituent une validation des modèles trouvés pour l'adsorption compétitive des ions de Ni (II) et Cu (II) sur le charbon actif préparé.

Tableau V.6 : Les paramètres optimaux et validation des deux modèles.

A (mg L^{-1})	B (mg L^{-1})	C (g L^{-1})	D (min)	E ($^\circ\text{C}$)	Capacité d'adsorption (mg/g)			
					Prédite		Expérimentale	
					Ni(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cu(II)
40	40	4	100	30	7,48	4,04	7,28	4,02

La somme des capacités d'adsorptions maximales expérimentales pour les ions de Ni(II) et Cu(II) égale à 11.30 mg/g est très proche de celle trouvé pour la capacité d'adsorption des ions de Ni(II) seul par le même adsorbant égale à $11,52 \text{ mg g}^{-1}$ dans des conditions opératoires proches (Khelifi *et al.*, 2018). Ceci indique que la capacité d'adsorption maximale est répartie sur les ions de Ni(II) et les ions de Cu(II) selon l'affinité et la sélectivité de chaque ion avec le charbon actif préparé.

Les résultats obtenus dans la présente étude révèlent que la capacité d'adsorption des ions Ni(II) est toujours supérieure à celle des ions Cu(II). Ce résultat peut être expliqué par l'affinité relativement plus forte des groupes fonctionnels sur la surface du charbon actif préparé pour les ions Ni(II) que les ions Cu(II). Une autre explication de la différence sur la capacité d'adsorption des ions de Ni(II) et de Cu(II) peut être proposée sur la base des propriétés physiques et chimiques des deux ions métalliques. Certaines de ces propriétés sont présentées dans le tableau V.7. D'après ce tableau, nous remarquons que la taille ionique, la masse molaire et la densité l'ion Ni(II) sont petites si on les compare avec celles de l'ion Cu(II). De plus, l'ion Ni(II) a un nombre de coordination et une électronégativité atomique plus élevés que ceux de l'ion Cu(II). Il semble que les propriétés des ions Ni(II) donne un avantage pour une sélectivité élevée pour l'adsorption sur le charbon actif préparé devant celle des ions Cu(II).

Tableau V.7 : Quelques propriétés physico-chimiques de l'ion Ni(II) et de Cu(II).
(Kandah *et al.*, 2002).

Propriétés	ion de nickel (II)	ion de cuivre (II)
Rayon ionique (Å)	0,69	0,72
Nombre de coordination	4 et 5	2 et 4
Configuration électronique	[Ar] 3d ⁸	[Ar] 3d ⁹
Electronégativité	1,91	1,90
Masse molaire (g mol ⁻¹)	58,69	63,55
Densité à 25 °C (g cm ⁻³)	8,90	8,96

V.7. Conclusion

Les résultats de l'étude d'adsorption compétitive des ions de Ni(II) et Cu(II) à partir de solutions aqueuses sur charbon actif préparé à partir de boues d'épuration par utilisation de la méthode de surface de réponse (RSM) ont montré que les modèles obtenus sont hautement significatifs, $R^2 = 0,986$ pour les ions de Ni(II) et $R^2 = 0,974$ pour les ions de Cu(II). Les résultats de l'analyse des variances (ANOVA) ont montré que le processus d'adsorption est principalement influencé par la concentration initiale en ions Ni(II), la concentration initiale en ions Cu(II) et la dose d'adsorbant, tandis que le temps de contact et la température ayant un faible effet.

Les résultats obtenus ont montré que l'affinité du charbon actif préparé pour les ions Ni(II) est supérieure à celle des ions Cu(II). Les conditions optimales des paramètres opératoires pour les capacités d'adsorption maximales des ions Ni(II) et Cu(II) sont : concentration initiale des ions Ni(II)=40 mg L⁻¹, concentration initiale en ions Cu(II)=40 mg L⁻¹, dose d'adsorbant=4 g L⁻¹, temps de contact=100 min et température = 30 °C. Dans les conditions optimales trouvées, les capacités d'adsorption maximales pour les ions Ni(II) et Cu(II) sont 7,28 mg g⁻¹ et de 4,02 mg g⁻¹ respectivement.

Références bibliographiques

- Djaghout I., Affoune A.M., Chelaghmia M.L., Bendjaballah M. (2015). Experimental Investigation of Nickel Electrodeposits Brightness in the Presence of Surfactants: Modeling, Optimization and Polarization Studies. *Portugaliae Electrochimica Acta* 33(4): 209-222.
- Fouladgar M., Beheshti M., Sabzyan H. (2015). Single and binary adsorption of nickel and copper from aqueous solutions by γ -alumina nanoparticles: Equilibrium and kinetic modeling. *Journal of Molecular Liquids* 211: 1060–1073.
- Ghaee A., Shariaty-Niassar M., Barzin J., Zarghan A. (2012). Adsorption of copper and nickel ions on macroporous chitosan membrane: Equilibrium study. *Applied Surface Science* 258: 7732–7743.
- Ho Y.S., McKay G. (1999). Competitive Sorption of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Peat. *Adsorption* 5: 409-417.
- Kandah M., Abu Al-Rub F., Al-Dabaibeh N. (2002). Competitive adsorption of copper-nickel and Copper-Cadmium binaries on Sheep manure waste. *Chemical Engineering & Technology* 25: 237-243.
- Khelifi O., Nacef M., Affoune A.M. (2018). Nickel (II) Adsorption from aqueous solutions by physico-chemically modified Sewage Sludge. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* Article online.
- Lin Q.H., Cheng H., Chen G.Y. (2012). Preparation and characterization of carbonaceous adsorbents from sewage sludge using a pilot-scale microwave heating equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93: 113-119.
- Munther K., Fahmi A., Al-Dabaibeh N. (2002). Competitive adsorption of copper-nickel and copper-cadmium binaries on sheep manure waste. *Eng. Life Sci.* 2: 237-243.
- Soco E., Kalemkiewicz J. 2013. Adsorption of nickel(II) and copper(II) ions from aqueous solution by coal fly ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1: 581-588.

CONCLUSION GENERALE

La présente étude concerne l'utilisation des boues d'épuration après leur transformation en charbon actif pour l'adsorption des ions de nickel et de cuivre.

Les résultats de la caractérisation du charbon actif préparé ont montré qu'il possède des caractéristiques texturales favorables: $132,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de surface BET avec une structure de pores hétérogène. Il a été caractérisé comme étant mésoporeux. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) a révélé que les groupes fonctionnels chimiques tels que les groupes hydroxyle, carbonyle et carboxyle ont été identifiés en tant que sites d'adsorption potentiels, responsables de la fixation des ions de Ni(II) sur charbon actif.

Les essais d'adsorption des ions de Ni(II) en système batch à partir des solutions aqueuses ont été effectués. Les paramètres expérimentaux optimisés pour l'adsorption des ions de Ni(II) étaient comme suit : pH (8), dose d'adsorbant (4 g L^{-1}), temps de contact (90 min), concentration initiale (50 mg L^{-1}) et température ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Les données isothermes à l'équilibre étaient en bon accord avec le modèle de Freundlich. La capacité d'adsorption maximale, Q_{max} , de nickel(II) était de $11,52 \text{ mg g}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats de l'étude cinétique ont révélé que le modèle cinétique de pseudo-second ordre décrit mieux les données d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques ΔG^0 (de $-2,7113$ à $-13,011 \text{ kJ mol}^{-1}$), ΔH^0 ($96,389 \text{ kJ mol}^{-1}$) et ΔS^0 ($0,3334 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) ont montré que le processus d'adsorption est favorable, spontané, endothermique et de nature physico-chimique. L'étude de désorption avec l'acide chlorhydrique (HCl ; $0,1 \text{ M}$) a montré la possibilité de réutiliser le charbon actif et la récupération du nickel adsorbé.

L'adsorption compétitive des ions de Ni(II) et Cu(II) à partir des solutions aqueuses par le même charbon actif et l'optimisation du processus en utilisant la méthode de surface de réponse (MSR) a été conduite afin de définir les conditions optimales pour atteindre des capacités d'adsorption maximale dans le système binaire. Les résultats ont montré que les modèles obtenus étaient hautement significatifs, $R^2 = 0,986$ pour les ions Ni(II) et $R^2 = 0,974$ pour les ions Cu(II), assurant un ajustement suffisant des modèles avec les données expérimentales.

Les résultats de l'analyse de variances (ANOVA) ont montré que le processus d'adsorption était principalement influencé par la concentration initiale en ions de Ni(II), la concentration initiale en ions de Cu(II) et la dose de l'adsorbant, tandis que le temps de contact et la température diminuaient. Les résultats ont indiqué également que les effets principaux ont une grande contribution dans le modèle mieux que les effets d'interaction et quadratique. Les conditions optimales ont été déterminé par le modèle et sont données comme suit : 40 mg L⁻¹ pour les ions de Ni(II), 40 mg L⁻¹ pour les ions de Cu(II), 4 g L⁻¹ pour la dose d'adsorbant, 100 min pour le temps de contact et 30 °C pour la température. Dans des conditions optimales, la capacité d'adsorption maximale des ions de Ni(II) et Cu(II) était respectivement de 7,48 mg g⁻¹ et de 4,04 mg g⁻¹. Les résultats d'études compétitives ont montré que l'affinité du charbon actif préparé pour les ions de Ni(II) est supérieure à celle pour les ions de Cu(II).

Sur la base des résultats obtenus, nous pouvons conclure que le charbon actif préparé à partir des boues d'épuration par activation chimique avec l'hydroxyde de potassium (KOH) est un adsorbant potentiel et rentable pour l'élimination des ions de nickel (II) et de cuivre (II) à partir des solutions aqueuses.

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

❖ Publications internationales

1. Omar KHELIFI, Mouna NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE. **Nickel (II) Adsorption from aqueous solutions by physico-chemically modified Sewage Sludge**, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. Article in press (http://www.ijcce.ac.ir/article_29994.html)
2. Omar KHELIFI, Abed Mohamed AFFOUNE, Mouna NACEF, Mohamed Lyamine CHELAGHEMIA. **Response surface modeling and optimization of Ni(II) and Cu(II) ions competitive adsorption capacity by sewage sludge activated carbon**. Article en préparation.

❖ Communications internationales

1. Omar KHELIFI, Mouna NACEF, Seyedeh Parvin MOUSSAVI, Abed Mohamed AFFOUNE. **Removal behavior of Ni(II) and Cd(II) ions onto physico-chemically sewage sludge-derived material : Equilibrium study**. *International Symposium on Materials Chemistry (ISyMC' 18) 19-21 Mars 2018, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, Algeria*.
2. Omar KHELIFI, Ikram MEHREZ, Mouna NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE. **Adsorption capacity and removal efficiency of cadmium (II) ions from aqueous solutions onto activated carbon prepared from sewage sludge**. *Troisième Séminaire International sur l'Industrie Minérale et l'Environnement (SIMINE'17), 11-13 Octobre 2017, Université Badji Mokhtar-Annaba, Algeria*.
3. Omar KHELIFI, Ikram MEHREZ, Maamar YOUNSI, Mouna NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE. **Removal of inorganic water pollutants using adsorbent obtained from sewage sludge**. *Third International Conference on Energy and Sustainable Development (ICESD'2017), 7 & 8 February 2017, University of Ahmed Draia, Adrar, Algeria*.
4. Abed Mohamed AFFOUNE, Omar KHELIFI, Mouna NACEF. **Elimination des cations de nickel(II) à partir des solutions aqueuses par un charbon actif dérivé de boue d'épuration**. *5th Maghreb Conference on Desalination and Water Treatment (CMTDE 2015), 21-24 Décembre 2015, Hammamet, Tunisia*.
5. Omar KHELIFI, Mouna NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE. **Competitive Adsorption of Nickel and Copper from Aqueous Solution on Activated Carbon Prepared From Sewage Sludge: Study in Single and Binary Systems**. *International Conference on Chemical, Agricultural and Biological Sciences (CABS-2015), Sept. 4-5 2015, Istanbul, Turkey*.
6. Omar KHELIFI, Mouna NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE. **Adsorptive Removal of Chromium Ions from Aqueous Solutions onto Sewage Sludge Derived-Materials**. *International Conference on Chemical, Agricultural and Biological Sciences (CABS-2015), Sept. 4-5 2015, Istanbul, Turkey*.

7. Omar KHELIFI, Mouna NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE. **Kinetics and thermodynamics studies of adsorption of copper (II) onto activated carbon.** *Journées Internationales de Cinétique, Catalyse et Calorimétrie (JI3C), 2-4 mai 2015 Alger, Algérie.*
8. Omar KHELIFI, Mouna NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE. **Removal of some heavy metals from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sewage sludge.** *1st International Conference on Materials for Energy & Environmental Engineering ICM3E'14, November 23rd- 25th, 2014, Algiers, Algeria.*
9. Omar KHELIFI, Mouna NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE. **Removal of some heavy metals from wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from sewage sludge (the case of copper and nickel).** *1er colloque international (Hydrogéologie & Géothermie), 11 et 12 Novembre 2014, Université 8 mai 1945 Guelma – ALGERIE.*
10. Mouna NACEF, Omar KHELIFI, Abed Mohamed AFFOUNE. **Capacité d'adsorption et élimination du plomb (Pb²⁺) par différents charbons actifs préparés à partir de boue d'épuration.** *Congrès international sur les Energies Renouvelables et l'environnement 'CERE 2014', 19,20 et 21 Mars 2014 à Mahdia (Sfax-Tunisie).*

❖ Communications nationales

1. Omar KHELIFI, Ikram MEHREZ, Bachir BENSEGHIR, Mouna NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE. **Etude d'élimination des métaux lourds par adsorption sur un charbon actif préparé par modification physico-chimique de boue d'épuration.** *Séminaire National sur la chimie des Matériaux (SNCM 2017), 24-25 Avril 2017, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, Algeria.*
2. Omar KHELIFI, Ikram MEHREZ, Mouna NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE. **Valorisation énergétique des boues d'épuration : Quel avenir économique et environnemental ?.** *Journée d'Etude sur la Biomasse et le Développement Durable, 17 avril 2016, Unité de Recherche en Energies Renouvelables en Milieu Saharien (URER-MS), Adrar – Algérie.*
3. Omar KHELIFI, Mouna NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE. **Adsorption du nickel (Ni²⁺) sur charbon actif préparé à partir de boue d'épuration : Etude cinétique et thermodynamique.** *Premier séminaire National sur la Biodiversité, l'Environnement et la Sécurité alimentaire (Biosec2015), 20-21 Octobre 2015, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, Algérie.*
4. Omar KHELIFI, Mouna NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE. **Etude cinétique et thermodynamique d'adsorption du nickel (Ni²⁺) sur un charbon actif en poudre.** *Journée Nationale Simulation et Nanomatériaux (JNSN), 17 décembre 2014, Université 8 mai 1945 Guelma, Algeria.*