

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat
Département de Génie des Procédés

Année 2018

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT en SCIENCES

Elimination des métaux lourds par des déchets solides de faible cout en mode statique et dynamique. Application de différents plans d'expériences

Option :

Génie de l'Environnement

Par

Lamya BOUZIANE

DIRECTEUR DE THESE : **Fadhel ISMAIL** Professeur Université de Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT : Sabir HAZOURLI Professeur Université de Annaba

EXAMINATEURS : Mme Nacéra ZABAT MCA Université de Annaba
Mme Saliha BOURANENE MCA Université de Souk Ahras
Mohamed Lamine SEKIRIFA MCA Université de Ouargla
Nabil BOUGDAH MCA Université de Skikda

Remerciements

A ce moment et à tout moment, je remercie Dieu le Tout Puissant, qui m'a offert sa puissance pour réaliser ce modeste travail.

Je tiens à remercier infiniment le professeur Fadhel Ismail pour sans regard attentif sur ce travail, pour sa disponibilité, ses encouragements, son aide et qui m'a suivi tout au long de cette décennie !!

Mes vifs remerciements à Mr le Professeur Sabir Hazourli pour avoir bien voulu nous faire l'honneur de présider le jury.

J'adresse aussi tous mes remerciements à Dr Nacéra Zabat MCA de l'université de Annaba, Dr Saliha Bouranene MCA de l'Université de Souk-Ahras, Dr Med Amine Sekrifa MCA de l'Université de Ouargla et Dr Nabil Bouguedah MCA de l'Université de Skikda, qui ont bien accepté de faire partie du jury et d'examiner ce manuscrit.

Je témoigne ma gratitude et mes remerciements au Dr Benoît CAGNON, Maitre de Conférences au sein du laboratoire Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures ICMN-CRNS d'Orléans pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire durant la période de mon stage et de m'avoir permis de préparer une partie de ma thèse dans les meilleures conditions scientifiques et morales.

Je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai travaillé directement et indirectement lors de mon stage au niveau de CRNS -Orléans, sous la direction de Dr Benoît CAGNON.

Je tiens aussi à remercier l'université de Kasdi Merbah -Ouargla à travers son ex, recteur M. Ahmed BOUTERFAIA pour son soutien financier de mon stage.

Je n'oublie pas de remercier mes collègues de département de Génie Civil et Hydraulique-université Kasdi Merbah- Ouargla, notre doyen M. abdelouahed KRIKER et de la faculté d'Hydrocarbures M. Messaoud HACINI et le doyen M. Abdelmajdid DOBBI pour leurs aides et leurs encouragements.

Mes amis et mes collègues de l'université de Badji Mokhtar Annaba, qui avaient partagé avec moi cette période d'études avec ses moments bons et parfois un peu difficiles, pour leurs collaborations, leurs conseils et leurs encouragements, je leur dis Merci.

Enfin, j'exprime ma profonde reconnaissance à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. A mes parents, à mes frères et sœurs pour leurs sacrifices et leur poussée pour ma réussite, je dis un grand Merci.

A mon mari pour sa patience, compréhension, encouragement, ses sacrifices et sa bonne humeur, je lui dis aussi Merci.

A toute personne qui m'a aidée de près ou de loin pour finaliser ce travail, je lui dis Merci.

A Mes Chers Parents

A Mes Frères et Sœurs,

A Safouane, Elienne et Assinate

A Mon Mari

A Ma Petite Fille

Sajida

A Mon Bébé

Jaoued

Liste des Tableaux

- Tableau I.1 :** Normes algériennes pour la qualité de l'eau potable et les rejets industriels. 8
- Tableau II.1 :** Niveaux et unités des onze facteurs étudiés. 47
- Tableau II.2:** Matrice de Plackett Burman (11 facteurs /12 expériences doublées) et les rendements d'élimination des métaux. 48
- Tableau II.3:** Effets et coefficients de rendement (Zn). 53
- Tableau II.4:** Effets et coefficients de rendement (Cd). 54
- Tableau II.5:** Propriétés sélectives des ions de Cd et de Zn. 58
- Tableau III.1 :** Niveaux et unités des 11 facteurs étudiés 63
- Tableau III.2:** Matrice du plan factoriel fractionnel 2^{5-1} (5 facteurs /16 expériences) et les rendements d'élimination des métaux 64
- Tableau III.3:** Effets et coefficients de rendement (Y%) 69
- Tableau III.4 :** Spectre de FTIR de l'écorce et noyaux de jujubier bruts.72
- Tableau III.5 :** Exemples sur les constituants majeurs caractéristiques de l'écorce et des noyaux de jujube 73
- Tableau IV.1 :** Plan d'expérimentation d'après la matrice d'expériences du plan PFF $2^{(4-1)}$. 83
- Tableau IV.2 :** Plan d'expérimentation d'après la matrice d'expériences du plan PFC $2^{(3)}$.84
- Tableau IV.3:** S_{BET} des charbons actifs préparés. 84
- Tableau IV.4:** Effets et coefficients de S_{BET} 87
- Tableau IV.5:** Effets et coefficients (réponse S_{BET}). 90
- Tableau IV.6:** Comparaison des effets des paramètres avec des travaux antérieurs 91
- Tableau IV.7:** Surfaces spécifiques des carbonisats 94
- Tableau IV.8 :** Propriétés structurales des charbons actifs et carbonisat importants 96
- Tableau IV.9:** BO% des charbons actifs préparés.98
- Tableau IV.10:** Effets et coefficients (réponse BO%) 101
- Tableau IV.11 :** Effets des paramètres opératoires sur le rendement BO % des charbons actifs 102
- Tableau IV.12:** BO% des carbonisats 104
- Tableau IV.13:** Rdt_{Zn} et Rdt_{Cd}.107
- Tableau IV.14:** Structures d'Alias 110
- Tableau IV.15:** Effets et coefficients (réponse BO%) 111
- Tableau IV.16 :** Effets des paramètres opératoires sur les rendements Rdt_{Zn} et Rdt_{Cd} des charbons actifs préparés 113
- Tableau IV.17:** Résultats des pH_{PZC} .114

Liste des Figures

- Figure I.1 :** Organisation structurale d'une microfibrille de bois. 13
- Figure I.2 :** Composition de précurseurs lignocellulosiques. 14
- Figure I.3 :** Structure de pores d'un charbon actif. 16
- Figure I.4:** Traitement des eaux par adsorption sur un lit fixe de charbon actif en mode continu (a) et en mode batch (b). 18
- Figure II.1 :** Echantillons de la sciure de bois utilisée 44
- Figure II.2 :** Schéma expérimental de la biosorption en mode statique 45
- Figure II.3 :** Courbe d'étalonnage pour Zn 46
- Figure II.4 :** Courbe d'étalonnage pour Cd 46
- Figure II.5:** Diagramme de Pareto des effets standardisés (réponse Y% (Zn)) 50
- Figure II.6:** Diagramme de Pareto des effets standardisés (réponse Y_{Cd}%) 51
- Figure II.7:** Diagramme des effets principaux (réponse Y_{Zn}%) 52
- Figure II.8:** Diagramme des effets principaux (réponse Y_{Cd}%) 52
- Figure II.9:** Effets principaux sur l'élimination du Cd et du Zn simultanément. 56
- Figure III.1:** Jujubier, jujube et écorce du jujubier 62
- Figure III.2 :** Etapes de récupération de la coque de noyaux de jujube. 62
- Figure III.3:** Diagramme de Pareto des effets standardisés (réponse Y %) 66
- Figure III.4 :** Diagramme des effets principaux (réponse Y %) 67
- Figure III.5:** Diagramme des interactions (réponse Y %) 68
- Figure III.6:** Effets des paramètres étudiés sur le rendement d'élimination des métaux 70
- Figure III.7 :** Spectre FTIR de l'écorce et noyaux de jujubier. 71
- Figure IV.1 :** Montage expérimental de la carbonisation 77
- Figure IV.2 :** Nacelle en acier 78
- Figure IV.3 :** Circulation du gaz inerte. 78
- Figure IV.4 :** Régulateur de débit du gaz inerte. 78
- Figure IV.5 :** Tube après carbonisation. 79
- Figure IV.6:** Réaction de l'écorce avec différents agents chimiques. 79
- Figure IV.7 :** Ecorce de jujubier activée par KOH après carbonisation. 80
- Figure IV.8 :** Diagramme de Pareto (réponse S_{BET} de PFF 2⁽⁴⁻¹⁾) 85
- Figure IV.9 :** Diagramme des effets principaux (réponse S_{BET} de PFF 2⁽⁴⁻¹⁾) 86
- Figure IV.10 :** Diagramme des interactions (réponse S_{BET} de PFF 2⁽⁴⁻¹⁾). 87
- Figure IV.11:** Diagramme des interactions (réponse S_{BET} de PFC 2³). 88
- Figure IV.12:** Diagramme des effets principaux (réponse S_{BET} de PFC 2³). 89
- Figure IV.13:** Diagramme des interactions (réponse S_{BET} de PFC 2³). 90
- Figure IV.14:** Diagramme des cubes (réponse S_{BET}). 91
- Figure IV.15 :** Isothermes d'adsorption-désorption pour les charbons actifs et le carbonisât importants. 95
- Figure IV.16 :** volume différentiel des pores pour les charbons actifs et le carbonisât importants. 97
- Figure IV.17:** Diagramme de Pareto (réponse BO% de PFC 2³). 99
- Figure IV.18 :** Diagramme des effets principaux (réponse BO% de PFF 2³). 99
- Figure IV.19:** Diagramme des interactions (réponse BO% de PFC 2³). 100
- Figure IV.20:** Diagramme des cubes (réponse BO%) 102
- Figure IV.21 :** Graphe de perte de masse. (a) : Ecorce de jujubier, (b) : Noyaux de jujube. 106
- Figure IV.22 :** Graphe dm/dT. (a) : écorce de jujubier, (b) : Noyaux de jujube. 106
- Figure IV.23 :** Rendements d'élimination des métaux en fonction de la surface spécifique. 107
- Figure IV.24:** Diagramme de Pareto pour $\alpha = 0,05$ (Réponses (a) : Rdt_{Zn}, (b) : Rdt_{Cd}) 108
- Figure IV.25:** Diagramme des interactions pour $\alpha = 0,05$ (Réponses (a) : Rdt_{Zn}, (b))

Liste d'abréviations

C : concentration en métal

A : absorbance

C₀ : concentration initiale en métal

C_f : concentration finale en métal.

Y (%) : rendement d'élimination des métaux

CA : charbon actif

IRTF : analyse de l'infrarouge à transmission de fourrier

PZC : point de charge zéro.

S_{BET} : surface spécifique de BET en (m²/g)

BO% : rendement Burn off en %

Rdt(%) : rendement d'élimination du métal

Q : quantité éliminée des métaux (mg/g)

PFC 2^k : plan factoriel complet à 2 niveaux avec k facteurs étudiés

PFF 2^{k-p} : plan factoriel fractionnel à 2 niveaux avec k facteurs étudiés. p ici représente la fraction choisi.

α : facteur de risque (généralement 5%).

P : paramètre statistique à comparer avec la valeur de α

Coef. Regression : coefficient de regression.

L'étoile * (ex, en pH*Température) : interaction entre facteurs (ex interaction entre pH et Température)

W₀ : volume spécifique des micropores (cm³/g)

L₀ : taille des pores(Å)

S_{in} : surface interne (m²/g)

S_{ext} : surface externe (m²/g)

S_{total} : surface totale (m²/g)

Sommaire

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE D'ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction 5

I.1 Généralité sur le zinc 5

I.2 Généralité sur le cadmium 6

I.3 Similitudes physiques et biologiques entre le zinc et le cadmium 7

I.4 Méthodes d'élimination des métaux lourds de l'eau 8

I.5 Absorption, Adsorption et (bio) sorption 10

I.6 Matériaux utilisés dans l'adsorption 11

I.7 Biomasse carbonée lignocellulosiques utilisée dans la fabrication de charbons actifs 12

I.8 Préparation des charbons actifs 14

I.8.1 Pyrolyse

I.8.2 Activation 15

I.9 Porosité 16

I.10 Chimie de surface 17

I.11 Adsorption en mode statique et dynamique 18

I.12 Régénération des charbons actifs épuisés 18

I.12.1 Régénération à la vapeur 18

I.12.2 Régénération thermique 18

I.12.3 Régénération chimique 19

I.12.4 Régénération biologique 19

I.12.5 Régénération sonique 20

I.13 Modélisation de l'adsorption (étude d'équilibre) 20

I.13.1 Isotherme de Langmuir 21

I.13.2 Isotherme de Freundlich 21

I.13.3 Isotherme d'adsorption de Brunauer-Emmett-Teller (BET) 22

I.14 Paramètres influençant l'adsorption 22

I.15 Méthodologie des plans d'expériences 23

I.15.1 Plans factoriels complets à 2 niveaux 25

I.15.2 Plans fractionnaires à deux niveaux 25

I.15.3 Plans de Plackett Burman 26

I.15.4 Tables de Taguchi 26

I.15.5 Plans de surface de réponses 26

I.15.6 Plans de mélange 27

I.16 Travaux antérieurs 27

I.16.1 Elimination du cadmium et du zinc par adsorption 27

I.16.2 Préparation de charbons actifs par voies physiques, chimiques et physicochimiques 32

Références 36

Chapitre II : ELIMINATION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR BIOSORPTION SUR LA SCIURE DE BOIS

Introduction 43

II.1 Méthodologie expérimentale 43

II.2 Matériel, solutions et méthodes 44

II.2.1 Préparation de la sciure 44

II.2.2 Solutions 44

II.2.3 Biosorption en batch 45

II.2.4 Planification des expériences 46

II.3 Interprétation des résultats 49

II.3.1 Elimination des métaux lourds par la sciure de bois 49

II.3.2 Effet des paramètres opératoires sur la biosorption des métaux lourds par la sciure de bois 49

II.3.3 Modélisation 55

II.3.4 Conditions optimales d'élimination du cadmium et du zinc 55

II.3.5 Mécanisme de l'élimination 56

Conclusion 58

Références 59

Chapitre III : ELIMINATION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR BIOSORPTION SUR L'ECORCE ET NOYAUX DE JUJUBE

Introduction 61

III.1 Méthodologie expérimentale 61

III.2 Produits, matériel et méthodes 62

III.2.1 Ecorce et noyaux de jujubier 62

III.2.2 Protocole expérimental 63

III.2.3 Planification des expériences 63

III.3 Interprétation des résultats 65

III.3.1 Elimination des métaux lourds par l'écorce et les noyaux de jujube 65

III.3.2 Effet des paramètres opératoires sur la biosorption des métaux lourds sur l'écorce et les noyaux de jujube 65

III.3.3 Modélisation 69

III.3.4 Conditions optimales de l'élimination de cadmium et de zinc 69

III.3.5 Mécanisme d'élimination 70

Conclusion 74

Références 75

Chapitre IV : PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS A BASE DE L'ECORCE ET DES NOYAUX DE JUJUBE

Introduction 76

IV.1 Méthodes de préparation de charbons actifs 76

IV.2 Environnement de l'activation physique 77

IV.3 Agents d'activation chimique 79

IV.4 Planification des expériences de préparation des charbons actifs 80

IV.4.1 Plan factoriel fractionnaire 2(4-1) 81

IV.4.2 Plan factoriel complet 2(3) 81

IV.5 Réponses 81

IV.5.1 Surface spécifique S BET 82

IV.5.2 Rendement BO% 82

IV.5.3 Rdt% Cd et Rdt%Zn 82

IV.5.4 pH pzc 83

IV.6 Résultats et discussion 84

IV.6.1 Surface spécifique SBET 84

- a. Effets des paramètres opératoires sur la surface spécifique (PFF 24-1) 85
- b. Effets des paramètres opératoires sur la surface spécifique (PFC 23) 88
- c. Conditions opératoires optimales 91
- d. Surface spécifique du carbonisât 93
- e. Porosité des charbons actifs importants et du carbonisât 94

IV.6.2 Rendement BO% 97

- a. Effets des paramètres opératoires sur BO% (PFF 24-1) 98
- b. Effets des paramètres opératoires sur BO% (PFC 23) 98
- c. Modélisation de BO% 101
- d. Conditions opératoires optimales 101
- e. BO% du carbonisat 104
- f. Caractéristiques lié au BO% 105

IV.6.3 Rendements Rdt Zn et Rdt Cd

- a. Effet des paramètres opératoires sur les rendements Rdt Zn et Rdt Cd 108
- b. Modélisation 110
- c. Conditions optimales 112
- d. Rdt Zn , Rdt Cd et S BET 114
- e. Point de charge zéro (PZC) 114

IV.6.4 Mécanisme mis en jeu 115

Conclusion 116

Références 117

CONCLUSION GENERALE 119

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La contamination de l'eau par les métaux lourds due à des rejets industriels, est à l'origine des effets toxicologiques graves sur l'environnement [1,2]. Ces métaux sont des déchets de nombreux processus industriels et qui les utilisent comme produits chimiques de base ou en tant que catalyseurs, tels que l'exploitation minière, la galvanoplastie, etc. [3,4].

Les maladies humaines et les accidents résultant de la pollution de l'eau, ont attiré l'attention mondiale après les «Maladie de Minamata» et «Maladie itai-itai», qui ont eu lieu au Japon respectivement dans les années 1940 et 1950. La maladie de Minamata a été causée par la consommation de poissons et de crustacés chargés de méthylmercure hautement toxique, alors que la maladie Itai-itai est une épidémie d'intoxication au cadmium humain, liée à l'eau contaminée par les déchets de mines utilisées pour irriguer les champs de riz [5,6].

En effet, la réduction des niveaux des métaux dans l'eau potable, l'eau d'irrigation et les eaux usées reste le seul moyen pour éviter de telles maladies. A ce moment, les méthodes les plus utilisées pour l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées sont la coagulation et la précipitation, l'échange d'ions, l'adsorption sur charbon actif et la biosorption.

La sciure de bois est un produit résultant de l'industrie du bois. Il est un biomatériau industriel et un déchet d'artisanat renouvelable et convertible abondant et bon marché. Il apparaît d'une grande efficacité pour l'élimination des métaux toxiques de l'eau [7-10].

D'autres résidus et déchets de bois (noyaux, écorces, etc.) provenant de nombreuses espèces d'arbres (chêne, pin, cèdre, acacia, sapin, pins, palmiers etc.) ont été aussi largement examinés. Le jujubier, cet arbre oublié et dans la plupart des cas inconnu, est beaucoup moins exploité d'après la littérature dans ce domaine.

Le golfe de la ville côtière Annaba (le nom que les arabes lui donnent du mot « annab », qui signifie jujube, par allusion au grand nombre de jujubiers que son territoire produit) est une baie large ouverte sur la mer Méditerranée au nord, elle est située dans la partie extrême de la côte algérienne, à 600 km d'Alger et à 100 km de la frontière tunisienne, allant du cap Rosa à l'Est, au Cap de Garde à l'Ouest, avec une distance de 40 km entre les deux. La rivière Seybouse dans le Sud-Est, la deuxième la plus longue en Algérie et la rivière Mafrag sont dans le drain Est dans le golfe. Les deux rivières reçoivent les rejets d'eaux agricoles et des

eaux usées non traitées qui contribuent à la contamination des sédiments par les métaux lourds [11].

En outre, les rejets des industries qui se déposent dans la partie inférieure de la rivière Meboudja, collecteur intermédiaire entre le lac Fetzara et l'oued Sybouse, sont des points de source importante de métaux lourds mesurés dans les sédiments superficiels du Golfe d'Annaba. L'industrie dans la plaine Seybouse - Meboudja est représentée par la plus grande production d'acier intégré du site de la région du Maghreb (Arcelor Mittal à El Hadjar), et trois autres grands complexes industriels: Chaiba (site de production mécanique, les cimenteries, l'usine de verre, les usines de papier), Pont Bouchet (matières plastiques et de la fabrication biomédicale, sites de recyclage des batteries et réparation mécanique) et Allélick (produits laitiers et usine de fabrication des équipements métalliques (Ferroviaal)) [11].

Bourhane-Eddine Belabed *et al.* (2013) [11] ont réalisé une enquête saisonnière durant l'année (2006–2007) de neuf métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb et Zn) accumulés dans les sédiments et dans les parties molles du corps de la moule *Perna* à quatre stations dans le golfe d'Annaba. Cette enquête montre que les niveaux de métaux lourds (Cd, Cu, Hg, et Pb) dans les moules étaient inférieurs aux concentrations maximales admissibles pour la consommation humaine. Se référant aux valeurs des guides internationaux, *P. Perna* moules de la côte de Annaba peuvent être considérés comme non contaminées, mais les niveaux de concentration détectés dans leurs échantillons indiquent une contamination importante par des métaux lourds par rapport à ceux enregistrés ailleurs dans la mer Méditerranée.

Une autre étude effectuée par Ferroum Asma (2015) [12] durant la période allant de janvier 2013 à juin 2015 a évalué le degré de la pollution de l'eau à l'entrée et à la sortie du Lac Fetzara. En effet, les résultats ont montré une pollution très importante surtout en métaux lourds (As, Sb, Pb, Co, Fe, Sr et Cd).

Dans le but de valoriser des déchets et résidus de bois locaux et protéger prochainement les ressources en eaux dans la région d'Annaba, notre travail avec cette double finalité, consiste à étudier au niveau de laboratoire l'efficacité de deux types de sciure de bois obtenue de l'industrie locale, dans l'élimination du cadmium et du zinc d'une solution aqueuse et la comparer avec celle de l'écorce et des noyaux de jujube cultivés dans la région d'Annaba.

Après la présentation de quelques rappels bibliographiques sur la toxicité des métaux lourds étudiés, la biosorption, la méthodologie des plans d'expériences et des travaux scientifiques étudiant l'élimination des métaux lourds par la technique de l'adsorption, la méthodologie des plans d'expériences a été développée dans différentes étapes de la partie expérimentale de ce

travail afin d'atteindre les objectifs tracés dans chaque étape avec le minimum possible d'expériences.

La partie expérimentale est divisée en trois chapitres. Dans un premier temps, l'étude de l'efficacité de la sciure de bois dans l'élimination simultanée du cadmium et du zinc, est déterminée en appliquant le plan de Plackett Burman à travers lequel des effets des conditions opératoires et leur optimisation sont étudiés afin d'augmenter l'efficacité de la sciure dans l'élimination des métaux. Le mécanisme d'élimination est aussi discuté.

Dans un second temps, l'élimination des métaux par l'écorce et les noyaux de jujube est séparément développée. Le plan factoriel fractionnel est choisi principalement pour vérifier l'affinité relative entre les adsorbants et chacun des adsorbats en étudiant l'interaction adsorbat-adsorbant sur le rendement d'élimination des métaux et pour atteindre aussi les mêmes objectifs cités ci-dessus.

Enfin, la préparation de charbons actifs à base de l'écorce et les noyaux de jujube a été étudiée en troisième temps. L'objectif global est l'augmentation de la capacité d'adsorption des métaux par l'écorce et les noyaux de jujubier en recherchant la méthode d'activation la plus efficace et avec des conditions opératoires optimales. Pour cela, deux plans d'expériences sont appliqués, le plan factoriel fractionnel et le plan factoriel complet. La caractérisation des charbons actifs obtenus est aussi déterminée.

Références

- [1] U. Forstner, G.T.W. Wittmann, Metal Pollution in the Aquatic Environment, second revised edition, Springer- Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, 1983.
- [2] H.B. Bradl, Chapter 1 sources and origins of heavy metals, Interface Science Technology, volume 6, 2005, pages 1–27.
- [3] S. Espiari, F. Rashchi, S.K. Sadrnezhaad, Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content, Hydrometallurgy, volume 82, issues 1–2, 2006, pages 54–62.
- [4] A.H. Sulaymon, A.O. Sharif, T.K. Al-Shalchi, Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on stainless steel tubes bundle electrode, Desalination and Water Treatment, volume 29, Issue 1-3, 2011, pages 218–226.
- [5] M.H Yu, H. Tsunoda, M. Tsunoda, Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants, Third Edition, CRC Press, Pages 19- 20, 2016.
- [6] M.C. Newman, Fundamentals of Ecotoxicology: The Science of Pollution, Fourth Edition, CRC Press, 2014, Page 524.

- [7] S.Q. Memon, N. Memon, S.W. Shah, M.Y. Khuhawar, M.I. Bhangar, Sawdust—a green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions, *Journal of Hazardous Material*, volume 139, Issue 1, 2007, Pages 116–121.
- [8] Y. Bulut, Z. Tez, Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, *Journal of Environmental Sciences*, volume 19, issue 2, 2007, pages 160–166.
- [9] L. Semerjian, Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus halepensis* sawdust, *Journal of Hazardous Material*, volume 173, Issue 1-3, 2010, Pages 236–242.
- [10] M.S. Mansour, M.E. Ossman, H.A. Farag, Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust, *Desalination*, volume 272, 2011, pages 301–305.
- [11] B. Belabed, X. Laffray A. Dhib, M. Fertouna-Belakhal, S. Turki, L. Aleya. Factors contributing to heavy metal accumulation in sediments and in the intertidal mussel *Perna perna* in the Gulf of Annaba (Algeria). *Marine Pollution Bulletin*, volume 74, 2013, pages 477–489.
- [12] A. Ferroum, *Caractérisation des eaux superficielles de la plaine d’el Hadjar*. Mémoire de magister. Université Badji Mokhtar-Annaba. Année 2015.

PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Les métaux pénètrent dans les écosystèmes avec les précipitations, les cours d'eau, les effluents et les rejets accidentels largués comme sous-produits des industries des mines ou s'échappant des bateaux. Les boues de dragage contiennent des quantités importantes de métaux et d'autres polluants. Les plus dangereux pour l'homme et les écosystèmes sont le mercure, le cadmium et le plomb, et quelques autres comme le cuivre, le zinc, l'argent et le chrome [1].

Le zinc comme métal lourd, établit un rôle biologique très important pour les organismes vivants alors qu'aucune activité biologique n'a pu être presque attribuée au cadmium, même à faible concentration. A des concentrations élevées par contre, les deux métaux développent une forte toxicité [2].

A cet effet, les eaux usées contaminées par les métaux lourds doivent être impérativement traitées avant d'être rejetées dans l'environnement.

I.1 Généralité sur le zinc [3]

Le zinc (Zn) est omniprésent, il est essentiel dans la vie mais il est toxique en excès. Lorsque les régimes alimentaires fournissent des quantités suffisantes de Zn biodisponible et les apports en d'autres nutriments sont également adéquats, l'homéostasie est maintenue. Lorsque la consommation de Zn biodisponible est insuffisante, le risque de carence apparaît. Les populations à risque de carence en zinc sont celles qui adoptent des régimes alimentaires à base de produits végétaux qui sont faibles en Zn comme les racines, les tubercules et le riz très blanchi.

Bien que le Zn dans la chair animale soit hautement biodisponible, les ligands Zn indigestes et les phytates contenus en grande quantité dans les régimes alimentaires à base de céréales et de légumineuses, suppriment sa disponibilité. Les conséquences physiologiques de la carence en Zn impliquent des effets néfastes dans tous les systèmes biologiques.

La toxicité du zinc est plus fréquente après une consommation excessive habituelle de zinc contenu dans des compléments alimentaires.

Des maladies gastro-intestinales aiguës peuvent se produire après la consommation d'aliments ou de boissons contaminés par le zinc. Cette toxicité associée à l'industrie alimentaire, comprend la fièvre grippale des fondeurs suite à l'inhalation des fumées de l'oxyde de zinc. L'exposition aux fumées de chlorure de zinc qui peuvent se produire dans l'industrie et dans l'utilisation de bombes fumigènes pour le contrôle des foules, est très toxique.

I.2 Généralité sur le cadmium [4]

Le cadmium (Cd) se trouve naturellement avec du zinc et du plomb dans les minerais sulfurés. Des concentrations élevées dans l'air, l'eau et le sol, peuvent se produire à proximité des sources d'émissions industrielles, en particulier celles des industries minières et du raffinage de métaux non ferreux.

Le cadmium métallique est utilisé comme un revêtement de protection des métaux ferreux contre la corrosion. Les composés de cadmium sont utilisés dans les batteries et comme pigments. Ils sont de plus en plus utilisés dans les panneaux solaires.

L'absorption des composés de cadmium à travers la peau est négligeable. Entre 10% et 50% du cadmium inhalé est absorbé. Le corps humain absorbe 5-10% des composés de cadmium ingérés. Une faible consommation de calcium, de zinc ou de fer augmente le degré d'absorption du cadmium.

Le cadmium (Cd) est transporté dans le plasma lorsqu'il est lié à la métallothionéine (MT) ; une protéine de faible poids moléculaire et / ou de certaines protéines de poids moléculaire élevé. L'accumulation de cadmium se produit dans de nombreux tissus, avec notamment une longue demi-vie (10-30 ans) dans les muscles, les os, les reins et le foie. Le cadmium lié à la métallothionéine dans le plasma, est filtré à travers les glomérules rénaux et réabsorbé dans les tubules où l'ion métallique est libéré. Lorsqu'il n'est pas totalement lié, ses effets toxiques sont plus confirmés.

L'inhalation aiguë de Cd dans l'air, par exemple des fumées de brasage ou le soudage, peut conduire à une grave pneumonie chimique. L'exposition à long terme à des niveaux bas d'air peut conduire à une maladie pulmonaire obstructive chronique jusqu'au cancer du poumon. L'exposition excessive à long terme de la nourriture mène à la dysfonction tubulaire rénale et à la perturbation du métabolisme du calcium, l'ostéoporose et l'ostéomalacie, principalement chez les femmes ménopausées. Une maladie présentant ces caractéristiques appelée la maladie Itai-Itai, est survenue dans les années 1950 dans une zone du Japon polluée au Cd. 124 cas ont été diagnostiqués jusqu'en 1970, et 196 cas au total ont été diagnostiqués jusqu'en 2011. Le cadmium est classé comme cancérigène (cancer des poumons) pour l'homme par le Centre international de Recherche sur le Cancer (CIRC).

I.3 Similitudes physiques et biologiques entre le zinc et le cadmium

Hill et Matrone (1970) ont d'abord suggéré que biologiquement des importantes interactions peuvent se produire entre les bioéléments et les métaux toxiques avec des propriétés physiques et chimiques similaires. Il y a beaucoup de similitudes entre le Cd et le Zn ; en effet, le Cd est communément présent dans les minerais du Zn et qui sont les principales sources commerciales de Cd [5].

Les deux métaux sont classés souvent avec le mercure (Hg), dans le groupe II B d'éléments post-transition du tableau périodique. Les ions Cd^{2+} sont de taille intermédiaire entre Zn^{2+} et Hg^{2+} . Les ions de Cd^{2+} et Zn^{2+} ont une configuration électronique semblable sur leurs enveloppes externes. Les deux métaux ont rempli des couches électroniques internes (orbitales d) avec l'enveloppe extérieure ayant deux électrons dans l'orbitale s. Les 10 orbitales 3d disponibles sont remplis dans le cas de Zn^{2+} , alors que le Cd^{2+} remplit les états électroniques 4d. Ces deux éléments ont une valence II dans leur forme stable. Les composés de Cd ont également été isolés, mais ils sont de courte vie et instables. Le Zn, contrairement au Cd, est relativement stable à l'état bivalent et ne subit pas de changements redox [5].

Le Cd est généralement classé comme un métal mou qui est plus susceptible de former des liaisons covalentes avec des ligands donneurs d'électrons, tandis que le Zn est classé comme intermédiaire dans la mollesse [5].

Dans les systèmes biologiques le Cd et le Zn sont liés à des macromolécules, principalement au moyen de soufre (S), de l'oxygène (O) ou de l'azote (N) et d'interagir facilement avec ces éléments qui sont des donneurs d'électrons. Ils se lient de préférence aux mêmes protéines - albumines dans le sang et la métallothionéine (MT) et à d'autres protéines dans les tissus, bien que les deux métaux présentent une forte affinité pour les structures biologiques (protéines, enzymes) contenant les groupes -SH (sulfhydryle), ainsi que de N-donneurs [5].

De plus, le Cd peut déplacer le Zn dans un certain nombre de processus biologiques. De cette manière, l'un des métaux peut influencer l'absorption et de l'action de l'autre, en fonction de leur niveau. Le rôle protecteur de l'apport alimentaire élevé en Zn au cours d'une intoxication au Cd due à la grande accumulation et la toxicité de ce métal lourd dans des conditions de carence en Zn, montrent que par le contrôle de la consommation du Zn il est possible de moduler le métabolisme et l'action de Cd dans le corps [5].

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a recommandé la limite maximale admissible dans l'eau potable de 0,003mg/L pour le Cd(II) [6] et 3 mg/L pour le zinc [7].

Chapitre I: Etude bibliographique

Tableau I.1 : Normes algériennes pour la qualité de l'eau potable [8] et les rejets industriels [9]

Composé toxique	Eau potable	Rejets industriels
Mercure	6 µg/L	0,01 mg/L
Argent	100 µg/L	-
Plomb	10 µg/L	0,50 mg/L
Nickel	70 µg/L	0,50 mg/L
Cuivre	2 mg/L	0,50 mg/L
Zinc	5 mg/L	3,00 mg/L
Chrome total	50 µg/L	0,50 mg/L
Arsenic	10 µg/L	-
Cadmium	3 µg/L	0,20 mg/L
Etain	-	2,00 mg/L

Le tableau I.1 présente les normes algériennes pour la qualité de l'eau potable et les rejets industriels en métaux lourds. Ces derniers ne sont pas biodégradables et par conséquent, doivent être enlevés des eaux usées.

I.4 Méthodes d'élimination des métaux lourds de l'eau

L'élimination des métaux toxiques présents dans l'eau peut être assurée soit par des traitements d'oxydoréduction, des précipitations chimiques, des échanges d'ions, des techniques membranaires soit par adsorption [10].

Les réactions d'oxydoréduction sont mises en œuvre pour modifier l'état de certains métaux afin de les rendre insolubles et de les éliminer par précipitation ou de les transformer en composés encore solubles, mais non toxiques [10].

Le traitement de réduction le plus utilisé est celui appliqué à l'épuration des eaux résiduaires chromatées (chromates, bichromates) [11-12].

Chapitre I: Etude bibliographique

La précipitation consiste à ajouter à l'eau, un réactif soluble qui par permutation ou combinaison avec des ions indésirables préexistants, forme un composé insoluble ou très peu soluble qui précipite jusqu'à sa limite de solubilité.

L'aboutissement de ces réactions de précipitation combinées souvent avec une neutralisation des rejets, est toujours une séparation solide-liquide [10]. Une zone optimale du pH réactionnel peut évoluer de 7 à 10,5 suivant les valeurs minimales recherchées pour l'élimination des métaux les plus nuisibles [13-14].

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution, cations ou anions, sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide, l'échangeur d'ions, pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émise par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés [15].

Certains rejets sont traités sur résines pour retenir le chrome VI, le cadmium, le plomb et le nickel [16], le nickel, le cobalt, le manganèse et le magnésium [17], le chrome III [18] etc.

Dans la séparation membranaire, on assiste à un transfert de solvant ou de soluté à travers une membrane semi-perméable ou microporeuse lorsqu'une différence de potentiel chimique existe entre les deux faces de la membrane.

La différence de potentiel chimique, entre les deux milieux qui baignent chaque face de la membrane, est créée et entretenue par une force motrice qui selon le cas, peut être une différence de pression (exemple : osmose inverse, ultrafiltration ou microfiltration), de concentration (exemple : dialyse), de potentiel électrique (exemple : électrodialyse) etc. [10].

La récupération des métaux nobles dans certains rejets de galvanoplastie et de traitement de surface est devenue à présent une application traditionnelle [19-20].

Et dernièrement, le phénomène de base de l'adsorption mis en jeu est un transfert de masse à partir de la phase liquide ou gazeuse vers la surface du matériau adsorbant. La technique est simple et économique pour traiter ce genre de problème, surtout si un déchet solide est utilisé comme un adsorbant [10].

Différents types de polluants organiques et inorganiques des solutions aqueuses sont éliminés par adsorption. On peut citer : le fluor F [21], les colorants [22], les composés phénoliques [23], les composés pharmaceutiques [24], les métaux lourds [25] etc.

Plusieurs études (218) publiées sont revues dans la référence [26] afin de donner un aperçu des processus efficaces et économiques pour l'élimination des ions du cadmium présents dans des solutions aqueuses. D'après la même référence, il est évident que l'adsorption a été utilisée par la plupart des chercheurs au cours des dernières décennies et s'est révélée être un processus économique et très efficace.

I.5 Absorption, Adsorption et (bio) sorption

Ces termes sont souvent confus. L'absorption est l'incorporation d'une substance dans un état dans un autre d'un état différent (par ex. les liquides étant absorbés par un solide ou les gaz étant absorbés par l'eau). L'adsorption est l'adhérence physique ou la liaison des ions et des molécules sur la surface d'une autre molécule. La sorption est un terme utilisé à la fois pour l'absorption et l'adsorption. Le préfixe «bio» dans le terme biosorption indique l'implication d'une entité biologique, c'est-à-dire un organisme vivant, un composant ou un dérivé d'un organisme vivant, végétal ou animal. La plupart des études de biosorption ont porté sur des systèmes microbiens, principalement des bactéries, des microalgues, des champignons, des macroalgues (algues) ainsi que la biomasse végétale et animale et de nombreux autres déchets ou bioproduits dérivés.

La biosorption est plutôt difficile à définir car nombreux mécanismes peut contribuer au processus globale tels que l'absorption, l'adsorption, l'échange d'ions, la complexation et la précipitation. La biosorption peut être simplement définie comme l'élimination des espèces de métaux ou de métalloïdes, des composés et particules par biomasse végétale ou animale, vivante ou morte [27].

Cependant, La biosorption est apparue comme une approche intéressante pour élimination des métaux lourds présents dans les eaux usées. Les sous-produits de l'agriculture sont potentiellement intéressants et font objet de recherches intensives. On peut citer par exemple les résidu du soja, les coques de cacahuètes et d'amandes, les graines de coton ou encore le pulpe de betterave qui ont montré de réelles capacités à adsorber les ions métalliques. L'utilisation des algues a fait aussi l'objet d'une revue bibliographique par Volesky [28]. Pour les microorganismes dans un but de trouver des adsorbants à faibles coûts, des programmes de recherche sont développés pour des applications en traitement des eaux [29].

I.6 Matériaux utilisés dans l'adsorption

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$) peuvent avoir des intérêts pratiques [30].

D'une manière générale, le choix des adsorbants peut être basé sur plusieurs critères [31] :

Capacité : plus la capacité d'élimination des polluants est grande, plus les productivités sont importantes et moins les coûts d'investissement sont élevés.

Sélectivité : c'est la capacité relative d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants. Plus ces sélectivités sont grandes, plus la séparation est facile et plus les procédés sont performants.

Régénérabilité : pour les procédés avec régénération in situ, les adsorbants doivent être faciles à régénérer. La régénérabilité d'un adsorbant affecte directement la différence entre les quantités adsorbées à la fin de la phase de l'adsorption et à la fin de la désorption. Et cela détermine la capacité utile d'un adsorbant.

Cinétique : la recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduits à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et diminuer les investissements.

Résistances mécanique, chimique et thermique : les adsorbants doivent être résistants à l'attrition, au changement de conditions opératoires (pression et température), aux éventuelles attaques de différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.

Coût de fabrication : le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

Actuellement, les adsorbants commerciaux les plus utilisés sont : les adsorbants naturels argileux, les résines synthétiques adsorbantes et surtout les charbons actifs [30]. Ces derniers font partie d'une famille de matériaux que l'on peut dénommer « carbones activés » par analogie avec l'expression anglaise « activated carbons ». Cette famille regroupe une variété de matériaux carbonés activés parmi lesquels on trouve également les fibres et tissus de carbones activés mais aussi les nanotubes de carbones activés [32].

Beaucoup de recherches étudient la possibilité de remplacer ces adsorbants commerciaux par d'autres moins coûteux. L'utilisation de déchets riches en matières carbonées ou des précurseurs organiques dans la production de futurs charbons actifs est une voie exploitée par plusieurs auteurs.

I.7 Biomasse carbonée lignocellulosiques utilisée dans la fabrication de charbons actifs

Des recherches approfondies ont porté sur l'étude des précurseurs lignocellulosiques issus de déchets agricoles et agroalimentaires. Les précurseurs les plus étudiés sont le bois [33-34], les noyaux d'olive [35,36], les noix de coco [37,38] etc.

Depuis le début du XXème siècle, plusieurs auteurs ont étudié le bois pour déterminer la microstructure, analyser ses différentes composantes chimiques et pour comprendre les réactions qui ont lieu lors de la combustion [39].

Depuis les années 60 du siècle dernier, le tissu de bois a été décrit comme un système hétérogène comprenant des cellules et de matières intercellulaires composés de différents polymères organiques [40].

Hills et al (1989) a proposé la description suivante (figure I.1) [39]:

1. La paroi de cellules est composé de molécules de cellulose (longues chaînes de polysaccharides reliées entre elles pour former des fibrilles élémentaires avec une largeur d'environ 3 nm).
2. La matière intercellulaire est composée de molécules d'hémicelluloses (chaînes de polysaccharides ayant une masse moléculaire plus petite, moins ordonnées que les molécules de cellulose).
3. La paroi cellulaire est cimentée par des molécules de lignine (polymères composés de molécules polyphénoliques en trois dimensions, avec une masse moléculaire élevée).

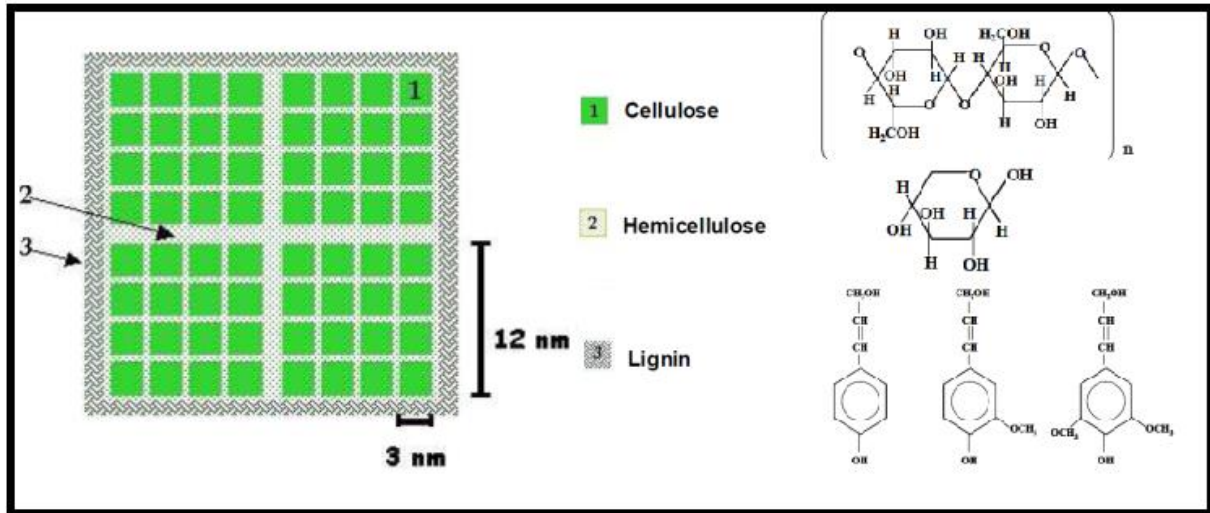


Figure I.1 : Organisation structurale d'une microfibrille de bois.

Comme suggéré par Haluk en 1994, les composants chimiques des précurseurs lignocellulosiques peuvent être classés en deux groupes (Figure I.2) [39]:

1. des substances de faibles poids moléculaires : (elles peuvent être éliminées par un traitement chimique avant carbonisation).
2. des substances macromoléculaires des parois cellulaires (hémicelluloses, la lignine et la cellulose).

Au cours de la carbonisation des précurseurs lignocellulosiques, l'hémicelluloses, la cellulose et la lignine se décomposent à des pourcentages différents et dans des intervalles de températures distincts [39].

Les proportions respectives de leurs produits à la fin de l'étape de carbonisation et le réarrangement structural dans les caractères peuvent également jouer un rôle important dans les propriétés d'adsorption du charbon actif final [39].

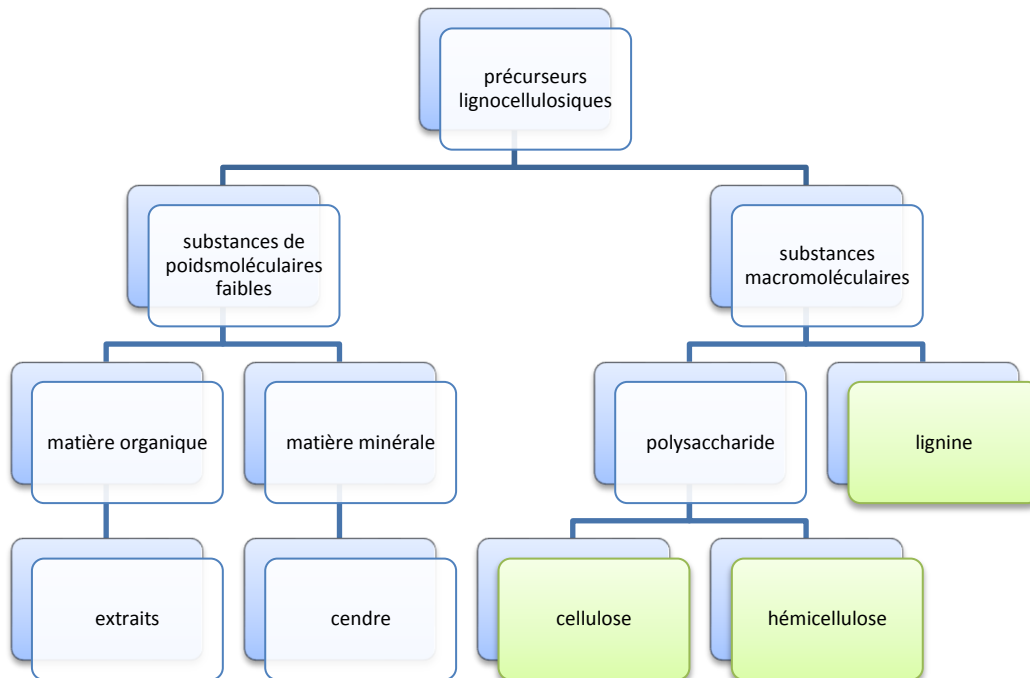


Figure I.2 : Composition de précurseurs lignocellulosiques.

I.8 Préparation des charbons actifs [40]

La préparation du charbon actif se déroule en deux étapes : la pyrolyse et l'activation. Fondamentalement, il existe deux méthodes différentes pour l'activation des charbons actifs, à savoir : l'activation physique et l'activation chimique.

I.8.1 Pyrolyse

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures habituellement comprises entre 400 et 850°C. La pyrolyse libère sous l'effet de la chaleur la plupart des éléments non-carbonés du charbon particulièrement l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, sous forme de gaz et de goudrons ce qui engendrera par la suite un squelette carboné.

Cette étape fait naître d'une porosité primaire du produit carbonisé qui va se développer encore mieux dans l'étape suivante de l'activation.

I.8.2 Activation

Le but de l'activation est essentiellement de développer davantage la porosité et de créer un certain ordre de structure qui résulte en un solide très poreux du charbon actif. Le développement de pores dans le processus d'activation est divisé en trois phases : ouverture des pores auparavant inaccessibles, développement de nouveaux pores par activation sélective, et élargissement des pores existants.

Activation physique

La température d'activation physique qui se déroule en présence d'une vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone est généralement de l'ordre de 600 à 900°C. L'utilisation du CO₂ a été souvent préférée en raison de sa propreté, il est facile à manipuler et le processus d'activation peut être facilement contrôlé à la température autour de 800°C. Une plus grande uniformité des pores peut également être réalisée avec de CO₂ par rapport à la vapeur.

Activation chimique

L'activation chimique nécessite en premier lieu un agent oxydant qui va être imprégné dans le matériau de départ. Les agents oxydants qui sont habituellement utilisés sont ZnCl₂, H₃PO₄, H₂SO₄, K₂S, KCNS, HNO₃, H₂O₂, KMnO₄, (NH₄)₂S₂O₈, NaOH, KOH et K₂CO₃.

Le matériau imprégné est ensuite carbonisé à des températures moins élevées de 300 à 800°C et cela dépend fondamentalement des agents de l'imprégnation.

L'étape finale dans la préparation de charbon actif par activation chimique est l'étape de lavage. Dans cette étape, le charbon actif est lavé à froid avec de l'acide ou l'alcalin, selon les réactifs chimiques utilisés dans la préparation, suivi d'un lavage avec de l'eau. L'étape de lavage éliminerait les composants chimiques dans le charbon actif.

La porosité du charbon actif qui en résulte est essentiellement occupée par les produits chimiques dans la structure de carbone. Par conséquent, l'étape de lavage est une des mesures des plus importantes pour développer la porosité du charbon activé par voie chimique.

Les traitements d'activation ont pour but de développer la structure poreuse des carbones activés mais ils ont également une influence sur leur chimie de surface.

I.9 Porosité

De nombreux adsorbants de grande surface spécifique sont poreux. Selon l'IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry [41], on distingue trois types de pores selon leurs dimensions (Figure I.3):

- les pores avec des largeurs dépassant environ 50 nm, qui sont appelés macropores,
- les pores de largeur comprise entre 2 nm et 50 nm, qui sont appelés mésopores et
- les pores ayant une largeur ne dépassant pas environ 2 nm, qui sont appelés micropores.

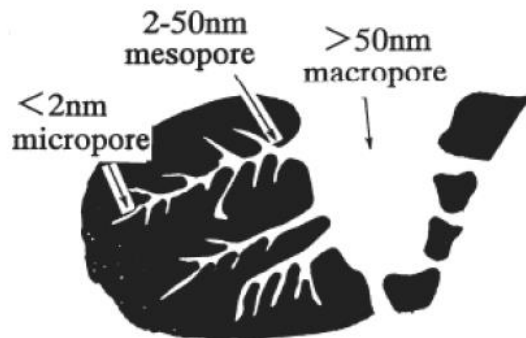


Figure I.3 : Structure de pores d'un charbon actif.

Les micropores composent la plus grande partie de la surface interne d'un charbon actif (90 % à 95 % de la surface totale du matériau). L'adsorption s'effectue essentiellement dans ces micropores. Les mésopores et les macropores permettent l'accès à ces micropores. Ils constituent les espaces de transport dans lesquels les molécules se déplacent pour accéder aux micropores [42].

La caractérisation texturale des charbons actifs (CA) est normalement effectuée à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K. Le matériau subit préalablement un dégazage à la température de 250°C sous vide secondaire pendant 24 heures (le temps et la température pouvant varier en fonction des matériaux). L'adsorption de l'azote à 77 K ne donne pas toujours accès aux micropores les plus étroits, et pour certains CA il est nécessaire d'effectuer des isothermes d'adsorption au dioxyde de carbone à 273 K.

A partir de ces isothermes d'adsorption et par application de différentes expressions mathématiques, les propriétés suivantes des charbons actifs peuvent être déterminées : le volume total de porosité spécifique (W_t) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), le volume microporeux spécifique (W_o) ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), la largeur moyenne des micropores (L_o) (nm), l'énergie caractéristique d'adsorption (E_o) (kJ mol^{-1}) et la surface externe (S_{ext}), ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) [42].

I.10 Chimie de surface

Un charbon actif peut présenter à sa surface différents groupements fonctionnels qui peuvent lui conférer un caractère acide, basique ou neutre. La chimie de surface peut jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du charbon actif dans un processus d'adsorption. Selon la nature des groupements et le pH de la solution, la surface du charbon actif peut développer soit des charges positives soit des charges négatives, qui sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion entre le charbon actif et le soluté. Ces propriétés de surface influent donc sur la sélectivité du charbon actif vis-à-vis des espèces en solution et en fonction des conditions opératoires [42].

Les forces électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant jouent un rôle important dans le phénomène de l'adsorption, c'est pourquoi la détermination du point de charge zéro (PZC) est indispensable [43].

Les groupements de fonction de surface des charbons actifs peuvent être caractérisés par diverses méthodes telles que les méthodes de titrage chimique selon la méthode de Bohem et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF). Les fonctions de surface acides établies par la méthode Bohem sont les fonctions carboxyliques fortes, les fonctions carboxyliques faibles et lactones, les fonctions phénoliques et les fonctions carbonyles et quinones. Les fonctions basiques de surface sont de type pyrone ou de type chromène [44]. La connaissance de la chimie de surface de l'adsorbant est essentielle à la compréhension du processus d'adsorption en mode statique et dynamique.

I.11 Adsorption en mode statique et dynamique [45]

Le traitement au charbon actif se fait soit en mode continu par un écoulement de l'eau sur un lit tassé de charbon actif (figure I.4.a) ou en mode batch (fill-and-draw) où une quantité donnée de charbon actif est maintenue en contact avec un volume donné d'eau pour une période de temps déterminée (figure I.4.b).

Dans le procédé en continu la concentration de sortie atteint lentement la concentration à l'entrée lorsque la capacité d'adsorption de carbone est dépassée. Le lit est ensuite régénéré ou remplacé.

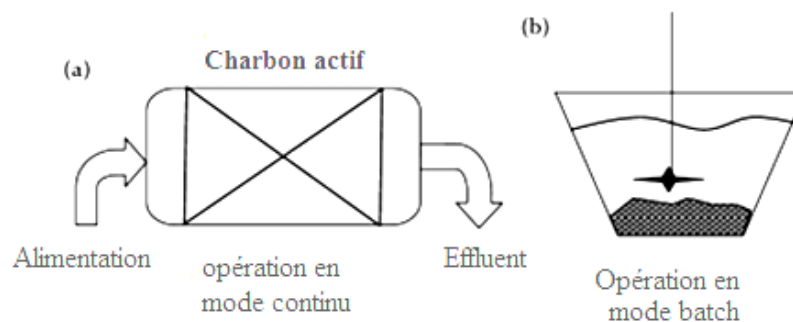


Figure I.4: Traitement des eaux par adsorption sur un lit fixe de charbon actif en mode continu (a) et en mode batch (b).

En mode batch (mode discontinu) et après traitement, l'eau est remplacée. Il est également appelé (the fill-and-draw) ou cyclic, fixed-bed batch operation. Une fois il est épuisé, le charbon actif est également remplacé.

I.12 Régénération des charbons actifs épuisés

De point de vue économique, il est préférable de régénérer un charbon actif saturé que de le remplacer; à cet effet, trois méthodes ont été développées :

I.12.1 Régénération à la vapeur [46]

Cette méthode est limitée à la régénération de charbon n'ayant fixé que quelques produits très volatils.

I.12.2 Régénération thermique [46]

Par pyrolyse et combustion des substances organiques adsorbées, le chauffage vers 800 °C sous atmosphère contrôlée évite d'enflammer le charbon.

Chapitre I: Etude bibliographique

La régénération thermique est la méthode la plus employée; elle permet de bien régénérer le charbon actif, mais elle a deux inconvénients :

- ✚ elle nécessite des investissements lourds; on utilise selon les cas un four à soles étagées, un four à lit fluidisé ou un four tournant.
Le four doit comporter des dispositifs de contrôle d'atmosphère et de température, un système de déshydratation à l'entrée et une trempe du charbon à la sortie du four;
- ✚ elle conduit à des pertes de charbon élevées (7 à 10 % par régénération), c'est à dire qu'après 10 à 14 régénérations, on a statistiquement remplacé entièrement la masse de CAG.

L'utilisation de moyens de chauffage électrique (four à infrarouge, four à induction) permet de réduire ces pertes. Mais ces techniques, coûteuses, ne sont utilisées que pour la récupération de métaux onéreux.

I.12.3 Régénération chimique [46]

DEGRÉMONT a développé un procédé basé sur l'action d'un solvant utilisé à une température voisine de 100 °C, et à pH élevé. Ce procédé n'entraîne que des pertes minimales en charbon actif (1 % de la masse traitée) mais il faut procéder à la distillation pour récupérer les produits chimiques utilisés.

Les polluants non régénérables sont détruits par incinération à moins qu'ils ne puissent être récupérés. Ce procédé est moins universel que la régénération thermique.

I.12.4 Régénération biologique [46]

Le biofilm bactérien fixé sur le CAG minéralise tout ou une partie de la fraction biodégradable des matières organiques adsorbées, ce qui peut être considéré comme une biorégénération continue mais partielle ; celle-ci ne dispense donc pas de la nécessité des régénérations thermiques, mais elle augmente la capacité utile d'adsorption vis-à-vis des molécules réfractaires et allonge la durée de vie du CAG entre deux régénérations thermiques. La régénération du charbon actif est un axe de recherche développé par plusieurs chercheurs mais ce mode de régénération n'a pas encore reçu d'application industrielle.

I.12.5 Régénération sonore [47]

Plusieurs travaux de recherches sont intéressés par la régénération du charbon actif saturé en composés organiques par des méthodes sonochimiques et sonophotochimiques. Ces dernières sont très prometteuses et permettent simultanément de minéraliser les composés organiques et de régénérer le charbon actif.

I.13 Modélisation de l'adsorption (étude d'équilibre)

Le dimensionnement d'une installation d'adsorption est réalisé en tenant compte de la capacité d'adsorption du matériau utilisé que ce soit un charbon actif ou un autre adsorbant. Cette capacité peut être déterminée à l'aide des expériences des isothermes d'adsorption en mode statique.

Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'impuretés en solution.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour cela, on introduit des quantités connues de l'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle d'impuretés en solution. On peut calculer la quantité d'impuretés adsorbée à l'aide de l'équation [30] :

$$x = (C_0 - C_e) \cdot V$$

où

C_0 : concentration initiale d'impuretés (mg/L),

C_e : concentration finale d'impureté à l'équilibre (mg/L),

V : volume de solution (L),

x : masse d'impureté adsorbée (mg).

Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de (x/m) en fonction de C_e où m est la masse de charbon actif utilisé.

Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour décrire les données de l'adsorption et les isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich sont les plus couramment utilisées en mode statique.

I.13.1 Isotherme de Langmuir [48]

Les hypothèses de base modèle de Langmuir qui est aussi appelé le modèle de monocouche localisée idéale, sont les suivants:

1. les molécules sont adsorbées sur des sites définis sur la surface de l'adsorbant,
2. chaque site peut accueillir une seule molécule (monocouche),
3. la surface de chaque site est une quantité fixe déterminée uniquement par la géométrie de la surface,
4. l'énergie d'adsorption est la même sur tous les sites. En outre, les molécules adsorbées ne peuvent pas migrer à travers la surface ou interagir avec des molécules voisines.

L'adsorption isotherme de Langmuir est exprimée comme suit:

$$X = \frac{X_m b C_e}{1 + b C_e}$$

où: $X = x/m$, la quantité de soluté adsorbée x par unité de masse d'adsorbant m .

C_e = concentration du soluté à l'équilibre.

X_m = quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant nécessaire pour une capacité de monocouche.

b : une constante liée à la chaleur d'adsorption Q .

Pour la linéarisation des données, l'équation précédente peut être écrite sous la forme:

$$\frac{C_e}{X} = \frac{1}{b X_m} + \frac{C_e}{X_m}$$

Une autre forme linéaire peut être obtenue en divisant l'équation précédente par C_e :

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_m} + \left(\frac{1}{C_e}\right) \left(\frac{1}{b X_m}\right)$$

I.13.2 Isotherme de Freundlich [48]

L'équation d'adsorption de Freundlich est peut-être la description mathématique la plus largement utilisée d'adsorption dans les systèmes aqueux. L'équation de Freundlich est exprimée comme suit :

$$\frac{x}{m} = K C_e^{1/n}$$

où x : la quantité de soluté adsorbé.

m : masse d'adsorbant

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre

$K, 1/n$ = constantes caractéristiques du système

Chapitre I: Etude bibliographique

L'équation de Freundlich est une expression empirique qui englobe l'hétérogénéité de la surface et la distribution exponentielle de sites et de leurs énergies.

Pour la linéarisation des données, l'équation de Freundlich est écrite sous forme logarithmique:

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

I.13.3 Isotherme d'adsorption de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [49]

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- a) Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- b) Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- c) Chaque site est indépendant des sites voisins.
- d) L'énergie d'adsorption retient les couches successives suivantes.

L'équation de l'isotherme d'adsorption BET est la suivante :

$$\frac{J_0}{m} = \frac{ACJ_0}{(C_s - C) \left[1 + (A - 1) \frac{C}{C_s} \right]}$$

où

J_0 : masse d'impuretés adsorbées par la première couche, par unité de masse de charbon active

C_s : concentration de saturation

A : constante déterminée empiriquement.

On peut écrire l'équation précédente de la façon suivante :

$$\frac{C}{(C_s) \frac{J}{m}} = \frac{1}{AJ_0} + \frac{A-1}{AJ_0} \left(\frac{C}{C_s} \right)$$

I.14 Paramètres influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant dépend de nombreux paramètres qui sont :

- des paramètres liés à l'adsorbant à savoir la solubilité, la polarité, poids et taille des molécules, etc.

- des paramètres liés à l'adsorbant: taille des grains du charbon, la concentration en solution, la nature du précurseur, type d'activation (porosité, fonction de surface), etc.
- des paramètres liés aux caractéristiques de la phase liquide, y compris le pH de la solution, concentration initiale du métal dans la solution, présence d'autres cations, force ionique, température, vitesse d'agitation.

Il y a peu de temps, le principe de base de l'expérimentation était de « ne faire varier qu'un facteur à la fois » [50]. C'est à dire que l'on fait varier la valeur d'un facteur et on observe la réponse obtenue. Dans de nombreux travaux sur l'adsorption [51-53] et pour étudier l'effet d'un paramètre opératoire par exemple la concentration initiale en polluant, on fait varier plusieurs fois la valeur de la concentration initiale tout en fixant les valeurs des autres paramètres. En suite, on passe au deuxième paramètre par exemple la masse en adsorbant ; on fait varier la masse plusieurs fois en fixant les valeurs des autres paramètres, la concentration en polluant, etc. et ainsi de suite jusqu'on termine l'étude de tous les paramètres ciblés [50].

De point de vue statistique, cette stratégie est satisfaisante pour un seul facteur mais devient vite insuffisante lorsque plusieurs facteurs sont en jeu. Il est plus efficace de faire varier tous les facteurs à la fois selon certaines règles précises. C'est le principe de base de la méthodologie des plans statistiques d'expériences qui a été appliquée en premier temps depuis les premières publications par Fisher dans le domaine de l'agronomie, ensuite grâce aux plusieurs types de plans d'expériences qui permettent de s'adapter à la plupart des situations les exemples se sont multipliés concernant divers domaines comme la chimie appliquée y compris l'adsorption [50].

I.15 Méthodologie des plans d'expériences

Le plan d'expériences (DOE : *Design Of Experiments*) est une procédure efficace pour la planification des expériences en établissant un plan détaillé avant de faire l'expérience [54].

D'après la norme internationale ISO de 1985 : « le plan d'expériences ou plan expérimental est l'ensemble des modalités selon lesquelles un programme expérimental doit être réalisé avec un choix des variantes (niveaux) d'un ou de plusieurs facteurs, ou des combinaisons de facteurs, à introduire dans l'expérience » [55]. Plusieurs seuils des facteurs sont variés au même temps à chaque expérience afin d'observer l'effet des changements sur la réponse d'intérêt. Tous les facteurs susceptibles d'avoir de l'influence sur le phénomène doivent être pris en compte, sinon les résultats risquent d'être faussés et donc inutilisables.

Chapitre I: Etude bibliographique

Les facteurs, susceptibles d'avoir de l'influence sur le phénomène et dont la variation n'est pas étudiée, doivent être fixés à une valeur constante durant la totalité de l'expérimentation [56].

Dans l'étude d'un phénomène, quel qu'il soit, la méthodologie des plans d'expériences pose souvent des questions dans l'ordre suivant : Premièrement, parmi tous les facteurs susceptibles d'influer sur le phénomène étudié, lesquels ont une influence significative ? Que vaut cette influence ? y a-t-il des interactions entre facteurs ? Cette étape constitue la recherche des facteurs influents. Une fois les facteurs influents identifiés et leur influence quantifiée, nous pouvons chercher la « forme » de cette influence : linéaire ou polynomiale ; quelle équation permet d'écrire les variations du phénomène étudié avec les facteurs influents ?, cette étape est appelée modélisation. Enfin, nous pouvons chercher les conditions expérimentales qui donnent le meilleur résultat, cette étape est appelée optimisation [55].

La méthodologie des plans statistiques d'expériences a été utilisée par plusieurs auteurs travaillant sur l'adsorption par exemple Antonio R. Cestari et al [57] ont étudié l'élimination du cuivre et du cobalt d'une solution aqueuse par Chitosan. C'était la première tentative d'étude de l'adsorption du métal sur le chitosane en utilisant la méthodologie factorielle des plans d'expériences. Huit expériences ont été planifiées pour évaluer l'importance relative de chaque paramètre expérimental sur l'adsorption des deux métaux. Les paramètres étudiés étaient : la quantité de l'adsorbant Q , le type du métal M et la température T . Le traitement statistique des résultats expérimentaux avait montré que l'augmentation de la quantité de l'adsorbant diminue la capacité de l'adsorption, ce qui a été expliqué par la diminution de la réaction entre chaque site actif de l'adsorbant et les ions métalliques [par conséquent, le rapport quantité adsorbée/ masse adsorbant diminue]. D'autre part, l'effet du type du métal montrait une grande affinité de l'adsorbant vers le cuivre que vers le cobalt. Un modèle approximatif de la quantité adsorbée des métaux a été donné en fonction des paramètres importants. Cette étude n'a pas été seulement pour évaluer les effets des paramètres opératoires mais aussi pour déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption (la variation de l'entropie ΔS , la variation de l'enthalpie ΔH et la variation de la fonction de Gibbs ΔG). Dans une telle étude thermodynamique, on s'intéresse à changer seulement la température et déterminer par la suite les paramètres thermodynamiques. Dans l'étude citée auparavant [57], l'auteur a étudié cet aspect en introduisant aussi les deux autres facteurs puisque l'effet de la température est non remarquable devant ces deux facteurs.

Chapitre I: Etude bibliographique

Le plan factoriel indiqué dans l'étude précédente et les autres plans d'expériences sont présentés ci-dessous.

I.15.1 Plans factoriels complets à 2 niveaux [58]

Les plans factoriels complets en tant que plans d'expériences sont issus des travaux de R.A.Fischer. Chaque facteur a 2 niveaux. On aura donc au total 2^k essais. Un plan factoriel permet d'estimer non seulement les effets des facteurs, mais également toutes leurs interactions deux à deux, trois à trois etc. jusqu'à $A.B.C.D.E\dots$, qui fait intervenir les k facteurs de l'étude.

Les avantages des plans factoriels complets sont nombreux et on n'en citera que les principaux :

1. Comme chaque facteur ne prend que deux niveaux les essais sont faciles à contrôler et les risques d'erreurs sont minimisés.
2. En les employant, l'expérimentateur est sûr d'avoir la procédure expérimentale optimale puisque ces plans sont basés sur des matrices et qu'il a été démontré que l'on ne pouvait pas faire mieux.
3. La modélisation mathématique est immédiate.
4. Les résultats obtenus avec un premier plan peuvent être utilisés en partie ou en totalité soit, pour explorer une zone du domaine expérimental soit, pour établir un modèle mathématique de degré plus élevé.

Le seul inconvénient de ces plans est qu'ils obligent à faire beaucoup d'essais. Par exemple, pour étudier simplement sept facteurs il faut réaliser 128 expériences. En effet, de nombreuses interactions sont nulles et certains facteurs sont sans influence. C'est pour quoi les plans factoriels fractionnaires ont été développés.

I.15.2 Plans fractionnaires à deux niveaux [58]

Ils permettent de réduire la charge expérimentale en focalisant l'attention sur les effets les plus intéressants puisque en physico-chimie et comme dans d'autres domaines les interactions d'ordre 2 (du type A.B.C) et au-delà sont bien souvent négligeables. Lorsque le nombre de facteurs augmente, la solution proposée par les plans fractionnaires, consiste à utiliser pour l'étude de k facteurs les matrices des effets des plans complets 2^{k-1} , ou 2^{k-2} , ..., ou 2^{k-p} .

Les plans fractionnaires sont appelés pour cette raison plans 2^{k-p} (p correspond au numéro de la fraction disponible). L'inconvénient remarquable concernant les plans fractionnaires est la faiblesse dans l'hypothèse de linéarité des variables (la variation de la réponse est linéaire lorsque le facteur passe de niveau -1 au niveau +1). La modélisation mathématique n'est qu'une première approximation du modèle physique réel. Il faut passer à des plans contenant un plus grand nombre de niveaux par facteurs pour obtenir des modèles du second degré.

I.15.3 Plans de Plackett Burman [58]

R.L. Plackett et JP. Burman ont publié leur étude en 1946 dans *Biometrika*. Ils expliquaient comment construire des plans permettant d'étudier un grand nombre de facteurs en un peu d'essais. Ils attribuaient deux niveaux à chaque facteur et supposaient que toutes les interactions entre facteurs sont négligeables devant les effets principaux. Le plan le plus intéressant de Plackett et Burman est celui à douze essais, qui permet d'étudier onze facteurs en douze essais. Ce plan correspond à un plan 2^{11-7} mais ne réclame que douze essais contre seize pour le plan fractionnaire. Il peut être très utile si l'économie de quatre expériences fait gagner beaucoup de temps ou d'argent mais la difficulté réside dans l'interprétation des résultats.

I.15.4 Tables de Taguchi

Taguchi propose d'organiser les expériences selon des tables qu'il appelle L8 ou L16 ou L27[59]. Les Tables de Taguchi sont des plans de Plackett et Burman dans lesquels on a remplacé +1 par 1 et -1 par 2. Les noms des plans ont également été traduits. Le plan 2^3 est la Table L8 et le plan 2^4 est la Table L16. Le plan de 12 essais, appelé Table L12, est un plan de Plackett et Burman. A l'origine ces plans étaient utilisés avec un modèle sans interaction. Les tables de Taguchi accompagnées de leurs graphes sont des plans factoriels fractionnels avec tous leurs avantages. Elles sont très prisées dans le domaine de la qualité [58,60].

I.15.5 Plans de surface de réponses

Les méthodes de surface de réponse sont utilisées pour examiner les relations entre une réponse et un ensemble de variables expérimentales quantitatives ou de facteurs. Elles sont souvent employées après identification de quelques facteurs contrôlables "vitaux", pour rechercher les valeurs de facteurs qui optimisent la réponse. Les plans de surface de réponse sont choisis en général lorsque la présence d'une courbure est soupçonnée dans la surface de réponse [61].

Plans composites [60]

Le nombre de niveaux d'un plan composite est de cinq par facteur : le point central (0), les deux niveaux du plan factoriel (-1, +1) et les deux niveaux des points en étoile ($-\alpha$, $+\alpha$). Les plans composites sont parfaitement adaptés dans l'acquisition progressive des résultats.

Leur intérêt réside dans le fait qu'ils prennent facilement la suite d'un premier plan factoriel dont les résultats sont inexplicables par un modèle du premier degré. Il suffit d'effectuer les expériences correspondant aux points en étoile et de faire les calculs sur l'ensemble de toutes les expériences.

Plans de Box-Behnken

Le plan de Box-Behnken ne contient ni un plan factoriel complet ni un plan fractionnaire [54]. Ce plan comporte 3 niveaux par facteur. Le plus connu des plans de Box-Behnken est celui qui permet d'étudier trois facteurs. Ce plan comporte douze essais auxquels on peut ajouter un ou plusieurs points centraux [60].

I.15.6 Plans de mélange

Les plans de mélange sont des plans d'expériences que l'on utilise lorsque l'on étudie des produits composés de plusieurs constituants. L'objectif est de trouver la loi qui régit une ou plusieurs réponses en fonction de la composition du mélange [62]. Donc, les facteurs d'étude des plans de mélanges sont les proportions des constituants du mélange. Or, ces constituants ne sont pas indépendants les uns des autres. La somme des proportions d'un mélange est toujours égale à 100%. Le pourcentage du dernier constituant est imposé par la somme des pourcentages des premiers composés. C'est la raison pour laquelle les plans de mélanges sont traités à part [60].

I.16 Travaux antérieurs

I.16.1 Elimination du cadmium et du zinc par adsorption

B.M. Babic *et al.* (2002) [63] ont étudié l'adsorption des ions de zinc, de cadmium et de mercure à partir des solutions aqueuses sur tissu de carbone activé ACC (activated carbon cloth) en fonction de leur concentration et de pH de la solution. La surface spécifique de l'ACC était de $1125\text{m}^2/\text{g}$. La quantité des ions de zinc et de cadmium adsorbée augmente avec une augmentation du pH tandis que celle de mercure reste constante.

Chapitre I: Etude bibliographique

Les ions de zinc et de cadmium sont adsorbés comme monovalents et comme des ions chargés positivement tandis que les ions hydroxyde de mercure précipite sous forme d'hydroxyde à la surface de ACC. Une adsorption multicouche et la précipitation ont conduit à une augmentation des quantités adsorbées de zinc, de cadmium et de mercure.

Dinesh Mohan *et al.* (2002) [64] ont fabriqué un nouveau charbon actif de faible coût à partir de bagasse (un matériau de déchets agricoles) pour éliminer du cadmium et de zinc des eaux usées synthétiques dans les systèmes mono et multi-composants.

Le carbone activé a été préparé par une méthode chimique (imprégnation dans l'acide sulfurique suivi par une carbonisation à 800°-850°C).

Les métaux choisis dans les études à un seul composant sont Cd (II) et Zn (II). Dans les systèmes multi-composants, quatre systèmes binaires: Cd (Cd-Cu), Cd (Cd-Zn), Zn (Zn-Cu) et Zn (Zn-Cd), et deux systèmes ternaires: Cd (Cd-Cu-Zn) et de Zn (Zn-Cu-Cd) ont été sélectionnés. L'affinité de charbon actif préparé vis-à-vis les ions de cadmium et de zinc dans les différents systèmes a été donnée dans l'ordre décroissant suivant :Cd(II) > Cd-Cu > Cd-Zn > Cd-Cu-Zn pour Cd(II) et Zn(II) > Zn-Cu > Zn-Cd > Zn-Cu-Cd pour Zn (II).

La capacité de sorption de cadmium est un peu plus grande que celle du zinc. Cela a été expliqué par l'électronégativité relativement élevée du premier qui l'attire fortement vers la surface du charbon actif. L'adsorption des ions de Cd (II) et de Zn (II) augmente avec l'augmentation de la température et du pH de solution.

Les deux modèles de Freundlich et de Langmuir pourraient être utilisés pour décrire le phénomène d'adsorption mis en jeu mais le modèle de Freundlich est le plus adéquat.

R. Leyva-Ramos *et al.* (2005) [65] ont étudié les isothermes d'adsorption de Cd (II) d'une solution aqueuse sur épi de maïs (corn cob) naturel et oxydé en mode batch. La capacité d'adsorption de rafles de maïs (corn cob) naturel (5,12 mg/g à 25°C et pH8) a été augmentée de 10,8 fois (55,2 mg/g à 25°C et pH6) et 3,8 fois (19,3 mg/g à 25°C et pH6) lorsque l'épi de maïs a été oxydé avec de l'acide citrique (AC) 0,6M et d'acide nitrique (AN) 1M respectivement.

Les ions Cd (II) ont été adsorbés principalement aux sites carboxyliques puisque la capacité d'adsorption augmente directement et proportionnellement à la concentration des sites carboxyliques en rafles de maïs.

Les ions Cd (II) n'ont pas été adsorbés à un pH inférieur à 2 et la capacité d'adsorption a été augmentée cinq fois quand le pH de la solution a augmenté de 3 à 6.

Chapitre I: Etude bibliographique

L'adsorption de Cd (II) sur rafles de maïs était réversible et les ions Cd (II) se désorbaient presque complètement tout en réduisant le pH de la solution de 6 à 2.

La capacité d'adsorption de rafles de maïs naturel et modifiés a été légèrement augmentée en augmentant la température.

En effectuant des balances ioniques, il a été conclu que l'adsorption est principalement due à l'échange d'ions.

Dans la référence [66], Xiaomin Li *et al.* (2008) ont préparé des adsorbants à base de cellulose de peau d'orange chimiquement modifiés et ont étudié ses comportements dans la biosorption de Co (II), Ni (II), Zn (II) et Cd (II). Les effets de la modification chimique différente sur les propriétés de biosorbant dont trois sortes de saponification alcalin (NaOH, NH₄OH, et Ca(OH)₂) et trois types d'oxydation de l'acide (C₆H₆O₇ • H₂O, H₂C₂O₄ et H₃PO₄) après saponification avec NaOH ont été étudiés.

Les principaux charbons actifs préparés dans cette étude sont: un zeste d'orange modifié avec saponification à NaOH après lavage avec une solution à 20% d'alcool iso-propylique (SNa), un zeste d'orange modifié avec de l'acide citrique après lavage (SCA), un zeste d'orange modifié avec l'acide oxalique après lavage (SOA) et un zeste d'orange modifié avec de l'acide phosphorique toujours après le même lavage (SPA).

Les influences du pH de la solution, de la concentration initiale des ions métalliques, du temps d'agitation et du rapport solide / liquide sur l'élimination des ions des métaux par différents biosorbants ont également été étudiées.

Les capacités d'adsorption maximale de Ni (II), Co (II), Zn (II) et Cd (II) pour les SPA, SCA, SOA et SPA ont été obtenues comme 1,28, 1,23, 1,21 et 1,13 mol / kg et ont augmenté respectivement de 95, 178, 60 et 130% par rapport au brut du zeste d'orange.

Une comparaison des différents modèles isothermes, a révélé que les données de biosorption sont parfaitement décrites par les modèles de Langmuir et de Freundlich avec un coefficient de régression $R^2 > 0,95$ pour tous les ions métalliques.

Les récupérations des ions des métaux lourds adsorbés peuvent être atteintes par la désorption avec différentes concentrations de HCl, qui est capable de régénérer la biomasse.

L'étude effectuée par Vimal Chandra Srivastava *et al.* (2008) [67] rapporte l'élimination par adsorption simultanée de cadmium (Cd (II)) et le zinc (Zn (II)) en utilisant des balles de riz cendres (rice husk ash) (RHA), un déchet obtenu à partir des fours en écales de feu riz (the rice husk-fired furnaces), comme un adsorbant.

Chapitre I: Etude bibliographique

Le $pH_0 \approx 6,0$ a été le pH optimal pour l'élimination de Cd (II) et les ions Zn (II) par RHA.

L'adsorption de Zn (II) ion en système binaire est plus grande que celle de Cd (II), et ça est en accord avec les données d'adsorption en système à un seul composant.

Yongjie Xue *et al.* (2009) [68] ont examiné l'adsorption des métaux lourds (Cd, Cu, Pb et Zn) sur une base de scories de four à oxygène (oxygen furnace slag (BOF slag)) dans des systèmes mono- et multi-éléments. Les isothermes ont montré que les ions de Cu, Cd et Zn avaient une capacité d'adsorption similaire, mais relativement élevée par rapport au Pb dans le système à un seul élément. La séquence de la sélectivité dans les expériences d'isotherme d'adsorption, a été $Cu > Zn > Pb > Cd$ système en un seul élément et $Cu > Cd > Pb > Zn$ dans le système multi-éléments.

Necip Atar *et al.* (2012) [69] ont étudié en mode statique et dynamique l'adsorption d'un matériau de déchets de processus d'enrichissement de bore (material from boron enrichment process (BW)) (BW) pour l'élimination de zinc (II) et de cadmium (II) d'une solution aqueuse.

Les conditions optimales pour le procédé de traitement ont été obtenues par l'étude de l'influence de pH de la solution, temps de contact, concentration initiale de la solution, et de la dose d'adsorbant.

L'adsorption des deux ions métalliques a montré une adsorption rapide sur les déchets dans les premières 40 minutes. Les études indiquent que l'équilibre d'adsorption des ions de métaux lourds de la solution suit la séquence de $Cd^{2+} > Zn^{2+}$ et l'isotherme d'adsorption de Langmuir. La capacité d'adsorption de la colonne en Cd^{2+} ($138,50 \text{ mg g}^{-1}$) était supérieure à celle de Zn^{2+} ($110,27 \text{ mg g}^{-1}$). Les résultats indiquent que l'adsorption de Cd^{2+} et Zn^{2+} dans les essais de colonne étaient en accord avec les données expérimentales en mode batch.

Ainsi, à débit très élevé, le temps disponible pour l'équilibre d'adsorption a été réduit en résultant une capacité d'adsorption plus inférieure.

J. Plaza Cazón *et al.* (2012) [70] dans cette étude de biosorption ont utilisé les algues brunes, *Macrocystis pyrifera* (brown algae, *Macrocystis pyrifera*) avec et sans traitement de calcium afin de déterminer l'influence du pré-traitement sur la capacité de sorption des métaux (zinc et cadmium) dans les systèmes mono et bi- composants.

La biomasse traitée par les chlorures de calcium $CaCl_2$ a montré une adsorption des métaux plus élevée et une plus grande stabilité que celle des algues naturels.

Chapitre I: Etude bibliographique

Les capacités de biosorption maximale dans les systèmes mono-composants étaient $0,91\text{mmol.g}^{-1}$ et $0,89\text{mmol.g}^{-1}$. Dans les systèmes à deux composants, les capacités d'adsorption des ions Zn (II) et Cd (II) ont été réduites de 50% et 40%, respectivement, et le biosorbant a montré plus de préférence pour les ions Cd (II) que pour les Zn (II).

L'acide nitrique HNO_3 (0,1 M) et l'EDTA (0,1 M) 90 à 100% ont été utilisés pour la désorption de deux ions de la biomasse chargée. Alors que HNO_3 a conservé la structure de la biomasse et l'EDTA la détruit complètement.

J. Plaza Cazón *et al.* (2013) [71] ont concentré leur travail sur l'élimination de Zn (II) et de Cd (II) d'une solution aqueuse par biosorption en utilisant *Undaria pinnatifida* en mode statique et dynamique. Les données d'équilibre sont décrites immédiatement par l'isotherme de Langmuir dans des solutions à un seul composant. Une plus grande affinité pour Cd (II) que pour Zn (II) a été observée dans les systèmes bi-composants dans les expériences d'adsorption en batch et en colonne.

Le principal mécanisme responsable de la biosorption de Zn (II) et de Cd (II) était l'échange d'ions entre les ions calcium initialement liés à la biomasse et les ions de métaux lourds en solution.

Certains sites actifs peuvent être spécifiques aux métaux individuels. En dehors de groupes carboxyliques, qui peuvent être considérés comme les groupes chimiques principaux pour contribuer à l'adsorption de Zn (II) et Cd (II), d'autres groupes chimiques, contenant S et N contribuent également à l'adsorption de métaux lourds par la biomasse *U. pinnatifida* traitée par le calcium. La présence de groupes sulfonates sur la paroi cellulaire de *U. pinnatifida* biomasse pourrait être une des raisons pour la plus grande affinité pour le Cd (II) que pour Zn(II) au temps que les ions Cd (II) sont considérés comme un acide de Lewis qui forme des fortes liaisons avec des ligands tels que S et P.

Aleksandra Bogusz *et al.* (2015) [72] ont présenté l'évaluation et la comparaison des deux adsorbants (biochars); le premier est industriellement produit à partir de paille de blé Wheatstraw (BCS) et le deuxième est préparé au laboratoire à partir de *Sida hermaphrodita* (BCSH).

Les deux matériaux ont été utilisés pour adsorber les ions des métaux lourds (Cd (II), Cu (II) et Zn (II)) à partir de l'eau. L'étude de l'influence des ions interférant sous forme de nitrates et de chlorures montre que les chlorures sont des anions plus indésirables que les nitrates dans la solution, en raison de leur impact négatif sur la capacité d'adsorption.

I.16.2 Préparation de charbons actifs par voies physiques, chimiques et physicochimiques

Alexandro M.M. Vargas *et al.* (2011) [73] ont préparé un charbon actif à partir de gousses flamboyant (*D. regia*) pods modifiés chimiquement avec les hydroxydes de sodium à trois différents taux d'imprégnation (NaOH : matériau) : 1/1 (AC-1), 2/1 (AC-2) et 3/1 (AC-3). Après carbonisation à 500°C et sous atmosphère inerte, le produit de carbonisation obtenu a été mélangé avec des quantités différentes d'hydroxyde de sodium et 10 ml d'eau, à des rapports de 1/1, 2/1, et 3/1 (NaOH: carbonisat) ensuite, il est chauffé à une vitesse de 20°C.min⁻¹ jusqu'à la température finale de 700 °C.

Un développement élevé de pores et des groupes phénoliques, pyrones, et des groupes carboxyliques ont été formés sur la surface des ACs par le processus d'activation. Les charbons actifs obtenus étaient essentiellement microporeux et ont des surfaces BET de 303m² g⁻¹ pour AC-1, 1321 m² g⁻¹ pour AC-2 et 2463 m² g⁻¹ pour AC-3.

Les structures lignocellulosiques sont complètement transformées en un matériau polycyclique après l'opération d'activation. L'augmentation du taux d'imprégnation (NaOH: matériau) a provoqué une diminution du rendement. Cette diminution peut être attribuée à une augmentation de la consommation de carbone dans la réaction avec la soude:



Les réactions de déshydratation et d'élimination cassent les liaisons C-O-C et C-C, ce qui facilite la décomposition du matériau précurseur.

Yan Liu *et al.* dans leur travail (2012) [74] ont produit simultanément la silice et le charbon actif à partir de cendre de balle de riz (rice husk ash) avec K₂CO₃ et recyclage de l'activateur. Les cendres de balles de riz ont été mélangées avec K₂CO₃ à un certain taux d'imprégnation. Puis le réacteur a été placé dans un four tubulaire qui a été chauffé à une température conçue sous un courant d'azote pendant une certaine période de temps. Après refroidissement, le charbon actif a été mélangé avec de l'eau et maintenu en ébullition pour une période de 30 min. Après filtration, le charbon actif a été récupéré et le filtrat a été transféré dans un réacteur de carbonatation pour préparer de la silice. 1713 m²/g et 4 nm ont été respectivement la surface spécifique et la taille moyenne des pores du charbon actif préparé. La capacité d'adsorption maximale de charbon actif préparé a été de 210 mg/g de bleu de méthylène.

Chapitre I: Etude bibliographique

Par rapport aux produits commerciaux, la perspective du carbone activé préparé dans ce travail d'application est beaucoup plus prometteuse en raison de sa grande capacité d'adsorption. En plus, l'énergie dans cette procédure peut être fournie par bio-huile. La chaleur de combustion de l'huile de pyrolyse qui vient de la balle de riz est 25,72 MJ / kg. Le carbonate de potassium peut être recyclé et réutilisé en tant que réactif pour l'activation de cendres de balle de riz. Enfin, on peut conclure qu'au total, la procédure de synthèse était simple, respectueuse de l'environnement et économique de manière efficace.

Yao Xin *et al.* (2013) [75] ont préparé une série de charbons actifs à partir de Taixi anthracite (Taixi anthracite) par activation à la vapeur, en présence de KOH et les activateurs ont été ensuite modifiés par des méthodes différentes. Les objectifs de ce document étaient les suivants: (a) évaluer l'influence de l'addition de KOH et des paramètres d'activation tels que la température d'activation, temps d'activation et de débit de vapeur sur la structure des pores, afin de clarifier la régulation de la porosité dans le charbon actif en ajoutant KOH dans la matière première, (b) évaluer l'influence de différents procédés de modification sur la chimie de surface, pour connaître les différences dans la chimie de surface entre les charbons actifs traités avec différents processus de modification et (c) tester la capacité d'adsorption du benzène et tenter de relier la capacité d'adsorption de benzène à la porosité et la chimie de surface du charbon actif.

La surface spécifique du charbon actif préparé augmente avec l'augmentation des paramètres d'activation comme la température d'activation, le temps d'activation et le débit de vapeur et température d'activation qui est le facteur dominant dans le développement de la porosité. L'addition de KOH conduit à une vitesse de réaction plus élevée et une activation de brûlage ultérieure. Cependant, elle montre un effet négatif sur le développement de la porosité, en particulier sur le développement de mésopores. La capacité d'adsorption de benzène et la surface de charbon actif sont respectivement 423 mg/g et 1210 m²/g.

Jingru Liu *et al.* (2013) [76] ont préparé des charbons actifs (SAACs) microporeux avec une grande surface à partir de *Alterniflora Spartina* en utilisant la méthode d'activation chimique par l'hydroxyde de potassium. La *S. Alterniflora* a été carbonisée dans un four à céramique étanche à des températures de carbonisation 400, 450, 500 et 550 ° C ; Dans de telles conditions déficientes en oxygène, *S. Alterniflora* a été décomposée thermiquement en matériau carboné poreux et composé d'hydrocarbure. Ceci est l'étape de carbonisation.

Chapitre I: Etude bibliographique

Après cela, le charbon mélangé avec de l'eau et KOH dans un bûcher en acier inoxydable avec un taux d'imprégnation KOH/produit de carbonisation de 1/1, 2/1, 3/1 et 4/1 respectivement. Après évaporation, les mélanges secs chauffés jusqu'à ce que la température d'activation (600, 700, 800 et 850 °C). Le charbon actif ainsi obtenu est désigné comme S. Alterniflora charbon actif (SAAC).

Les effets de quatre variables de préparation: température de carbonisation, taux d'imprégnation (KOH: matériau), la température d'activation, et le temps d'activation sur l'adsorption de l'iode et de p-nitroaniline sur les échantillons SAACs ont été étudiés.

La méthode expérimentale de plan de Taguchi a été appliquée pour optimiser la préparation de SAACs. Les paramètres optimisés sont la température de carbonisation 450°C, le taux d'imprégnation 3/1, la température d'activation 800°C, et le temps d'activation 90 minutes.

Les micropores constituent 86,75% de la porosité de la SAAC -1 et la surface spécifique BET est de 2825 m²/g.

La capacité d'adsorption maximale de p-nitroaniline a été trouvée d'environ 719 mg/g. Cette capacité élevée est essentiellement attribuée à la structure microporeuse élevée de l'échantillon.

Jiaojiao Kong *et al.* (2013) [77] ont utilisé dans leur étude, des déchets de cuir (leather wast) (LW) en tant que précurseur pour la préparation de charbon actif par des agents physiques (vapeur d'eau) ou chimique (acide pyrophosphorique, H₄P₂O₇) dans des conditions différentes d'activation (température de carbonisation, le temps de carbonisation et le rapport d'imprégnation).

Le charbon actif préparé par activation chimique (LWAC-H₄P₂O₇) a montré un rendement élevé et un BET inférieur par rapport au charbon actif préparé par activation physique (LWAC-vapeur);

Le LWAC-H₄P₂O₇ avait des capacités d'adsorption de 25% plus élevées que celle du bleu de méthylène que LWAC-vapeur (à 25°C : 192,31 mg/g pour LWAC-vapeur et 243,90 mg/g pour LWAC-H₄P₂O₇ dans les conditions suivantes de préparation de LWAC-vapeur: température d'activation = 800°C, le temps d'activation = 30 min, et de préparation de l'AC-H₄P₂O₇: température d'activation = 450 °C; rapport d'imprégnation = 1/1).

Mohammad Asadullah *et al.* (2014) [78] ont étudié l'élimination de l'arsenic de l'eau en utilisant différents charbons actifs préparés à partir de bâton de jute (jute stick). Le charbon actif chimique (CAC) est préparé en utilisant l'acide phosphorique comme agent d'activation.

Chapitre I: Etude bibliographique

Afin de comparer les caractéristiques de charbon actif, le charbon actif nommé (PAC) a également été préparé par la méthode d'activation physique utilisant de la vapeur dans le même système de réacteur.

En tant que modification de la surface, les espèces de fer ont été chargées sur la surface CAC par imprégnation. L'échantillon nommé (l'ACFC).

Le charbon actif chimique (CAC) a une structure largement microporeuse avec les groupes fonctionnels de surface, tandis que les structures méso et macro-pores ont été principalement développés en charbon actif physique (PAC). Le CAC et le PAC réduisent la concentration d'arsenic de 100 mgL^{-1} à 45 et 55 mgL^{-1} respectivement, tandis que l'ACFC l'a réduit à 3 mgL^{-1} .

Dans la séparation de l'arsenic, des micropores et des groupes fonctionnels de surface dans le (CAC) ont joué un rôle majeur beaucoup mieux que celle de (PAC).

En revanche, le charbon actif chargé de fer (ACFC) pourrait réaliser la séparation désirée de l'arsenic. Ce fut à cause de la forte affinité de fer aux groupes fonctionnels de surface ainsi que des espèces d'arsenic.

L'objectif de l'étude réalisée par Mohammed Danish *et al.* (2014) [79] était de trouver les conditions d'exploitation optimales pour la préparation de la grande surface du charbon actif à partir de déchets de date (*Phoenix dactylifera*) par activation chimique avec H_3PO_4 .

Le précurseur a été mélangé avec différentes concentrations des solutions de H_3PO_4 . Après séchage à 70°C , le mélange est carbonisé à 300°C sous un débit d'azote pendant 30 min puis il est réglé à une température d'activation choisi.

Les expériences ont été menées pour les concentrations de H_3PO_4 différents (1,7% ($0,298 \text{ mol.L}^{-1}$) jusqu'à 58.3% ($10,113 \text{ mol.L}^{-1}$)), Traitement des températures d'activation (357 - 993°C), et le temps d'activation fixe (120 min).

La préparation de charbon actif à partir de la date pierre traitée (date stone treated) avec de l'acide phosphorique a été optimisée grâce au plan composite centré rotatif de la méthodologie de surface de réponse (RSM).

Les résultats ont montré que la plus grande surface de charbon actif à partir de la date peut être réalisée en pierre sous agent optimum d'activation (acide phosphorique) de concentration, 50,0% ($8,674 \text{ mole.L}^{-1}$) et la température d'activation, 900°C .

Chapitre I: Etude bibliographique

La surface spécifique (BET) optimisée du charbon actif a été jugée 1225 m².g⁻¹, et l'analyse thermogravimétrique a révélé que 55,2% de masse optimisée de charbon actif a été trouvée thermiquement stable jusqu'à 900 °C.

Références

- [1] V. E. Forbes , T. L. Forbes. Ecotoxicologie: théorie et applications. Editions Quae, 1997, Page 27.
- [2] P.D. Abel. Water Pollution Biology, Second Edition, CRC Press, 2002, Page 53.
- [3] H.H. Sandstead. Chapter 61- Zinc, Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition) Volume II: Specific Metals, 2015, Pages 1369–1385.
- [4] G. F. Nordberg, K. Nogawa, M. Nordberg, Chapter 32 - Cadmium , Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition) Volume II: Specific Metals, 2015, Pages 667–716.
- [5] M.M. Brzońska, J. Moniuszko-Jakoniuk, Review Interactions between cadmium and zinc in the organism, Food and Chemical Toxicology, volume 39, 2001, pages 967–980.
- [6] World Health Organization, Cadmium in Drinking-water, WHO/SDE/WSH/03.04/80, 2011, https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf
- [7] World Health Organization, Zinc in Drinking-water, WHO/SDE/WSH/03.04/17, 2003, https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/zinc.pdf
- [8] Journal Officiel de la république Algérienne N° 18, Décret exécutif n° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.
- [9] Journal Officiel de la république Algérienne N N° 26, Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.
- [10] J.C. Boeglin, Traitements physico-chimiques de la pollution soluble, Techniques de l'ingénieur, Référence G 1271,1998.
- [11] P. Lakshmiathiraj, G. B. Raju, , M. R. Basariya, S. Parvathy, S. Prabhakar, Removal of Cr (VI) by electrochemical reduction, Separation and Purification Technology, volume 60, 2008, pages 96–102.
- [12] Y.X. Liu, D.X. Yuan ,J.M. Yan, Q.L. Li, T. Ouyang, Electrochemical removal of chromium from aqueous solutions using electrodes of stainless steel nets coated with single wall carbon nanotubes, Journal of Hazardous Materials, Volume 186, Issue 1, 15 February 2011, Pages 473–480.

- [13] C. Hu, Q. Chen, G. Chen, H. Liu, J. Qu., Removal of Se(IV) and Se(VI) from drinking water by coagulation, *Separation and Purification Technology*, volume 142, 2015, pages 65–70.
- [14] G. Montes-Hernandez, F. Renard, R. Chiriach, N. Findling, J. Ghanbaja, F. Toche, Sequential precipitation of a new goethite–calcite nanocomposite and its possible application in the removal of toxic ions from polluted water , *Chemical Engineering Journal*, volume 214, 2013, pages 139–148.
- [15] F. Dardel, « Echange d'ions : principe de base », *Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés*, volume. J2783, 1998, pages 27831-278317.
- [16] R.K. Misra, S.K. Jain, P.K. Khatri, Iminodiacetic acid functionalized cation exchange resin for adsorptive removal of Cr(VI), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from their aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, volume 185, 2011, pages 1508–1512.
- [17] Z. Zainol, M. J. Nicol, Ion-exchange equilibria of Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Mg²⁺ with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748. *Hydrometallurgy*, volume 99, 2009, pages 175–180.
- [18] S.K. Sahu, P. Meshram, B.D. Pandey, V. Kumar, T.R. Mankhand, Removal of chromium (III) by cation exchange resin, Indion 790 for tannery waste treatment. *Hydrometallurgy*, volume 99, 2009, pages 170–174.
- [19] H. Abu Qdais, H. Moussa., Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, *Desalination*, volume 164, 2004, pages 105-110.
- [20] A. Güvenç, B. Karabacakolu, Use of electrodialysis to remove silver ions from model solutions and wastewater. *Desalination*, volume 172, 2005, pages 7-17.
- [21] A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpää, Review Fluoride removal from water by adsorption—A review, *Chemical Engineering Journal*, volume 171, 2011, pages 811– 840.
- [22] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, volume 209, 2014, pages 172–184.
- [23] M. L. Soto, A. Moure, H. Dominguez, J C. Parajo, Review Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption:A review, *Journal of Food Engineering*, volume 105, 2011, pages 1–27.
- [24] T.M.S. Attia, X. L. Hu, D.Q. Yin, Synthesized magnetic nanoparticles coated zeolite for the adsorption of pharmaceutical compounds from aqueous solution using batch and column studies, *Chemosphere*, volume 93, 2013, pages 2076–2085.

Chapitre I: Etude bibliographique

- [25] A. Demirbas. Review, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, volume 157, 2008, pages 220–229.
- [26] P. Debasree, M. Umesh. B. Swarup, A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, volume 2, volume 2014, pages 105 - 128.
- [27] G.M. Gadd, Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, volume 84, 2009, pages 13–28.
- [28] B. Volesky, Z. R. Holan, Biosorption of Heavy Metals, *Biotechnology Progress*, volume 11, 1995, pages 235-250.
- [29] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique Presses Univ. Franche-Comté, 2007 - page 238.
- [30] L.M. Sun, F. Meunier, N. Brodu, M.H. Manero, Adsorption - Aspects théoriques, techniques de l'ingénieur, Référence J2730, 2003.
- [31] L.M. Sun, F. Meunier, G. Baron, Adsorption - Procédés et applications – Généralités, Techniques de L'ingénieur, Référence J2731, 2005.
- [32] C. Morlay. Les carbones activés pour l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux. MATERIAUX 2006 13-17 November 2006 – Dijon, France.
- [33] P. Girods, A. Dufour, V. Fierro, Y. Rogaume, C. Rogaume, A. Zoulalian, A. Celzard, Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities. *Journal of Hazardous Materials*, volume 166, 2009, pages 491–501.
- [34] S. Yorgun, D. Yıldız, Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, volume 53, 2015, pages 122–131.
- [35] G. Hodaifa, S. B. D. Alami, J.M. Ochando-Pulido, M.D. Víctor-Ortega, Iron removal from liquid effluents by olive stones on adsorption column: breakthrough curves. *Ecological Engineering*, volume 73, 2014, pages 270–275.
- [36] I. Kula, M. Uğurlu, H. Karaoğlu, A. Celik, Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresource Technology*, volume 99, 2008, pages 492–501.

Chapitre I: Etude bibliographique

- [37] J. Mohammed, N. S. Nasri, M. A. Ahmed Zaini, U. D. Hamza, F. N. Ani, Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH₃. *International Biodeterioration & Biodegradation*, volume 102, 2015, pages 245 -255.
- [38] I.A. Umar, G. Abdulraheem, S. Bala, S. Muhammad, M. Abdullahi, Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. *International Biodeterioration & Biodegradation*, volume 102, 2015, pages 265-273.
- [39] B. Cagnon, X. Py, Carbonization kinetics of various lignocellulosic precursors, Chapter 21, Nova Science Publishers, 2011.
- [40] M.A. Yahya, Z. Al-Qodah, C.W. Z. Ngah, Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, volume 46, 2015, pages 218–235.
- [41] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul , L. Moscou , R.A. Pierotti , J. Rouquerol, T. Siemieniewska , Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. IUPAC, physical chemistry division. *Pure & apply. Chemistry*, volume 57, N°. 4, 1985, pages 603—619.
- [42] T. Ferreira de Oliveira. Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de Doctorat. Université d'orléans, 2011.
- [43] R. Leyva-Ramos L.A. Bernal-Jacome, I. Acosta-Rodriguez, Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology*, volume 45, 2005, pages 41–49.
- [44] O. Hamdaoui, Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrason. Thèse de doctorat d'état. Université Badji Mokhtar Annaba. 2008.
- [45] K.T. Valsaraj. E. M. Melvin. *Elements of Environmental Engineering : Thermodynamics and Kinitics*, CRC Press, 2009, Page 173.
- [46] Degrémont, *Memento technique de l'eau*, Edition Lavoisier, Tec et doc. Paris. 1989
- [47] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, L. Tifouti, C. Pétrier, Effects of ultrasound on adsorption–desorption of p-chlorophenol on granular activated carbon, *Ultrasonics Sonochemistry*, volume 10, 2003, pages 109-114.
- [48] S. D. Faust, O. M. Aly, *Chemistry of Water Treatment*, Second Edition, CRC Press, 1 juil. 1998, pages 143-146.

Chapitre I: Etude bibliographique

- [49] R. Desjardins. Le traitement des eaux. Presses inter Polytechnique, 1997, page 189.
- [50] G. Sado, M.C. Sado, Les plans d'expériences, Edition AFNOR, 2000, Pages 83-382.
- [51] S. Malamis, E.Katsou, A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms, Volumes 252–253, 15 May 2013, Pages 428-461.
- [52] R. Djeribi, O. Hamdaoui, Sorption of copper (II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick, Desalination, volume 225, 2008, pages 95–112.
- [53] O. Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, Journal of Hazardous Materials, volume 135, 2006, pages 264–273.
- [54] Engineering statistics handbook, Chapter 5. Process Improvement. 2006, <<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/pri.htm>>
- [55] P. Dagnelie. La planification des expériences: choix des traitements et dispositif expérimental. Journal de la Société Française de Statistique, volume 141, issues 1-2, 2000, pages 5-29.
- [56] J.J. Dreesbeke, J. Fine, G. Saporta, Plans d'expériences: applications à l'entreprise, Publié par Editions TECHNIP, 1997.
- [57] A. R. Cestari, E.F.S.Vieira, I.A.de Oliveira, R.E. Bruns, the removal of cu (ii) from aqueous solutions using cross-linked chitosan – evaluation by the factorial design methodology, journal of hazardous materials, volume 143, 2007, pages 8-16.
- [58] J. Goupy, Etude comparative de divers plans d'expériences. Revue statistique appliquée, tome 38, numéro 4, 1990, pages 5-44.
<http://www.numdam.org/item?id=RSA_1990__38_4_5_0>
- [59] Les Plans D'expériences. Tutoriel. Revue Modulad, Numéro 34, 2006.
- [60] J. Antony, Design of Experiments for Engineers and Scientists, Publié par Butterworth-Heinemann, 2003.
- [61] MINITAB. User's Guide 2: Data Analysis and Quality Tools. Release 13 for Windows. February 2000..
https://shamsulsarip.files.wordpress.com/2015/07/minitab_book.pdf
- [62] J. Goupy. Plans d'expériences. Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, volume PE 230, 1998, pages.1-28.

Chapitre I: Etude bibliographique

- [63] B.M. Babic, S.K. Milonjic, M.J. Polovina, S. Čupić, B.V. Kaludjerovic, Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth, *Carbon*, volume 40, issue 7, 2002, pages 1109–1115.
- [64] D. Mohan, K. P. Singh, Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse an agricultural waste, *Water Research*, volume 36, issue 9, 2002, pages 2304–2318.
- [65] R. Leyva-Ramos, L.A. Bernal-Jacome, I. Acosta-Rodriguez, Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution on natural and oxidized corncob. *Separation and Purification Technology*, volume 45, issue 1, 2005, pages 41–49.
- [66] X. Li, Y. Tang, X. Cao, D. Lu, F. Luo, W. Shao, Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, volume 317, issues 1-3, 2008, pages 512–521.
- [67] V. C. Srivastava, I. D. Mall, I.M. Mishra, Removal of cadmium (II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 312, Issues 2–3, 2008, Pages 172–184.
- [68] Y. Xue, H. Hou, S. Zhu, Competitive adsorption of copper (II), cadmium(II), lead(II) and zinc(II) onto basic oxygen furnace slag. *Journal of Hazardous Materials*, volume 162, 2009, pages 391–401.
- [69] N. Atar, A. Olgun, S. Wang et al. Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: Batch and fixed-bed system studies, *Chemical Engineering Journal*, volume 192, 2012, pages 1–7.
- [70] J. Plaza Cazón et al. Zinc and cadmium biosorption by untreated and calcium-treated, *Macrocystis pyrifera* in a batch system, *Bioresource Technology*, volume 116, 2012, pages 195–203.
- [71] P. Cazón J, M. Viera, E. Donati, E. Guibal et al. Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes. *Journal of Environmental Management*, volume 129, 2013, pages 423–434.
- [72] A. Bogusz, P. Oleszczuk, R. Dobrowolski, Application of laboratory prepared and commercially available biochars to adsorption of cadmium, copper and zinc ions from water. *Bioresource Technology*, volume 196, 2015, pages 540–549.
- [73] A.M. Vargas, A.L. Cazetta, C.A. Garcia, J.C. Moraes, E.M. Nogami, E. Lenzi, W.F. Costa, V.C. Almeida, Preparation and characterization of activated carbon from a new raw

lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods. *Journal of Environmental Management*, volume 92, 2011, pages 178-184.

[74] Y. Liu, Y. Guo, W. Gao, Z. Wang, Y. Ma, Z. Wang, Simultaneous preparation of silica and activated carbon from rice husk ash. *Journal of Cleaner Production*, volume 32, 2012, pages 204-209.

[75] Y. Xin, L. Jinchang, G. Guozhuo, J. Yu, X. Qiang, Preparation and modification of activated carbon for benzene adsorption by steam activation in the presence of KOH. *International Journal of Mining Science and Technology*, volume 23, issue 3, 2013, pages 395–401.

[76] J. Liu, Y. Li, K. Li, Optimization of preparation of microporous activated carbon with high surface area from *Spartina alterniflora* and its p-nitroaniline adsorption characteristics. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, volume 1, issue 3, 2013, pages 389–397.

[77] J. Kong, Q. Yue, L. Huang, Y. Gao, Y. Sun, B. Gao, Q. Li, Y. Wang. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation. *Chemical Engineering Journal*, volume 221, 2013, pages 62–71.

[78] M. Asadullah, I. Jahan, M. B. Ahmed, P. Adawiyah, N. H. Malek, M. S. Rahman, Preparation of microporous activated carbon and its modification for arsenic removal from water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, volume 20, 2014, pages 887– 896.

[79] M. Danish, R. Hashim, M.N. MohamadIbrahim, O. Sulaiman, Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stone biomass. *Biomass and Bioenergy*, volume 61, 2014, pages 167-178.

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE II :
ELIMINATION DU CADMIUM
ET DU ZINC PAR ADSORPTION
SUR LA SCIURE DE BOIS

Introduction

Dans cette partie, la sciure de bois est utilisée comme un biosorbant pour éliminer simultanément les ions de cadmium et de zinc d'une solution aqueuse. Les expériences sont organisées selon le plan d'expériences de Plackett-Burman afin d'identifier les facteurs les plus influant sur le rendement d'élimination de ces métaux.

Les objectifs tracés dans cette partie sont :

- a- Evaluation de l'élimination simultanée du cadmium et du zinc dans différentes conditions opératoires.
- b- Optimisation des conditions du travail pour augmenter le rendement d'élimination des métaux.
- c- Donner une idée sur le mécanisme d'élimination des métaux.

II.1 Méthodologie expérimentale

Les expériences de la biosorption du Zn et du Cd se sont déroulées dans différentes conditions expérimentales selon la matrice développée par le plan de Plackett Burman. L'élimination simultanée des métaux est évaluée par le rendement d'élimination Y% calculé pour chaque métal par la formule suivante (Eq. II.1) :

$$Y\% = 100 * (C_0 - C_f)/C_0 \quad \text{(II.1)}$$

Où C_0 et C_f sont respectivement les concentrations initiale et finale en métal mesurées dans chaque expérience.

Le traitement statistique des résultats expérimentaux a permis d'identifier les conditions optimales d'élimination des métaux et de développer un modèle mathématique en reliant le rendement d'élimination en fonction des facteurs ou des paramètres opératoires les plus influençant le rendement.

II.2 Matériel, solutions et méthodes

II.2.1 Préparation de la sciure

La sciure de bois est utilisée directement dans les expériences de la biosorption sans aucun prétraitement chimique. Elle est séchée sous soleil jusqu'à un poids constant. Elle est broyée et tamisée pour récupérer les fractions de 0,5-1,25 mm et 1,25 -2 mm de diamètre. Enfin, ces fractions sont conservées dans un boîte immédiatement fermée dans un dessiccateur jusqu'à son utilisation. Deux types de sciure (rouge et hêtre) sont obtenus à partir de l'industrie locale et à partir de deux sources différentes pour obtenir des copeaux de sciure de différentes formes.

II.2.2 Solutions

Les solutions aqueuses de cadmium et de zinc sont préparées par la mise en solution de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et ZnSO_4 simultanément. L'ajustement du pH est effectué par NaOH et H_2SO_4 . Les produits utilisés sont des produits d'analyse de la compagnie Merck.



Figure II.1 : Échantillons de la sciure de bois utilisée



Figure II.2 : Schéma expérimental de la biosorption en mode statique

II.2.3 Biosorption en batch

Les expériences de la biosorption de Zn et Cd sur la sciure de bois se sont déroulées dans un réacteur fermé et parfaitement agité de 250 mL où 100 mL de volume. La solution à traiter est agitée à l'aide d'un agitateur mécanique avec une masse du biosorbant (Figure II.2). Cette dernière et les autres paramètres opératoires sont définis par la matrice expérimentale de Plackett Burman.

Après un temps de contact de 0,5 h ou 2 h fixé selon l'expérience, les concentrations finales de métaux en solution sont mesurées à l'aide de l'appareil de l'absorption atomique SHIMAZU AA6200 à 300 et 270 nm respectivement pour le zinc et le cadmium. Cette méthode permet de mesurer les concentrations à partir de courbes d'étalonnage (Figure II.3 et Figure II.4) de cadmium dans la gamme de détection de 0,05 ppm à 1 ppm avec une limite de détection de 0,01 ppm et de 0,5 ppm à 10 ppm de zinc dans la gamme détection de 0,05 ppm à 1 ppm avec une limite de détection de 0,01 ppm.

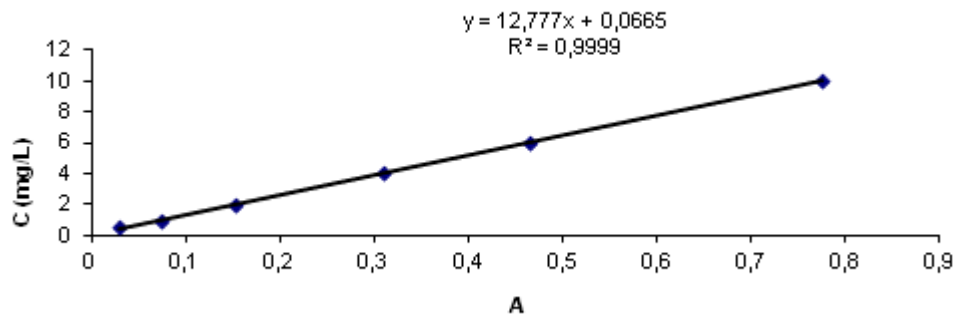


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage pour Zn

:

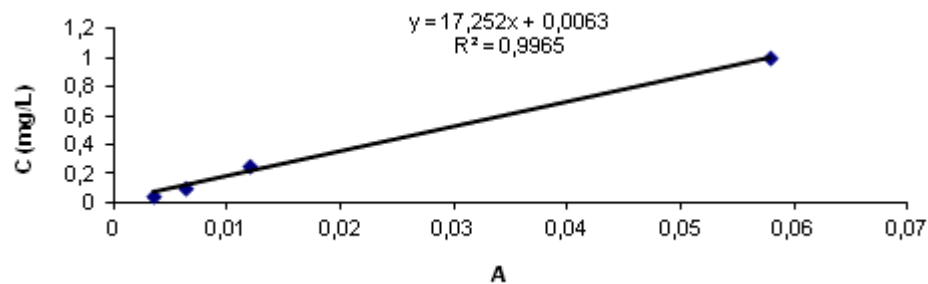


Figure II.4 : Courbe d'étalonnage pour Cd

II.2.4 Planification des expériences

En commençant par onze paramètres opératoires (type, source, taille et quantité de sciure, température, pH initial, temps de contact, vitesse d'agitation, concentrations de Zn, Cd et sel), le plan de Plackett Burman est utilisé pour identifier les facteurs les plus influençant sur le rendement d'élimination simultanée des métaux en exécutant douze essais seulement. Les expériences de la biosorption sont planifiées à l'aide de plan de Plackett Burman. Les paramètres opératoires et leurs domaines d'étude sont regroupés dans le tableau II.1, la matrice expérimentale et le rendement d'élimination dans le tableau II.2.

Tableau II.1 : Niveaux et unités des onze facteurs étudiés.

Facteur	Nomenclature	Unité	Niveau	
			bas (-1)	haut (+1)
A Type de sciure	Type	-	Rouge	Hêtre
B Source de sciure	Source	-	Source 1	Source 2
C Taille de sciure	Taille	-	petite	Grande
D Masse de sciure	Masse	g	0,5	2
E [Cd] ₀	[Cd] ₀	mg/l	10	30
F [Zn] ₀	[Zn] ₀	mg/l	10	30
G Temps de contact	Temps	min	5	30
H Température	Température	°C	25	40
I Vitesse d'agitation	Agitation	tr/min	150	300
J pH initial	pH ₀	-	3	6
K Concentration de sel	[Na ₂ SO ₄] ₀	mg/l	0	30
	Na ₂ SO ₄			

Tableau II.2: Matrice de Plackett Burman (11 facteurs /12 expériences doublées) et les rendements d'élimination des métaux.

Expérience	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	Y (%)	Y (%)
												(Zn)	(Cd)
1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	32,40	20,60
2	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	12,97	21,00
3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	25,80	18,40
4	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	14,93	33,80
5	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	45,40	77,70
6	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	17,83	17,77
7	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	42,10	51,30
8	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	29,90	25,90
9	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	23,60	1,17
10	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	49,80	55,10
11	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	24,33	12,17
12	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	2,00	7,23
13	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	32,00	14,90
14	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	16,43	15,30
15	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	25,80	21,60
16	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	16,07	34,50
17	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	46,50	79,40
18	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	14,73	17,77
19	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	38,10	51,30
20	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	26,90	24,90
21	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	21,90	4,03
22	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	48,70	52,43
23	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	26,17	7,33
24	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0,00	0,00

II.3 Interprétation des résultats

II.3.1 Elimination des métaux lourds par la sciure de bois

- a- D'après les résultats apparus dans le tableau précédent, on remarque que le rendement de l'élimination simultanée des métaux lourds ainsi que l'affinité du biosorbant vis-à-vis du biosorbat sont différents d'une expérience à une autre selon les conditions opératoires appliquées dans chaque expérience.
- b- Les conditions les plus favorables selon la matrice expérimentale pour le cadmium sont celles dans les expériences 5 et 17 avec un rendement de 79,4 et 77,7 % respectivement et pour le zinc on trouve celles des expériences 10 et 22 avec des rendements de 49,8 et 48,7% respectivement.
- c- Les expériences 9 et 24 représentent les conditions les plus défavorables pour le cadmium avec des rendements de 0 et 4,03 % et pour le zinc, on trouve les expériences 12 et 24 avec des rendements de 2 et 0 % respectivement.

D'après ces remarques, on peut conclure que les conditions opératoires jouent des rôles différents et plus ou moins importants sur l'élimination des différents métaux.

II.3.2 Effet des paramètres opératoires sur la biosorption des métaux lourds par la sciure de bois

Les facteurs ou les paramètres importants (diagramme de Pareto)

En utilisant le logiciel Minitab, le diagramme de Pareto des effets a été utilisé pour identifier les facteurs importants (figure II.3 et II.4). Le diagramme représente les effets importants comme des barres horizontales traversées ou non par un axe vertical. Les effets qui traversent l'axe vertical représentent une signification statistique pour une valeur donnée de P [1] (dans notre cas $P=0,05$). Le diagramme de Pareto des effets montre que la concentration initiale de Zn et la masse de la sciure sont les facteurs les plus importants influençant l'efficacité de l'élimination du zinc (Figure II.5).

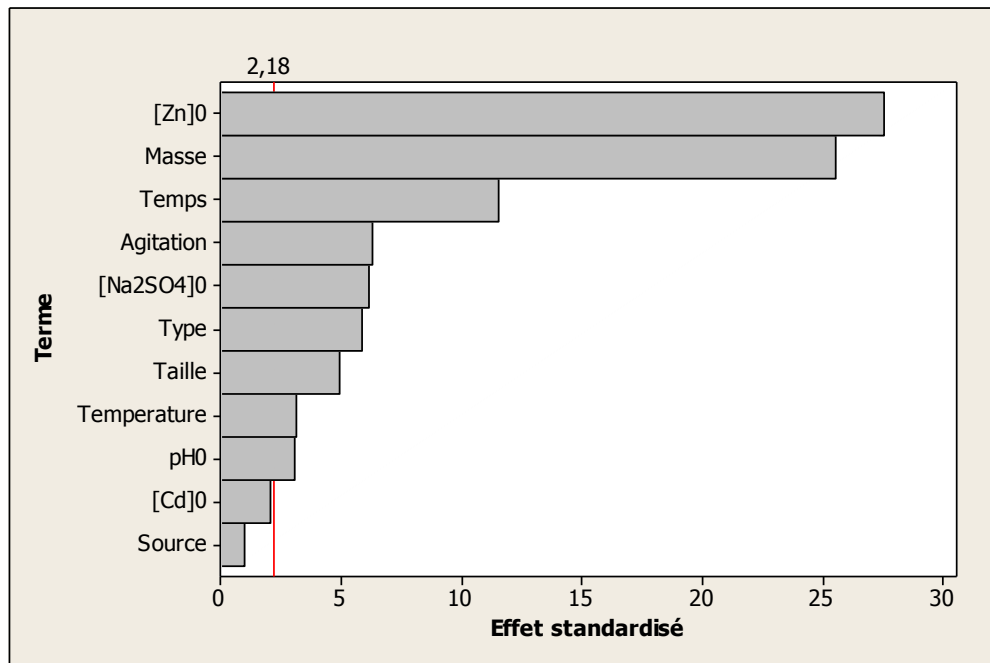


Figure II.5: Diagramme de Pareto des effets standardisés (réponse Y% (Zn))

Il se peut que le nombre de sites de la biosorption soit relativement grand quand la masse de sciure augmente ou la concentration initiale du métal diminue. Dans les deux cas, l'élimination du zinc est élevée, le temps de contact représente le 3^{ème} effet important ce qui conduit à une cinétique lente.

La source de la sciure et la présence de cadmium dans la solution n'ont pas des effets sur l'élimination du zinc. Les autres paramètres représentent des effets modérés.

D'autre part, l'élimination du cadmium (Figure II.6) est plus affectée par la présence du zinc dans la solution [2-4].

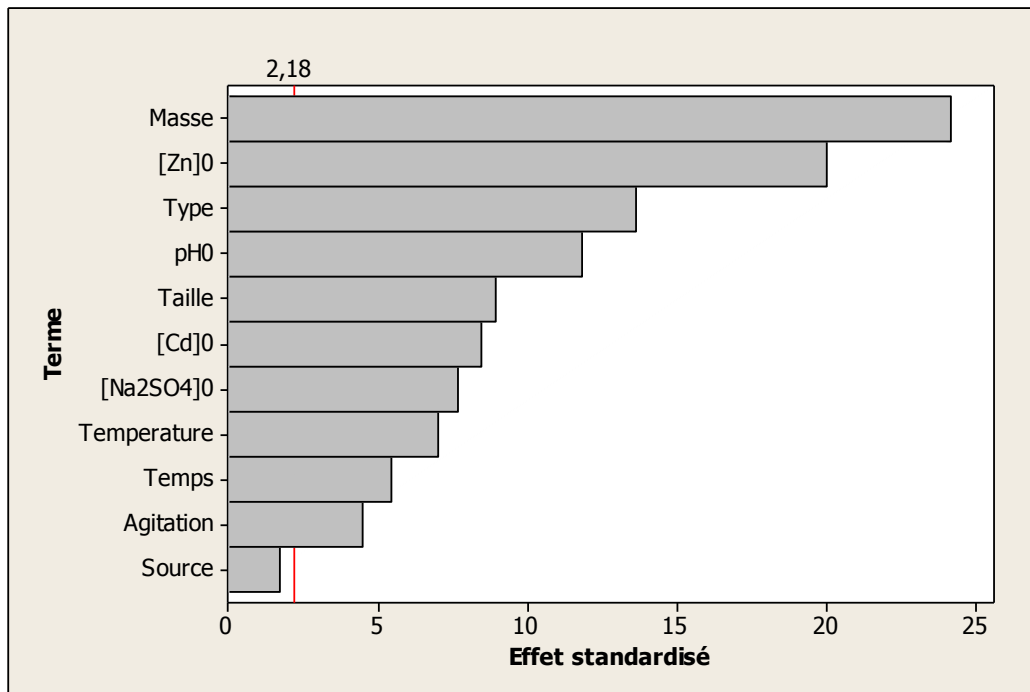


Figure II.6: Diagramme de Pareto des effets standardisés (réponse Y Cd%)

Le type, le pH, la taille deviennent plus importants dans ce cas en comparant avec les résultats du zinc. Le temps n'est pas important ce qui indique que le phénomène peut avoir une cinétique rapide. Les autres paramètres ont les mêmes effets dans les deux cas.

Effet principaux

Le diagramme des effets principaux est plus utilisé quand il y a plusieurs facteurs (Figures II.7 et Figure II. 8). La représentation du changement des niveaux des facteurs peut être utilisée pour déduire les facteurs qui influencent plus sur les réponses.

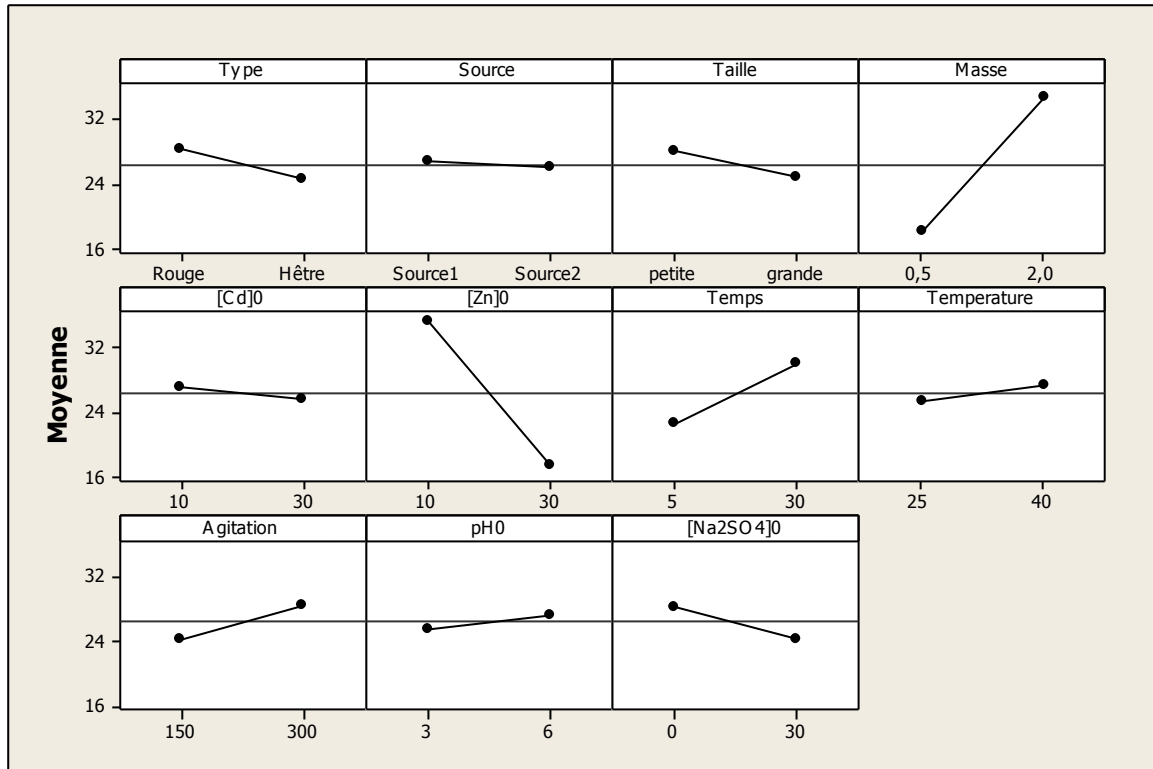


Figure II.7: Diagramme des effets principaux (réponse $Y_{Zn\%}$)

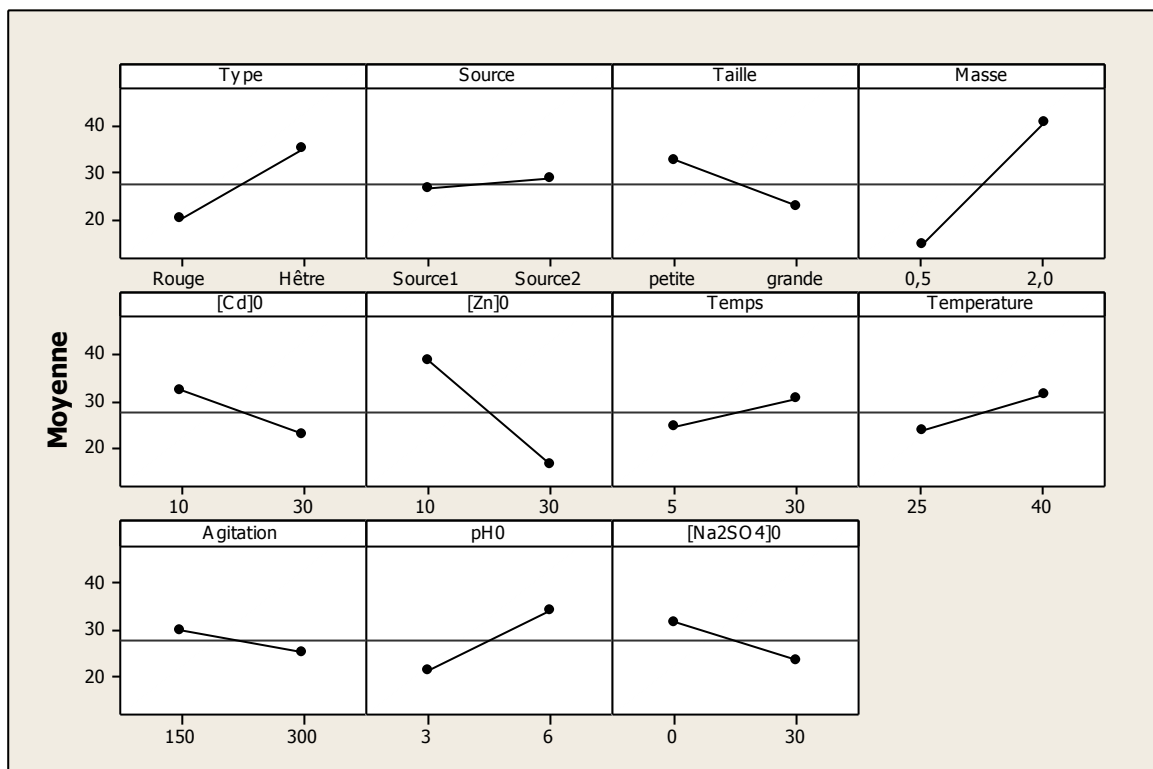


Figure II.8: Diagramme des effets principaux (réponse $Y_{Cd\%}$)

Dans le cas d'un facteur à deux niveaux, la réponse augmente ou diminue de niveau bas au niveau haut. La différence dans la réponse représente l'effet principal du facteur (Figures II.7 et Figure II.8).

Pour déterminer les effets principaux significatifs, le paramètre statistique p dans le tableau II.3 et II. 4 est comparé avec un autre paramètre alpha (dans notre cas alpha = 0,05) qui représente le pourcentage de risque dans le traitement statistique.

Tableau II.3: Effets et coefficients de rendement (Zn).

<i>Terme</i>	<i>Effet</i>	<i>Coef. regression</i>	<i>Valeur de P</i>
Constant	0.00	26.432	0.000
Type	-3.786	-1.893	0.000
Source	-0.631	-0.315	0.351
Taille	-3.164	-1.582	0.000
Masse	16.553	8.276	0.000
[Cd]0	-1.319	-0.660	0.065
[Zn]0	-17.886	-8.943	0.000
Temps	7.447	3.724	0.000
Température	1.986	0.993	0.010
Agitation	4.081	2.040	0.000
pH ₀	1.947	0.974	0.011
[Na ₂ SO ₄] ₀	-3.964	-1.982	0.000

CHAPITRE II : ELIMINATION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR BIOSORPTION SUR LA SCIURE DE BOIS

Si la valeur de P d'un facteur est inférieure ou égale à la valeur de α (pourcentage de risque), on dit que le facteur a un effet significatif sur la réponse [5].

D'après les résultats des tableaux II-3 ci-dessus, on observe que les effets de la masse de sciure, la concentration initiale de zinc et de temps de contact sont les facteurs les plus importants et les plus significatifs sur le rendement de l'élimination du zinc.

Les autres facteurs ne sont pas importants et peuvent être considérés comme négligeables.

Pour le cadmium, dix paramètres sont importants, la source est le seul paramètre non important.

Tableau II.4: Effets et coefficients de rendement (Cd).

<i>Terme</i>	<i>Effet</i>	<i>Coef. regression</i>	<i>Valeur de P</i>
constant	0.00	27.73	0.000
Type	14.79	7.40	0.000
Source	1.86	0.93	0.114
Taille	-9.71	-4.85	0.000
Masse	26.29	13.14	0.000
[Cd] ₀	-9.20	-4.60	0.000
[Zn] ₀	-21.74	-10.87	0.000
Temps	5.91	2.96	0.000
Température	7.61	3.81	0.000
Agitation	-4.86	-2.43	0.001
pH ₀	12.86	6.43	0.000
[Na ₂ SO ₄] ₀	-8.35	-4.18	0,000

II.3.3 Modélisation

Deux modèles mathématiques (équations II.2 et II.3) reliant le rendement d'élimination des métaux et les paramètres opératoires importants peuvent être déduits en utilisant les coefficients de régression représentés dans les tableaux II. 3 et II.4.

$$Y_{Zn}(\%) = 26,432 + 8,276 * masse - 8,943 * Zn_0 + 3,724 * temps \quad (II.2)$$

Avec un coefficient de corrélation de 88,57%.

$$Y_{Cd}(\%) = 27,73 + 13,14 * masse - 10,87 * Zn_0 + 2,96 * temps + 7,40 * type - 4,85 * taille + 6,43 * pH - 4,18 * sel - 2,42 * agitation - 4,60 Cd_0 + 3,81 * température \quad (II.3)$$

Avec un coefficient de corrélation de 98,38 % .

D'après ces deux modèles, on remarque que le cadmium est plus sensible à la variation des conditions opératoires. Cette remarque est en accord avec la référence [6] concernant l'élimination du cuivre sur une sciure de bois modifiée où ils ont trouvé que tous les paramètres étudiés (masse biosorbant (0,3-0,9g/100ml), concentration initiale du cadmium (5-45mg/L), pH(2-8), temps(30-270min), Température(20-40°C)) ont des effets significatifs sur la quantité biosorbée du métal.

II.3.4 Conditions optimales d'élimination du cadmium et du zinc

La figure II.9 résume les effets des paramètres étudiés sur la biosorption simultanée de Cd et de Zn sur la sciure de bois. D'après cette figure, on peut conclure les conditions opératoires optimales pour l'élimination des deux métaux sur la sciure de bois.

Pour le cadmium : Type 2, Taille1, Masse2, [Cd]₀ 1, [Zn]₀ 1, Temps2, Température2, Agitation1, pH₀2, [Na₂SO₄]₀ 1.

Pour le zinc : Type1, Taille1, Masse2, [Cd]₀ 1, [Zn]₀ 1, Temps2, Température2, Agitation2, pH₀2, [Na₂SO₄]₀ 1.

La source n'est pas un paramètre significatif sur l'élimination des métaux.

Si on applique ces conditions dans l'équation II.2 et l'équation II.3, on trouve les meilleurs rendements qu'on peut atteindre et qui sont 88% pour le cadmium et 47% pour le zinc.

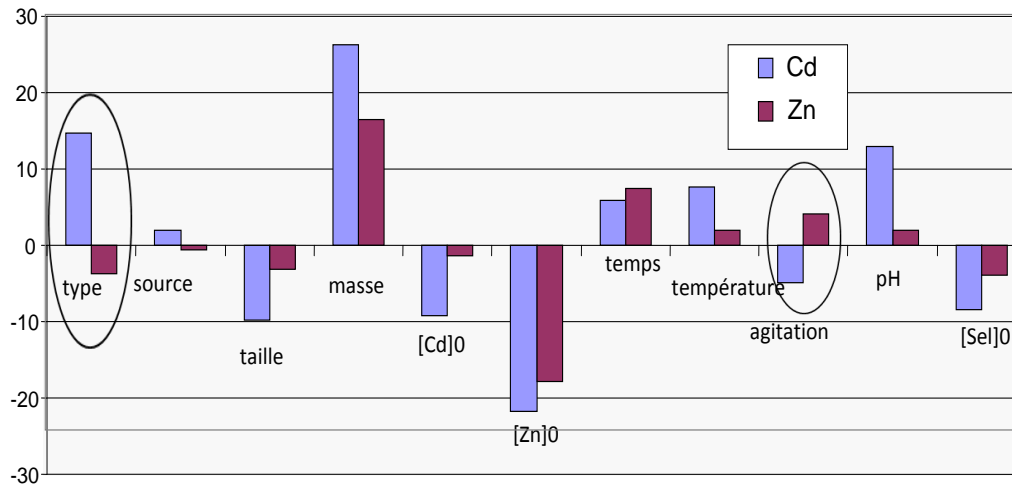


Figure II.9: Effets principaux sur l'élimination du Cd et du Zn simultanément.

II.3.5 Mécanisme de l'élimination

D'après les résultats cités auparavant, on peut donner les hypothèses suivantes concernant le mécanisme opérationnel de l'élimination des métaux par la sciure de bois.

- a- La sciure du bois hêtre élimine mieux les ions de cadmium [7-9] de la solution alors que la sciure du bois rouge favorise l'élimination du zinc [10].

La sciure de bois rouge est plus poreuse que celle de bois hêtre ; elle a une surface spécifique plus grande ce qui engendre beaucoup de sites de contact.

Les atomes de zinc avec une taille plus petite que celle du cadmium et peuvent donc occuper facilement les sites dans les pores.

Le cadmium avec une taille plus grande ne peut rester qu'à la surface extérieure.

Il y a probablement un échange cationique à la surface du bois hêtre.

- b- L'effet de la taille de la sciure n'est pas important pour le zinc par rapport au cadmium. En plus de leur adsorption spécifique à la surface, cela peut être expliqué par la diffusion lente des atomes de zinc dans le volume qui est constant pour les deux tailles différentes.

- c- La masse de la sciure est un paramètre très important pour le cadmium et le zinc à cause de la surface d'échange qui est grande et des sites d'adsorption qui sont nombreux. A l'équilibre, la masse de la sciure devient saturée et le surplus du métal reste en solution [11].
- d- Dans la littérature [2,4], il est observé que les ions de zinc ont un effet négatif sur les ions de cadmium mais l'effet de cadmium sur le zinc n'est pas important.
- e- L'effet positif du temps montre que l'élimination du zinc est lente par rapport à celle du cadmium. Cela peut être expliqué par le fait que le cadmium se biosorbe à la surface externe seulement de la sciure et le zinc entre à l'intérieur ce qui requiert plus de temps.
- f- Quand la température augmente de 15 à 40°C, la biosorption du métal augmente ce qui indique que la biosorption est endothermique [7,12].
- g- L'augmentation dans la vitesse d'agitation diminue la biosorption du cadmium; les atomes de zinc peuvent remplacer les atomes de cadmium qui se détachent de la surface du biosorbant.
- h- Les effets du pH acide (pH =3) et des sels sont des effets négatifs ce qui est expliqué par la compétition entre les métaux à éliminer et les ions H^+ du milieu fortement acide ou les ions Na^+ du sel [12-15].
- i- Dans cette étude, la quantité éliminée de cadmium est plus grande que celle du zinc. Ce phénomène est expliqué par ceci [16] :
- Une grande quantité des métaux lourds peut entraîner un moment énergétique élevé, ce qui peut faciliter la biosorption des métaux lourds par l'augmentation de la probabilité d'une collision effective efficace, entre le métal et la surface du solide.
 - Dans le procédé d'échange d'ions, les ions multivalents les plus larges sont plus effectivement éliminés que les petits.

- La biosorption des métaux est favorable quand leur rayon ionique hydraté est petit (Tableau II.5).
- L'électronégativité de Pauling de l'atome élevée (Tableau II.5) permet une sorption facile des ions.
- L'effet global sera en fonction de la combinaison de tous les facteurs cités ci-dessus.
- Les mécanismes de la biosorption de cadmium et de zinc peuvent être différents. C'est une adsorption ou échange cationique à la surface externe de la sciure de bois pour le cadmium et une biosorption dans le volume pour le zinc.

Tableau II.5: Propriétés sélectives des ions de Cd et de Zn.

Ion métallique	Rayon ionique (Å)	Rayon ionique hydraté (Å)	Pauling's electronegativity
Cd^{2+}	0,95	4,26	1,69
Zn^{2+}	0,74	4,30	1,65

Conclusion

Les expériences de la biosorption simultanée des métaux lourds sur la sciure de bois exécutées à partir de la matrice expérimentale de Plackett Burman représentent des rendements d'élimination variant de 0 jusqu'au 50% pour le zinc et de 0 jusqu'au 80% pour le cadmium.

Le traitement statistique de ces données montre que les conditions opératoires jouent des rôles différents et plus ou moins importants sur l'élimination des métaux où on a trouvé que le cadmium est le plus sensible à la variation des conditions opératoires.

Les mécanismes d'élimination des métaux sur la sciure de bois ont été aussi discutés dans cette partie. On a suggéré que le cadmium reste à la surface de la sciure et le zinc se biosorbe à l'intérieur.

L'effet négatif du sel Na_2SO_4 sur le rendement d'élimination des métaux pourrait être exploité par la suite dans l'étape de la régénération du biosorbant.

Enfin, la sciure de bois a présenté une capacité d'élimination simultanée des ions de cadmium et de zinc contenus dans des solutions aqueuses, ce déchet solide peut donc être valorisé dans le traitement à moindre coût des eaux contaminées par les métaux lourds.

La recherche des nouveaux biosorbants avec une capacité de fixation plus grande des métaux reste notre objectif. Par la suite, d'autres déchets d'origine végétale vont être examinés dans l'élimination des métaux lourds. On s'intéressera aux noyaux et à l'écorce du jujubier.

Références

- [1] L. Loukas, A placket-burman screening design directs the efficient formulation of multicomponent DRV liposomes, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, volume 26, issue 2, 2001, pages 255–263.
- [2] A.S. Luna, A.L. Costa, A.C. Da Costa, C.A. Henriques, Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*, *Bioresource Technology*, volume 101, 2010, pages 5104–5111.
- [3] V. Antoniadis, C.D. Tsadilas, Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono and multimetal systems, *Applied Geochemistry*, volume 22, 2007, pages 2375–2380.
- [4] M.R. Fagundes-Klen, P. Ferri, T.D. Martins, C.R.G. Tavares, E.A. Silva, Equilibrium study of the binary mixture of cadmium– zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network, *Biochemical Engineering Journal*, volume 34, 2007, pages 136–146.
- [5] A.G. Lewis, D. Mathieu, R. Phan-Tan-Luu, *Pharmaceutical Experimental Design*, Edited by Informa Health Care, 1998.
- [6] M. H. Kalavathy, I. Regupathib, M. G. Pillai, L. R. Miranda, Modelling, analysis and optimization of adsorption parameters for H_3PO_4 activated rubber wood sawdust using response surface methodology (RSM), *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, volume 70, 2008, pages 35–45.

- [7] D. Mohan, K.P. Singh, Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse agricultural waste, *Water Resources*, volume 36, 2002, pages 2304–2318.
- [8] K.K.H. Choy, G. McKay, Sorption of metal ions from aqueous solution using bone char, *Environment International*, 31, 2005, pages 845–854.
- [9] V. Antoniadis, C.D. Tsadilas, D.J. Ashworth, Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge amended soil, *Chemosphere*, volume 68, 2007, pages 489–494.
- [10] A.B. Pe´rez-Mari´n, A. Ballester, F. Gonza´lez, M.L. Bla´zquez, J. A. Mun˜ oz, J. Sa´ez, V. M Zapata, Study of cadmium, zinc and lead biosorption by orange wastes using the subsequent addition method, *Bioresources Technology*, volume 99, 2008, pages 8101–8106.
- [11] V. C. Srivastava, I. D. Mall, I. M. Mishra, Removal of cadmium (II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 312, Issues 2–3, 15 January 2008, Pages 172–184.
- [12] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Optimization of parameters for adsorption of metal ions onto rice husk ash using Taguchi’s experimental design methodology, *Chemical Engineering Journal*, volume 140, 2008, pages 136–144.
- [13] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Removal of cadmium (II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash, *Colloids and Surfaces A*, volume 312, 2008, pages 172–184.
- [14] C. Gabaldon, P. Marzal, J. Ferrer, A. Seco, Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon, *Water Resources*, volume 30, 1996, pages 3050–3060.
- [15] R.J. Martins, R. Pardo, R.A. Boaventura, Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: Effect of temperature, pH and water hardness, *Water Resources*, volume 38, 2004, pages 693–699.
- [16] L. Bouziane, F. Bendebane, F. Ismail, R. Delimi, Removal of zinc and cadmium from an aqueous solution using sawdust as a low-cost biosorbent: application of Plackett–Burman design, volume 49, 2012, pages 189–199.

CHAPITRE III :
ELIMINATION DU CADMIUM
ET DU ZINC PAR ADSORPTION
SUR L'ECORCE ET NOYAUX DE JUJUBE

Introduction

Le jujubier (*Zizyphus Jujuba* Miller) est un petit arbre spontané et cultivé dans la plupart des pays de méditerranéens et se produit en grand nombre dans le territoire de la région de Annaba (Edough). De cette région, on va utiliser l'écorce et les noyaux de jujube (fruit de l'arbre) comme biosorbants pour éliminer les ions de cadmium et du zinc présents dans des solutions aqueuses. Le plan factoriel fractionnel est choisi comme méthodologie pour atteindre les objectifs tracés suivants :

- a- Evaluer l'élimination du zinc et du cadmium séparément d'une solution aqueuse par l'écorce et les noyaux de jujubier dans différentes conditions opératoires.
- b- Optimiser des conditions du travail donnant un rendement d'élimination des métaux le plus élevé.
- c- Vérifier l'affinité relative ou non entre les biosorbants et chacun des biosorbats à partir de l'étude des effets du biosorbant, le biosorbat et l'interaction biosorbat-biosorbant sur le rendement d'élimination des métaux.
- d- Donner une idée sur le mécanisme d'élimination des métaux.
- e- Comparer les quantités en métaux éliminées avec celles trouvées antérieurement.

III.1 Méthodologie expérimentale

Les expériences de la biosorption se sont déroulées dans un réacteur en batch où l'élimination des deux métaux (cadmium et zinc) se fait séparément. Le plan factoriel fractionnel 2^{5-1} est utilisé pour planifier les expériences.

Cinq paramètres opératoires ont été choisis pour étudier leurs effets sur l'élimination des métaux et qui sont : Type biosorbant, type biosorbat, concentration initiale du métal, pH initial et la température. La réponse ou le paramètre à suivre est le rendement d'élimination des métaux $Y\%$ calculé par la formule de l'équation II.1.

Le traitement statistique des résultats expérimentaux a permis d'identifier les conditions optimales d'élimination des métaux, de vérifier la sélectivité des biosorbant vis-à-vis les biosorbats et de développer un modèle mathématique qui relie le rendement d'élimination par les facteurs ou les paramètres opératoires les plus influençants.

III.2 Produits, matériel et méthodes

III.2.1 Ecorce et noyaux de jujubier

L'écorce et noyaux de jujubier sont collectés dans la région de Annaba durant la période de septembre 2012 (Figure III.1). Les noyaux sont débarrassés totalement du char de jujube ensuite cassés à l'aide des pierres pour récupérer la coque et enlever les amandes (Figure III.2).



Figure III.1: Jujubier, jujube et écorce du jujubier

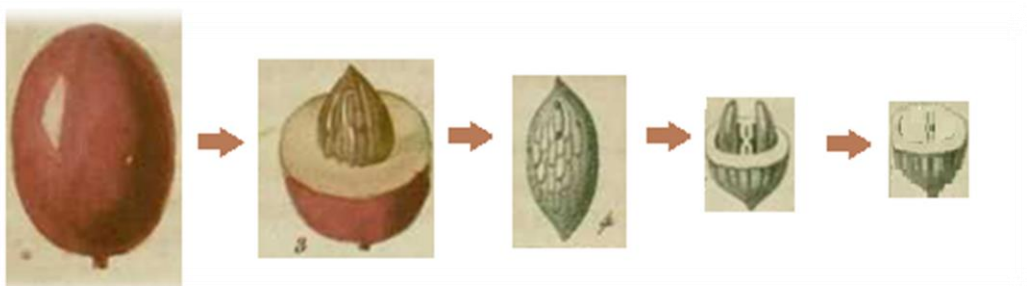


Figure III.2 : Etapes de récupération de la coque de noyaux de jujube.

Par la suite, la coque du jujube obtenue ainsi que l'écorce sont lavées, séchées au soleil, broyées et tamisées pour récupérer des fractions dont le diamètre est compris entre 0,5 et 1mm.

CHAPITRE III : ELIMINATION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR BIOSORPTION SUR L'ECORCE ET NOYAUX DE JUJUBE

Finalement, les tamisats sont lavés plusieurs fois jusqu'à la disparition totale de la couleur de l'eau de lavage, puis séchés à 50°C et conservés dans des boîtes immédiatement fermées dans un dessiccateur jusqu'à leur utilisation. L'analyse de l'infrarouge à transmission de Fourier (IRTF) de l'écorce et noyaux de jujubier a été faite dans le laboratoire CNRS-Orléans, France à l'aide d'un spectromètre IR-TF Nicolet 6700.

III.2.2 Protocole expérimental

Les expériences de la biosorption se déroulent toujours dans un réacteur fermé et parfaitement agité comme il est décrit dans le paragraphe (II.2.3), seulement les conditions de travail se changent.

- Les solutions de cadmium et de zinc à traiter sont préparées séparément.
- Le temps de contact est fixé 1 heure de temps (temps préalablement fixé et suffisant pour atteindre l'équilibre chimique).
- La vitesse d'agitation est constante (150 tr/min).
- La masse du biosorbant est de 1g.

III.2.3 Planification des expériences

Les autres conditions de travail changent d'une expérience à une autre selon la matrice expérimentale développée par le plan factoriel fractionnel 2^{5-1} (Tableaux III.1 et III.2).

Tableau III.1 : Niveaux et unités des 11 facteurs étudiés

Facteur	Nomenclature	Unité	Niveau	
			bas (-1)	haut (+1)
A Type du biosorbant	Biosorbant	-	Noyaux	Ecorce
B Type du biosorbat	Biosorbat	-	Zn	Cd
C Concentration initiale du métal	Concentration	mg/L	10	30
D pH	pH	-	3	6
E Température	Température	°C	15	30

**CHAPITRE III : ELIMINATION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR BIOSORPTION SUR
L'ECORCE ET NOYAUX DE JUJUBE**

Tableau III.2: Matrice du plan factoriel fractionnel 2^{5-1} (5 facteurs /16 expériences) et les rendements d'élimination des métaux

	Biosorbant	Biosorbat	Concentration	pH	Température	
Expérience	-1 : Noyaux	Zn	10 mg/L	3	15°C	Y (%)
	+1 : Ecorce	Cd	30 mg/L	6	30°C	
1	1	1	1	-1	-1	76,90
2	1	1	1	1	1	93,57
3	-1	-1	-1	-1	1	05,85
4	1	-1	1	-1	1	66,65
5	-1	-1	1	-1	-1	65,47
6	1	-1	-1	1	1	86,42
7	1	-1	-1	-1	-1	92,56
8	-1	-1	1	1	1	69,97
9	-1	-1	-1	1	-1	16,14
10	1	1	-1	-1	1	72,75
11	-1	1	1	-1	1	56,12
12	1	1	-1	1	-1	96,58
13	-1	1	1	1	-1	62,90
14	-1	1	-1	1	1	17,00
15	1	-1	1	1	-1	82,26
16	-1	1	-1	-1	-1	08,03

III.3 Interprétation des résultats

III.3.1 Elimination des métaux lourds par l'écorce et les noyaux de jujube

- a- Le rendement d'élimination des métaux lourds ainsi que l'affinité du biosorbant vis-à-vis le biosorbat sont toujours différents d'une expérience à une autre selon les conditions opératoires appliquées dans chaque expérience.
- b- Les conditions les plus favorables selon la matrice expérimentale pour le cadmium sont celles dans les expériences 2 et 12 avec un rendement de 93,57 et 96,58 % respectivement. Alors que pour le zinc on trouve celles des expériences 6 et 7 avec des rendements de 86,42 et 96,58 % respectivement.
- c- L'expérience 16 représente les conditions les plus défavorables pour le cadmium avec un rendement de 8,03 % et l'expérience 3 représente les conditions les plus défavorables pour le zinc avec un rendement de 5,85 %

La variation dans la réponse d'une expérience à une autre nous a conduits à chercher les effets des paramètres opératoires sur l'élimination des métaux.

III.3.2 Effet des paramètres opératoires sur la biosorption des métaux lourds sur l'écorce et les noyaux de jujube

Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto des effets représenté dans la figure III.3, montre que le type du biosorbant, la concentration initiale du métal à éliminer, le pH et les interactions Biosorbant-Concentration et pH-température sont les facteurs et les interactions les plus importants dans l'élimination des métaux.

Aussi d'après ce diagramme, la température et le type du biosorbant et les autres interactions comme par exemple l'interaction Biosorbat-Biosorbant n'ont pas des effets importants sur le rendement d'élimination des métaux. Cela nous indique qu'il n'y a pas une affinité relative entre les biosorbants et chacun des biosorbats.

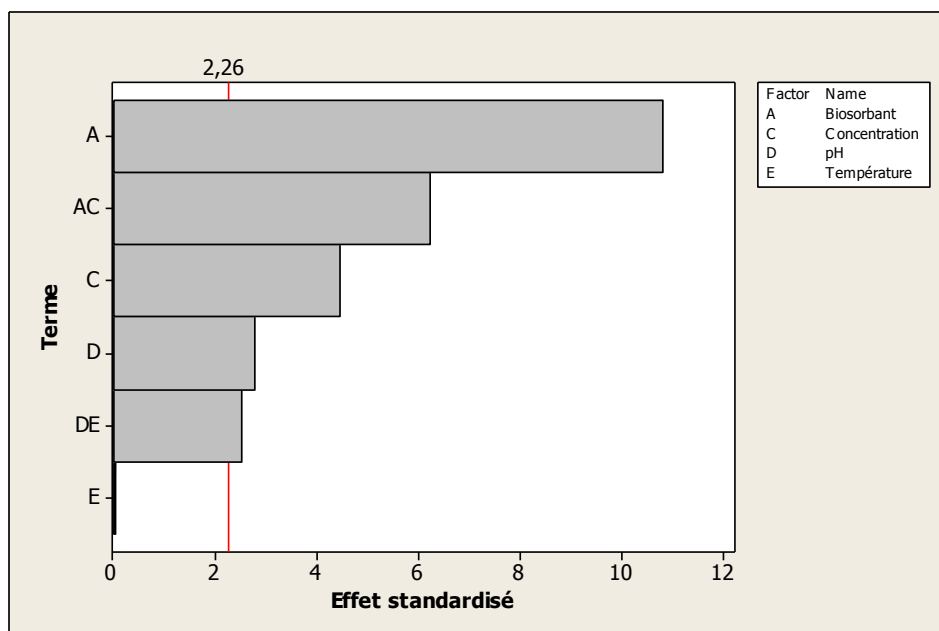


Figure III.3: Diagramme de Pareto des effets standardisés (réponse Y %)

✚ Effet principaux et Interactions

Les effets principaux des facteurs et les interactions sont représentés dans les figures III.4 et III.5 respectivement.

Biosorbant. On remarque que l'écorce biosorbe mieux les métaux lourds. Cela est peut être dû soit à sa grande surface de contact par rapport celle des noyaux soit aux fonctions de surface qui jouent un rôle important dans les opérations d'échanges cationique et d'adsorption.

Biosorbat. Le diagramme des effets principaux montre que le facteur biosorbat n'a aucun effet sur le rendement d'élimination des métaux. Ce facteur ne représente aucune interaction avec les autres facteurs d'après le diagramme des interactions.

Concentration. D'après le diagramme des effets importants, lorsque la concentration augmente de 20 mg/L (de 10 à 30 mg/L), le rendement augmente presque de 20% (de 50 à 70%). Donc, le rendement d'élimination des métaux augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Cela peut être expliqué par l'augmentation de sites libres au cours de l'adsorption ce qui implique que les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant les pores qui n'avait pas été ouverts préalablement par le solvant.

CHAPITRE III : ELIMINATION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR BIOSORPTION SUR L'ECORCE ET NOYAUX DE JUJUBE

pH. Le pH 6 favorise mieux l'élimination des métaux d'après le diagramme des effets principaux.

Température. D'après le diagramme des effets importants, la température n'a aucun effet sur l'élimination des métaux.

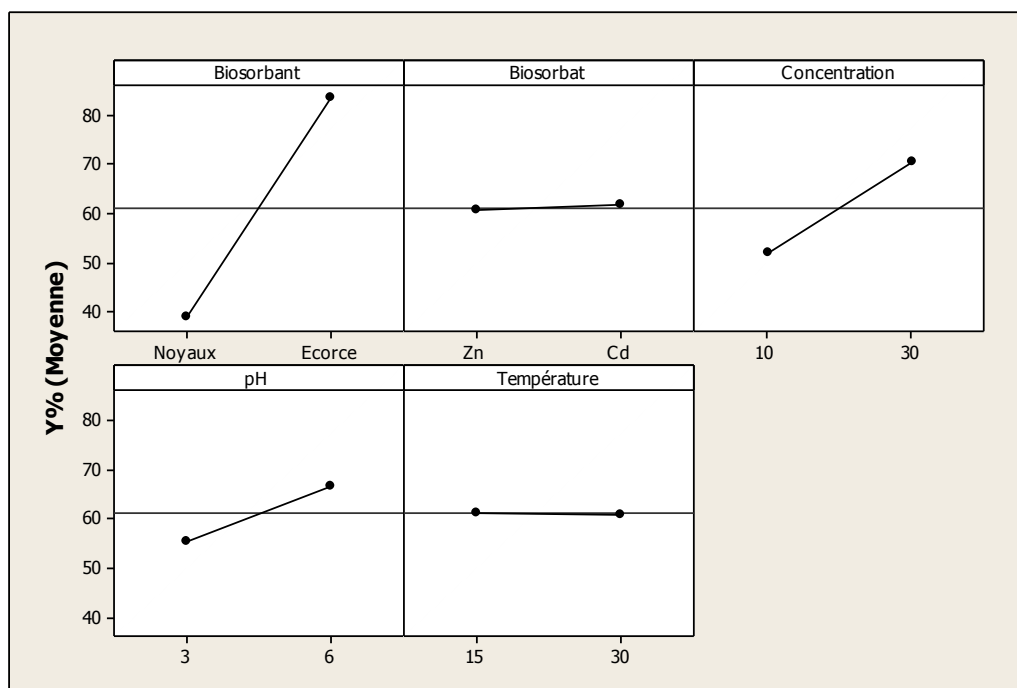


Figure III.4 : Diagramme des effets principaux (réponse Y %)

Biosorbat-Biosorbant. D'après le diagramme des interactions, on remarque qu'il n'y a pas un effet d'interaction entre le biosorbat et le biosorbant puisque les lignes de leurs effets sont presque parallèles. Donc, il n'y a pas une différence entre l'élimination des deux métaux ce qui montre que les deux biosorbants ne présentent aucune affinité relative à l'un des biosorbats.

Biosorbant-Concentration. La capacité de la biosorption de l'écorce diminue légèrement quand la concentration initiale en métal augmente. Par contre, la capacité de la biosorption des noyaux de jujube augmente fortement lorsque la concentration initiale augmente. Pour cela, il faut corriger les informations extraites du diagramme de effets principaux en indiquant l'interprétation de l'effet de concentration sur le rendement d'élimination des métaux dans le paragraphe ci-dessus « concentration » est spécifiquement pour les noyaux de jujube pas pour les deux biosorbants.

**CHAPITRE III : ELIMINATION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR BIOSORPTION SUR
L'ECORCE ET NOYAUX DE JUJUBE**

Température-pH. La température dans le diagramme des effets principaux paraissait ne pas avoir un effet principal sur l'élimination des métaux. Dans le diagramme d'interaction, il est apparu que l'effet de la température est en relation avec le pH, en effet, à une valeur de pH égale à 6, la température accroît le taux d'élimination des métaux et à un pH plus acide (pH=3), elle le décroît.

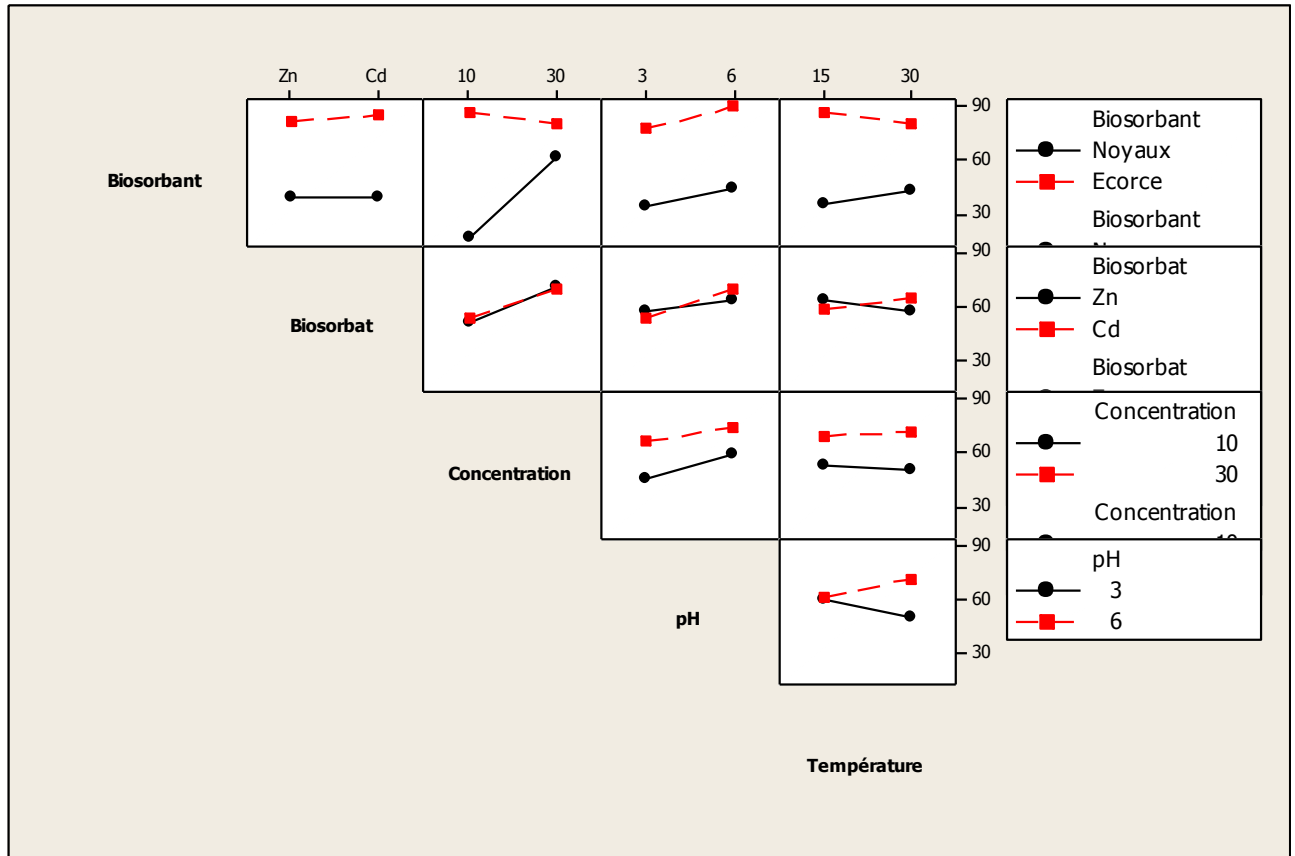


Figure III.5: Diagramme des interactions (réponse Y %)

Effets significatifs

D'après les résultats du tableau III.3, on a trouvé que le biosorbant, la concentration, le pH et les interactions Biosorbant- Concentration, pH-Température, sont les termes qui ont des effets significatifs sur le rendement d'élimination du zinc ($P \leq \alpha = 0,05$),

Les autres facteurs et interactions ne sont pas importants et peuvent être considérés comme négligeables.

**CHAPITRE III : ELIMINATION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR BIOSORPTION SUR
L'ECORCE ET NOYAUX DE JUJUBE**

Tableau III.3: Effets et coefficients de rendement (Y%)

<i>Terme</i>	<i>Effet</i>	<i>Coef. regression</i>	<i>Valeur de P</i>
Constant	-	61,23	0 ,000
Biosorbant	44,46	22,23	0,000
Concentration	18,37	9,18	0,002
pH	11,37	5,69	0,022
Température	-0,12	-0,06	0,977
Biosorbant*Concentration	-25,60	-12,80	0,000
pH*Température	10,28	5,14	0,034

III.3.3 Modélisation

En utilisant les coefficients de régression représentés dans le tableau III.3, on obtient le modèle mathématique décrit dans l'équation III-1 et qui relie le rendement d'élimination des métaux Y aux paramètres opératoires importants.

$$Y(\%) = 61,23 + 22,23 * Adsorbant + 9,18 * Concentration + 5,69 * pH - 0,06 * Température - 12,80 * Adsorbant * Concentration + 5,14 * pH * température \quad (III-1)$$

Avec un coefficient de corrélation de 92,44%.

III.3.4 Conditions optimales de l'élimination de cadmium et de zinc

La figure III.6 montre les effets des paramètres étudiés sur le rendement de la biosorption séparée de Cd et de Zn.

CHAPITRE III : ELIMINATION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR BIOSORPTION SUR L'ECORCE ET NOYAUX DE JUJUBE

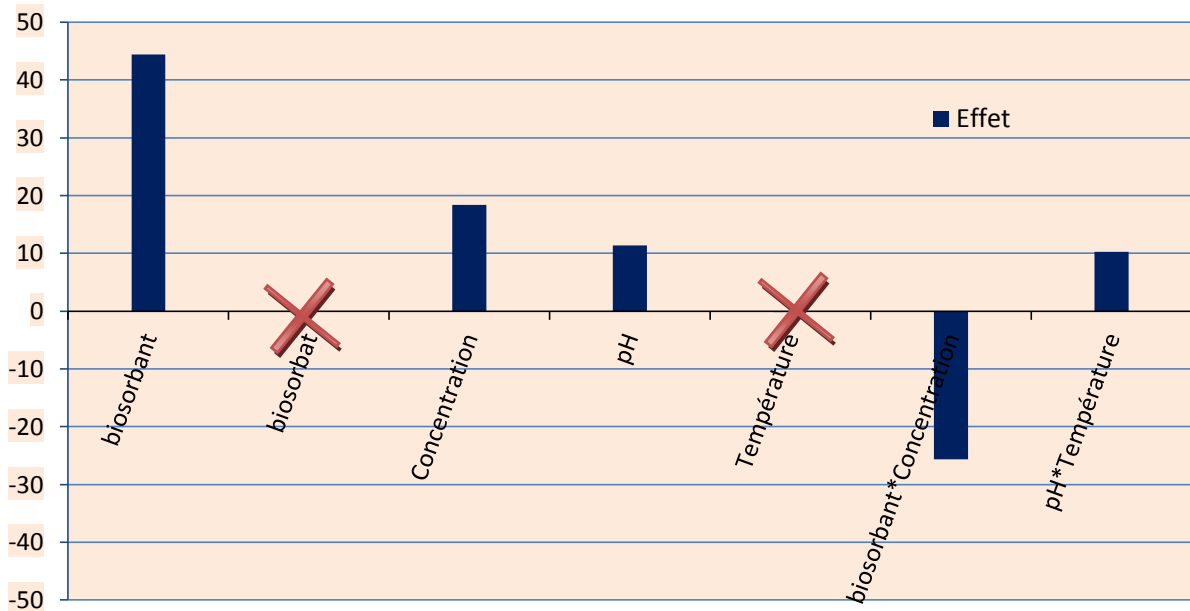


Figure III.6: Effets des paramètres étudiés sur le rendement d'élimination des métaux

Que ce soit pour le cadmium ou le zinc, les conditions optimales de la biosorption sont les mêmes parce que les deux métaux se biosorbent de la même manière.

D'après la figure III.5, on peut conclure les conditions opératoires optimales suivantes : *Biosorbant : écorce, Concentration : 10 mg/L, pH : 6, Température : 30°C.*

Si on applique ces conditions dans l'équation III-1, on trouve que le meilleur rendement qu'on peut atteindre quelque soit le métal à éliminer, est 97,85%.

III.3.5 Mécanisme d'élimination

D'après les résultats cités auparavant, on peut donner quelques idées concernant le mécanisme opératoire d'élimination des métaux sur les noyaux et l'écorce de jujubier :

- L'élimination du zinc et du cadmium se fait de la même manière et de la même quantité que ce soit sur l'écorce ou sur les noyaux. Cela peut être expliqué par le fait que les deux métaux sont des métaux bivalents, ils ont des propriétés très proches les unes des autres (Tableau II.5).
- La quantité éliminée des métaux diminue avec la diminution du pH. Cela est peut être dû aux ions H^+ qui entrent en compétition avec le métal à éliminer. A ce stade, la

quantité éliminée diminue encore plus lorsque la température augmente. C'est une synergie entre le pH et la température.

- c- Concernant l'effet de la concentration, on maintient pour l'écorce la même explication donnée dans le cas de la sciure de bois. Pour les noyaux, le rendement d'élimination des métaux augmente avec l'augmentation de la concentration initiale ; Cela peut être expliqué par l'augmentation de sites libres au cours de l'adsorption ce qui implique que les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant les pores qui n'avait pas été ouverts préalablement par le solvant. cette explication est donnée pour le système biosorbant-biosorbat décrit par l'isotherme de classe C [1].
- d- La capacité d'élimination de l'écorce est grande par rapport à celle de noyaux de jujube. Cela est peut être dû soit à sa grande surface de contact par rapport celle des noyaux soit aux fonctions de surface qui jouent un rôle important dans les opérations d'échanges cationiques et d'adsorption.
- e- Les spectres d'infrarouge de l'écorce ainsi que des noyaux de jujubier présentés sur la figure III.7 montrent que les surfaces des deux matériaux possèdent des groupes fonctionnels caractéristiques très importants et qui peuvent être responsables en grande partie des phénomènes de surface mise en jeu. Les bandes les plus caractéristiques sont reportées dans le Tableau III.4.

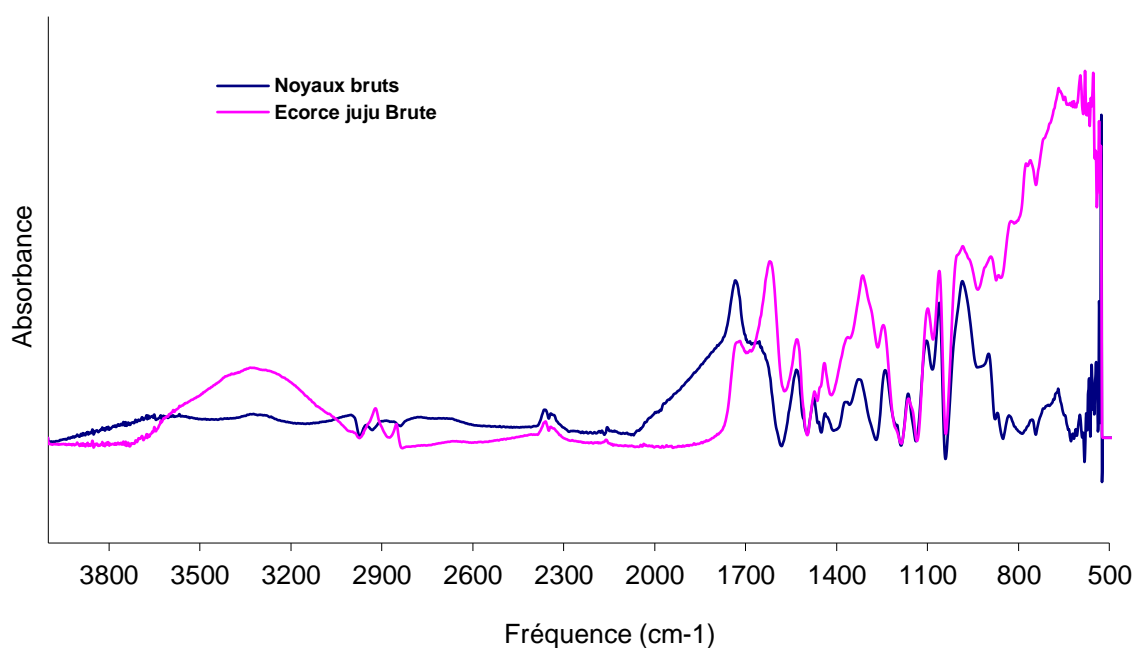


Figure III.7 : Spectre FTIR de l'écorce et noyaux de jujubier.

**CHAPITRE III : ELIMINATION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR BIOSORPTION SUR
L'ECORCE ET NOYAUX DE JUJUBE**

Tableau III.4 : Spectre de FTIR de l'écorce et noyaux de jujubier bruts.

Ecorce	Noyau	Peak assignment [2]	Attribution
	x		
667	667	CH ₂ bending, carbohydrates, proteins and lipids (sterols of fatty acids)	CH ₂ bending, carbohydrates,
700-900	700-900		Déformation =C-H des aromatiques
740-770	740-770		Déformation correspondant à 4 ou 5H adjacents sur le noyau
835-910	835-910		Déformation correspondant à 1H entouré de 2groupements
800-855	800-855		Déformation correspondant à 2 adjacents sur le noyau
765-800	765-800		Déformation correspondant à 3H adjacents sur le noyau
1106		PO ₂ symmetric stretch ; mainly nucleic acids	PO ₂ symmetric stretch ;
1158		CO-O-C asymmetric stretch; glycogen and nucleic acids	CO-O-C asymmetric stretch;
1237		PO ₂ symmetric stretch ; mainly nucleic acids	PO ₂ symmetric stretch ;
1368	-	COO- symmetric stretch ; fatty acids and amino acids	COO- symmetric stretch ;
1429	1433	Bending vibrations of CH ₂ in the lipids and proteins	Bending vibrations of CH ₂
1472	1477	CH ₂ bending ; mainly lipids	CH ₂ bending ;
1525	1529	Amide II : N-H bending /C-N stretching of proteins	Amide II : N-H bending /C-N stretching
1656	1624	Amide I : C=O stretching of proteins	Amide I : C=O stretching
2939	2925	CH ₂ asymmetric stretch ;mainly lipids	CH ₂ asymmetric stretch

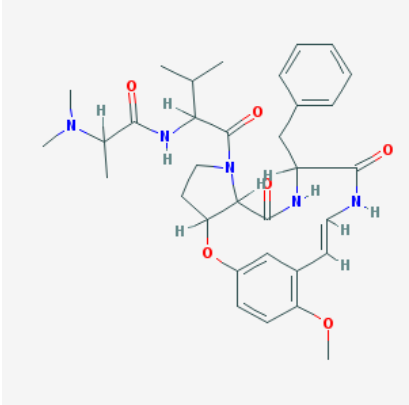
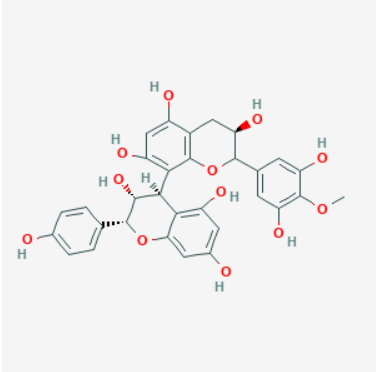
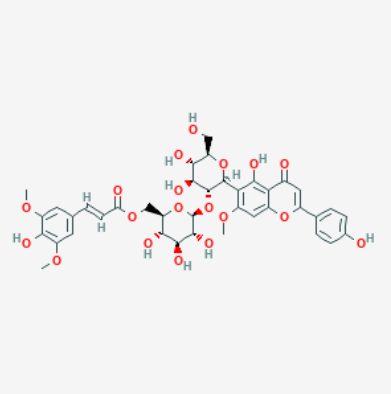
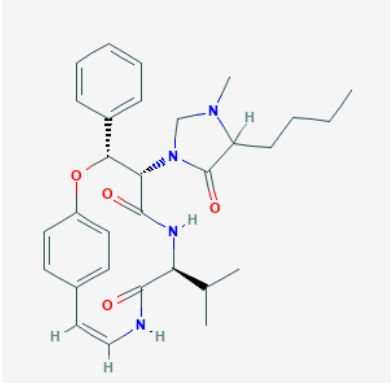
**CHAPITRE III : ELIMINATION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR BIOSORPTION SUR
L'ÉCORCE ET NOYAUX DE JUJUBE**

Les principaux constituants caractéristiques des noyaux de jujube sont: les alcaloïdes de peptides cycliques (ex, jubanines A, amphibines -H); spinosines glycosides flavonoïdes (ex, sinapoylspinosine), saponines (ex, jujubosides A), phospholipides (ex, phosphatidylglycérol), acide oléique [3,4].

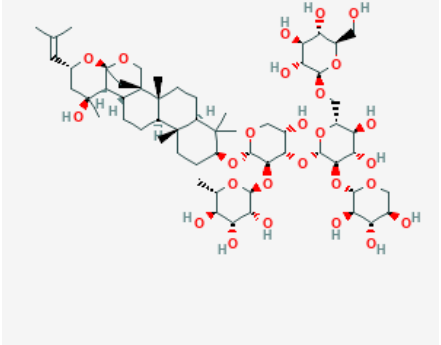
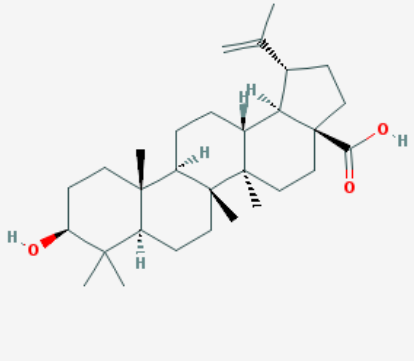
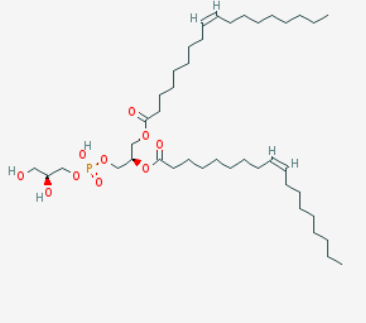
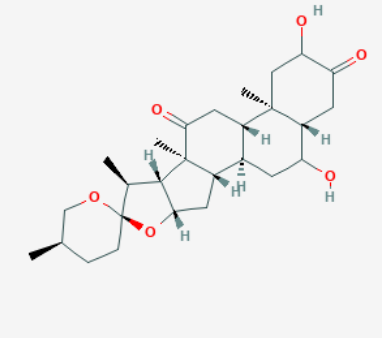
Les principaux constituants caractéristiques de l'écorce du jujube sont: alcaloïdes peptidiques cycliques (sativanine, amphibine-H), composés phénoliques (acide betulinique), glycoside et le tanin [3,4].

D'après la référence [5], le proanthocyanidine est le tanin présent dans l'écorce de jujubier (*ziziphus jujuba* (Miller)).

Tableau III.5 : Exemples sur les constituants majeurs caractéristiques de l'écorce et des noyaux de jujube [6].

Noyaux de jujube	Écorce de jujubier
 <p style="text-align: right;">amphibine H</p>	 <p style="text-align: center;">proanthocyanidine</p>
 <p>sinapoylspinosin</p>	 <p style="text-align: center;">sativanine B</p>

**CHAPITRE III : ELIMINATION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR BIOSORPTION SUR
L'ECORCE ET NOYAUX DE JUJUBE**

 <p>jujubosides A</p>	 <p>betulinic acid</p>
 <p>phosphatidylglycerol $C_{42}H_{79}O_{10}P$</p>	 <p>zizogenin</p>

Conclusion

En utilisant la sciure de bois, l'écorce ou les noyaux de jujubier, les quantités des métaux éliminées peuvent être augmentées en faisant appel aux processus de l'activation.

Dans la littérature, l'activation de la sciure de bois dans des conditions optimisées a augmenté considérablement la capacité de la biosorption des polluants. C'était le travail élaboré par plusieurs chercheurs.

L'écorce ou les noyaux de jujube sont très peu étudiés et non valorisés dans le domaine du traitement des eaux contaminées par les métaux lourds. A cet effet, on va essayer dans la suite du travail expérimental de préparer des charbons actif à base de ces matériaux et cela par voie chimique afin d'augmenter leur capacité de la biosorption en métaux.

Références

- [1] N. Lamri, Elimination du colorant Orange II en solution aqueuse, Par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, 2010.
- [2] D. Senthamilselvan, A. Chezian, Ammonia Induced Biochemical Changes on the Muscle Tissues of the Fish *Cyprinus carpio* FT-IR Study, Research Journal of Environmental Toxicology, volume 8, 2014, pages 117-123.
- [3] S. Preeti Tripathi, A phytopharmacological review on "*Ziziphus jujuba*", International Journal of Research and Development in Pharmacy and Life, volume 3, issue 3, 2014, pages. 959-966.
- [4] S. Azam-Ali, E. Bonkougou, C. Bowe, C. deKock, A. Godara, J.T. Williams, Ber and other jujubes, Southampton Centre for Underutilised Crops, 2006.
- [5] M. El Aloui-Kefi, Suivi de la phénologie et caractéristion morpho-chimique comparés de quatre écotypes de *Ziziphus jujuba* (Miller) dans la station expérimentale de Rouhia (Tunisie) (semi-aride supérieur), Thèse de doctorat, Institut National Agronomique de Tunisie, 2013.
- [6] National Center for Biotechnology Information. PubChem Substance Database; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (accessed Aug. 14, 2017).

CHAPITRE IV :
PREPARATION DES CHARBONS
ACTIFS A BASE DE L'ECORCE ET
DES NOYAUX DE JUJUBE

Introduction

Très rares sont les travaux qui ont valorisé des parties de l'arbre (noyaux, bois) de jujubier dans l'élimination des métaux lourds [1-3].

Dans cette étude, des séries de carbonisât et de charbon actifs sont préparés à partir de l'écorce et des noyaux de jujubier.

L'objectif global recherché est la préparation des charbons actifs microporeux afin de les utiliser dans l'élimination du cadmium et du zinc d'une solution aqueuse. Les étapes suivies dans cette partie sont énumérées ci-dessous :

- a- Obtenir des charbons actifs avec des conditions et des méthodes différentes de préparation.
- b- Etudier les effets des conditions opératoires de préparation, sur les propriétés des charbons actifs préparés.
- c- Chercher les conditions optimales et la méthode qui donnent des charbons actifs avec les meilleures propriétés possibles.
- d- Caractériser les charbons actifs obtenus.
- e- Tester les charbons actifs dans l'élimination du cadmium et du zinc en ode statique.

IV.1 Méthodes de préparation de charbons actifs

Dans cette étude, la préparation des charbons actifs à base d'écorces et de noyaux de jujubier a été élaborée par trois méthodes différentes :

- Méthode (a) : une imprégnation suivie d'un traitement thermique ;
- Méthode (b) : un traitement thermique suivi d'une activation chimique.
- Méthode (c) : un traitement thermique suivi d'une imprégnation.

Méthode (a) :

Dans la première étape, trois grammes de matière première sont ajoutés à un volume de solution contenant 10M d'agent d'activation. Le rapport d'imprégnation est de 3 :1. Le mélange est agité pendant 6 h et ensuite séché durant 1h à 105 °C.

Dans la deuxième étape, la masse séchée contenant encore l'agent d'activation est introduite dans le four de carbonisation à gaz inerte où la rampe est fixée durant 1h à 600°C (température de carbonisation).

Méthode (b) :

La même masse de matière première (3g) est introduite dans le four pour subir sa première carbonisation. Deux températures de carbonisation sont étudiées : 475 et 800°C. Par la suite, le carbonisât récupéré est traité de la même manière que celle décrite dans la méthode (a).

Méthode (c) :

Dans cette méthode, les deux étapes de préparation décrites dans la méthode (a) sont inversées. La matière première subit donc une étape de carbonisation ensuite une étape d'imprégnation suivie par un séchage à 105°C.

IV.2 Environnement de l'activation physique

L'étape de carbonisation s'est déroulée dans un four tubulaire de marque « CARBOLITE » où la nacelle (en acier inoxydable) contenant de la matière première est introduite. Le gaz ambiant est de l'argon qui circule sous un débit de 100 mL/min (Figure IV.1-5).



Figure IV.1 : Montage expérimental de la carbonisation

Le four s'échauffe de la température ambiante jusqu'à la température désirée à une vitesse de rampe de 5 °C/min. Le carbonisât est maintenu à cette température durant une heure ensuite il est refroidi à la température ambiante.

CHAPITRE IV : PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS A BASE DE L'ECORCE ET DES NOYAUX DE JUJUBE



Figure IV.2 : Nacelle en acier



Figure IV.3 : Circulation du gaz inerte.



Figure IV.4 : Régulateur de débit du gaz inerte.



Figure IV.5 : Tube après carbonisation.

IV.3 Agents d'activation chimique

Parmi les agents chimiques d'activation H_3PO_4 , $ZnCl_2$ et KOH sont couramment utilisés à des fins d'activation pour des matériaux lignocellulosiques pour plusieurs raisons [4].

Dans notre cas, l'activation avec $ZnCl_2$ est écartée parce qu'elle peut faire interférence ou chevauchement sur la mesure du zinc de la solution à traiter.



Figure IV.6: Réaction de l'écorce avec différents agents chimiques.

Comme il est apparu dans la Figure IV.6, l'écorce de jujubier réagit spécifiquement avec l'acide nitrique plus qu'avec les autres agents chimiques qui sont l'acide chlorhydrique HCl, l'acide phosphorique H₃PO₄ et l'hydroxyde d'ammonium NH₄OH.

Pour cela, l'acide phosphorique est éliminé et notre choix a été orienté vers l'utilisation de l'acide nitrique HNO₃ comme agent chimique.

Ensuite, on a utilisé l'hydroxyde de potassium KOH comme agent d'activation. Le résultat de la carbonisation est présenté sur la Figure IV.7 : un gonflement et éclatement du carbonisât s'est produit. C'est pour cette raison que KOH est écarté et remplacé par l'hydroxyde de sodium NaOH.

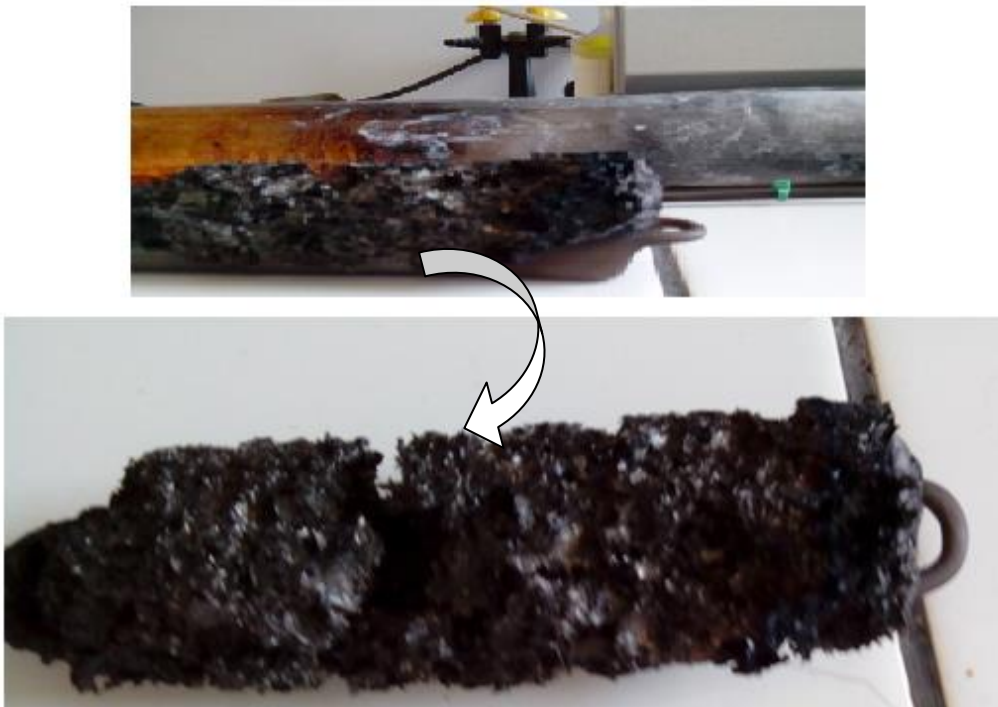


Figure IV.7 : Ecorce de jujubier activée par KOH après carbonisation.

IV.4 Planification des expériences de préparation des charbons actifs

La méthodologie des plans d'expériences est appliquée pour planifier les expériences de préparation de charbons actifs en utilisant le logiciel statistique Minitab 16.

Les conditions de préparation sont modifiées à chaque expérience afin de trouver les conditions optimales qui donnent un charbon actif avec une grande surface spécifique et une structure poreuse homogène.

Ainsi, deux plans d'expériences sont développés :

- Le plan factoriel fractionnaire PFF $2^{(4-1)}$;
- et le plan factoriel complet PFC $2^{(3)}$.

IV.4.1 Plan factoriel fractionnaire $2^{(4-1)}$:

Le but conçu de ce plan a été de comparer la qualité de charbons actifs issus des deux premières méthodes (méthode (a) et méthode (b)) et de chercher les conditions opératoires qui donnent une grande surface spécifique du charbon, tout en faisant seulement huit essais.

Les conditions opératoires étudiées sont la matière première (Matière : écorce ou noyaux de jujubier), la méthode de préparation (Méthode : méthode (a) ou méthode (b)), la température de carbonisation (T carbonisation : 475°C ou 800°C) et l'agent chimique (A chimique : HNO₃ ou NaOH).

Le plan des expériences est donné par la matrice présentée dans le Tableau IV.1.

IV.4.2 Plan factoriel complet $2^{(3)}$:

Ce plan a étudié les mêmes conditions opératoires exécutées dans le premier plan sauf que la méthode de préparation de charbons actifs dans ce cas a été fixée par la méthode (c).

Le Tableau IV.2 représente les huit expériences planifiées par le plan factoriel complet $2^{(3)}$.

IV.5 Réponses

Les paramètres à suivre dans cette partie sont des propriétés caractérisant les charbons actifs préparés, à savoir : la surface spécifique S_{BET} , le rendement BO%, le rendement d'élimination du cadmium et le rendement d'élimination du zinc.

IV.5.1 Surface spécifique S_{BET}

La surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) représente la surface totale d'adsorbant par unité de masse accessible aux molécules à adsorber. Elle correspond à la somme de la surface interne des pores et de la surface externe des grains. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption [5].

La surface spécifique a été calculée en mesurant la quantité du gaz (l'azote) adsorbé à basse température (77K) sur les charbons actifs préalablement dégazés à l'aide de l'appareil Micromeritics ASAP 2020.

IV.5.2 Rendement BO%

Le rendement BO% ou appelé habituellement « Burn-off » est la perte de masse au sein du matériau après activation. Il indique le taux d'activation et il se calcule par la formule suivante :

$$Burn - off = \frac{masse_{initiale} - masse_{finale}}{masse_{initiale}} \times 100 \quad (IV-1)$$

Le taux de « Burn-off » est en fonction des conditions d'activation. Plus le BO% est grand plus la carbonisation est efficace [5].

IV.5.3 Rdt%_{Cd} et Rdt%_{Zn}

L'efficacité des charbons actifs préparés est testée par l'adsorption des métaux lourds d'une solution aqueuse. Une quantité de 0,5 g de charbon actif est introduite chaque fois dans 50 mL d'une solution aqueuse contenant simultanément 100 mg/L de cadmium et 100 mg/L de zinc. Les expériences de l'adsorption se déroulent dans un réacteur fermé et parfaitement agité pendant une heure du temps à 25°C et avec une vitesse d'agitation de 150 tr/min.

Les concentrations des métaux dans la solution sont mesurées à partir de courbes d'étalonnage obtenues avec le même appareil précédent et dont les équations les suivantes:

$$\text{Courbe d'étalonnage pour Zn: } C = 6,5993 \times A - 0,0785 \quad R^2 = 0,999 \quad (IV-2)$$

$$\text{Courbe d'étalonnage pour Cd: } C = 6,8729 \times A - 0,0375 \quad R^2 = 1 \quad (IV-3)$$

IV.5.4 pH_{pzc}

C'est le pH dont lequel la charge de la surface de l'adsorbant est nulle. Si le pH de la solution est inférieur au pH PZC, la surface est chargée positivement et à des pH supérieur au PZC, c'est la charge négative qui domine à la surface.

Pour son détermination (pH_{pzc}), une masse de 0,5 g de l'adsorbant sont mis en contact avec 10 mL d'eau distillée préalablement dégazée afin d'éliminer le CO₂ libre. Le mélange est mis sous agitation pendant 48 h, à une température de 25°C. Le pH de la solution mesuré ainsi correspond au point de charge zéro.

L'élimination simultanée des métaux est évaluée par le rendement Rdt(%) calculé par l'équation II.1.

Tableau IV.1 : Plan d'expérimentation d'après la matrice d'expériences du plan PFF 2⁽⁴⁻¹⁾.

N° Essai	Matière	Méthode	T carbonisation	A chimique	
	A	B	C	D	
1	-	+	+	-	
2	-	+	-	+	
3	+	-	-	+	
4	+	+	+	+	
5	-	-	-	-	
6	+	-	+	-	
7	-	-	+	+	
8	+	+	-	-	
Domaine d'étude	(-)	Noyaux	Méthode	475°C	HNO ₃
			(a)		
	(+)	Ecorce	Méthode	800°C	NaOH
			(b)		

CHAPITRE IV : PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS A BASE DE L'ECORCE ET DES NOYAUX DE JUJUBE

Tableau IV.2 : Plan d'expérimentation d'après la matrice d'expériences du plan PFC 2⁽³⁾.

N° Essai	Matière	T carbonisation	A chimique
	A	C	D
1'	-	-	-
2'	+	-	+
3'	+	+	-
4'	-	+	-
5'	-	-	+
6'	+	+	+
7'	-	+	+
8'	+	-	-
Domaine (-)	Noyaux	475°C	HNO ₃
d'étude (+)	Ecorce	800°C	NaOH

IV.6 Résultats et discussion

IV.6.1 Surface spécifique S_{BET}

Le Tableau IV.3 regroupe les surfaces spécifiques des charbons actifs préparés suivant les plans PFF2⁴⁻¹ et PFC 2³. D'après ce tableau, on remarque que les propriétés de charbons actifs préparés sont différentes d'une expérience à une autre ce que montre le rôle et l'importance des effets de certains paramètres opératoires exercés sur les propriétés étudiées de charbons actifs.

Tableau IV.3: S_{BET} des charbons actifs préparés.

N° Essai	S_{BET} (m ² /g)	N° Essai	S_{BET} (m ² /g)
	Plan 2 ⁴⁻¹		Plan 2 ³
1	400	1'	1
2	12	2'	2
3	0	3'	436
4	471	4'	0
5	0	5'	0
6	0	6'	329
7	34	7'	38
8	25	8'	9

a. Effets des paramètres opératoires sur la surface spécifique (PFF 2^{4-1})

✚ Diagramme de Pareto pour S_{BET}

Tout effet qui s'étend au-delà de la ligne de référence (en rouge) est un effet significatif.

D'après la Figure IV.8, les effets significatifs sont :

- La méthode de préparation (B),
- La température de carbonisation (C),
- et l'interaction entre la matière première et l'agent chimique (/AD).

Dans ce cas, on remarque que la matière première seule et l'agent chimique seul n'ont pas des effets significatifs sur S_{BET} , le moment où leur interaction représente un effet significatif.

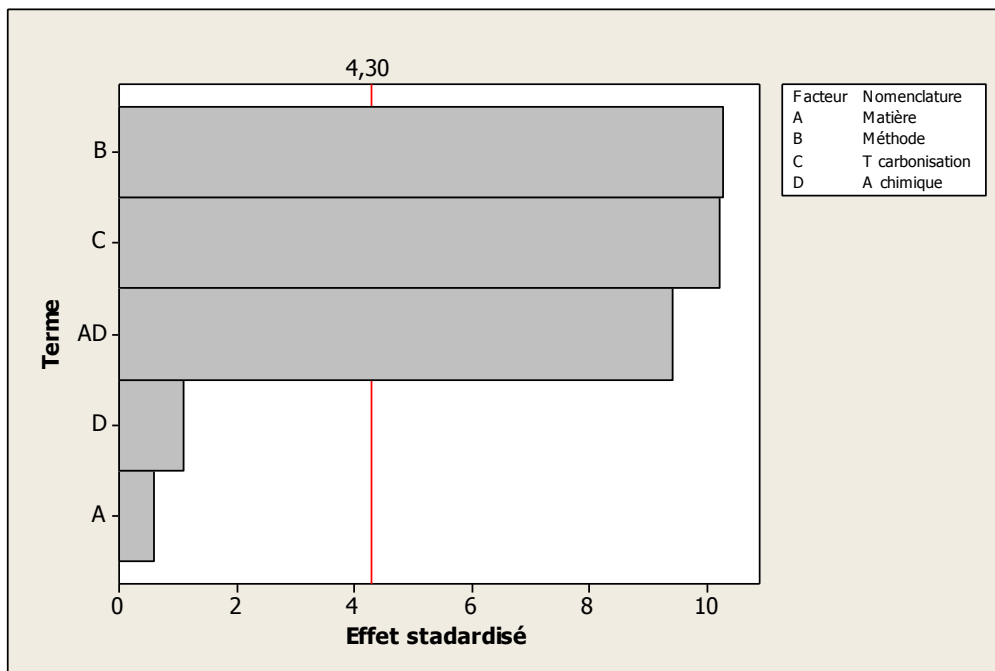


Figure IV.8 : Diagramme de Pareto (réponse S_{BET} de PFF $2^{(4-1)}$)

✚ Diagramme des effets principaux

Matière première : La surface spécifique S_{BET} trouvée avec l'écorce est presque la même que celle trouvée avec les Noyaux. Donc, la matière première n'a pas un effet sur la surface spécifique.

Méthode de préparation : La méthode (b) donne des surfaces spécifiques plus grandes que celles obtenues avec la méthode (a).

Température de carbonisation : La carbonisation à 800°C donne des résultats mieux que celle à 475°C.

Agent chimique: L'effet de l'agent chimique est négligeable devant les autres effets.

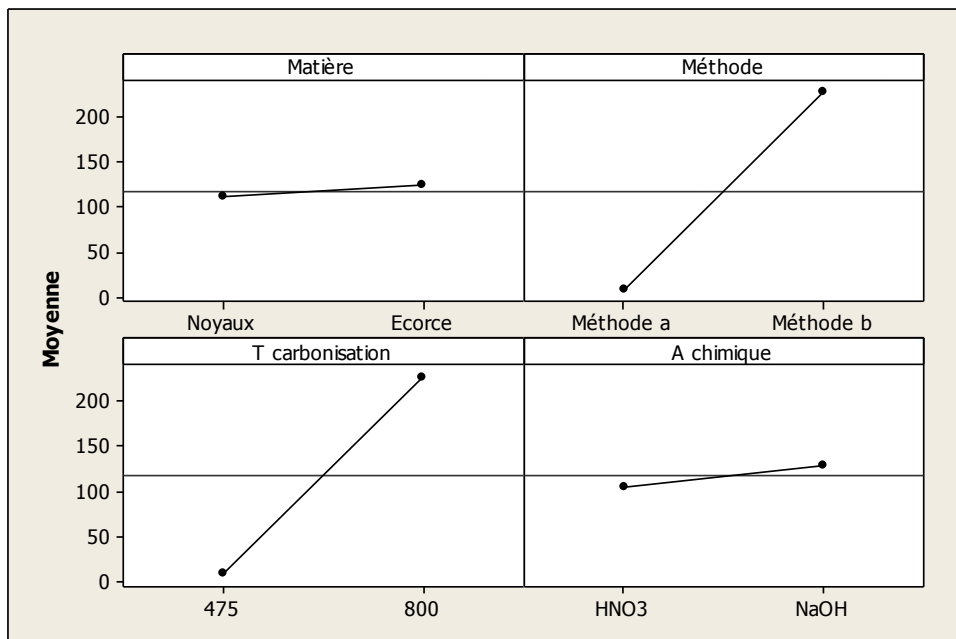


Figure IV.9 : Diagramme des effets principaux (réponse S_{BET} de PFF $2^{(4-1)}$)

Diagramme des interactions pour S_{BET}

On dit qu'il y a une interaction entre facteurs si l'effet d'un facteur sur une caractéristique de réponse dépend du niveau d'un autre facteur. Cette interaction est représentée sur le diagramme des interactions par deux lignes croisées.

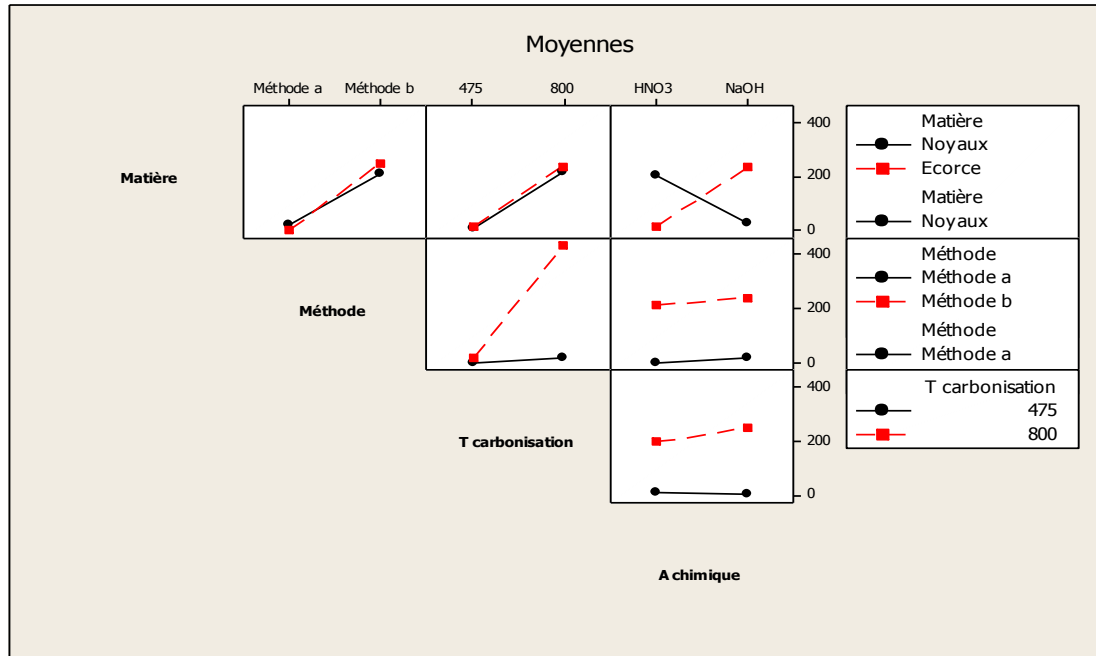


Figure IV.10 : Diagramme des interactions (réponse S_{BET} de $PFF 2^{(4-1)}$).

Modélisation de S_{BET}

D'après les résultats du Tableau IV.4, on a trouvé que seulement les termes Méthode, T carbonisation et l'interaction matière première*agent chimique sont les termes qui ont des effets es effets significatifs sur la surface spécifique ($P \leq \alpha = 0,05$).

Les autres facteurs et interactions ne sont pas importants et peuvent être considérés comme négligeables.

Tableau IV.4: Effets et coefficients de S_{BET}

<i>Terme</i>	<i>Effet</i>	<i>Coef. regression</i>	<i>Valeur de P</i>
Constant	-	117,75	0,008
Matière, A	12,50	6,25	0,617
Méthode, B	218,50	109,25	0,009
T carbonisation, C	217,00	108,50	0,009
A chimique, D	23,00	11,50	0,393
Interaction A*D	200,00	100,00	0,011

Ainsi, le modèle mathématique développé avec les valeurs codées des facteurs est :

$$S_{BET} \left(\frac{m^2}{g} \right) = 117,75 + 6,25 * A + 109,25 * B + 108,50 * C + 11,50 * D + 100,00 * A * D \quad (IV - 6)$$

Avec un coefficient de régression de 97,67% .

b. Effets des paramètres opératoires sur la surface spécifique (PFC 2³)

✚ Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto représenté sur la Figure IV.11 montre que la matière première (A), la température de carbonisation (C) et leur interaction (AC) ont des effets importants sur la surface spécifique de charbons actifs préparés selon le plan PFC 2³. L'agent chimique n'a pas un effet significatif sur la surface S_{BET}.

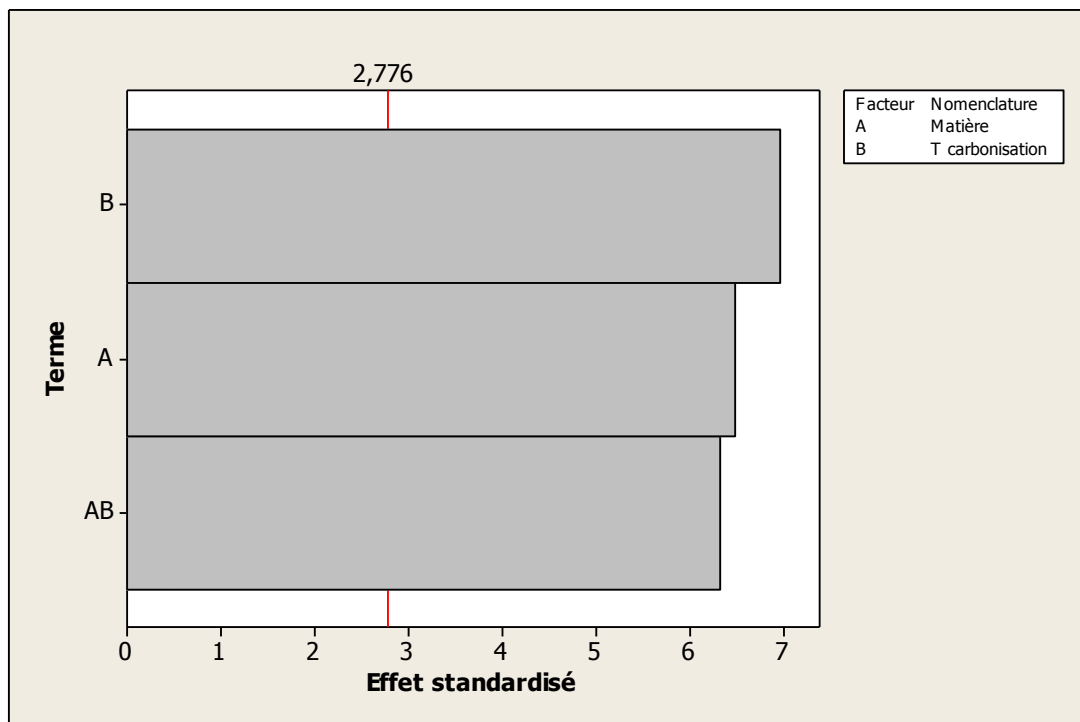


Figure IV.11: Diagramme des interactions (réponse S_{BET} de PFC 2³).

✚ Diagramme des effets principaux

Matière première : La surface S_{BET} trouvée avec l'écorce est largement supérieure à celle trouvée avec les noyaux dans les différentes conditions opératoires étudiées.

Température de carbonisation : Les résultats de carbonisation à 800°C sont mieux qu'à 475°C.

Agent chimique : Le même effet de l'agent chimique sur la surface spécifique est trouvé.

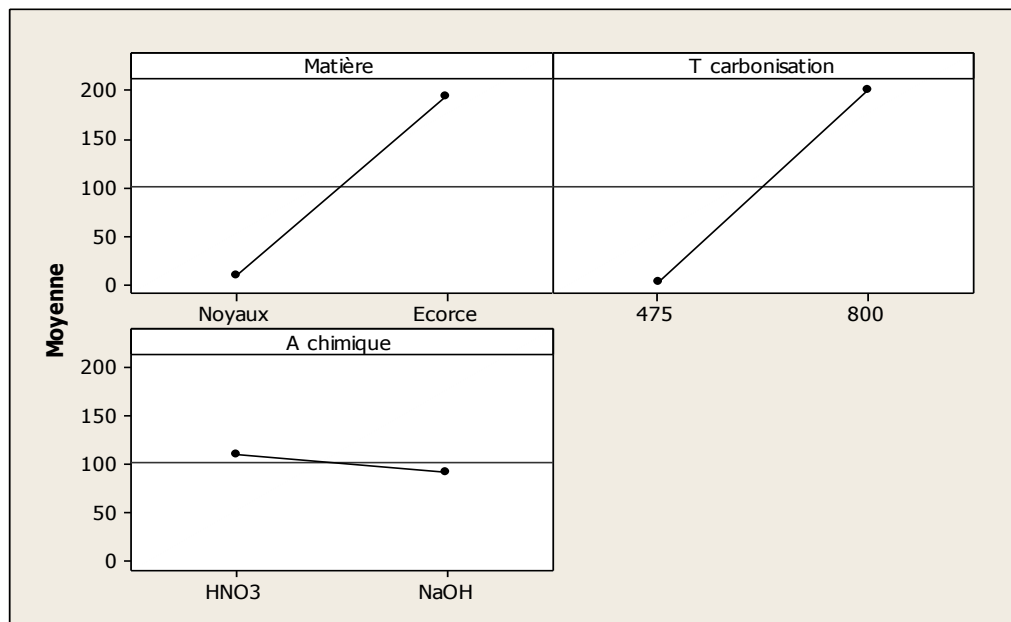


Figure IV.12: Diagramme des effets principaux (réponse S_{BET} de PFC 2³).

✚ Diagramme des interactions

Il y a une seule interaction qui représente un effet significatif, c'est la matière première-température de carbonisation.

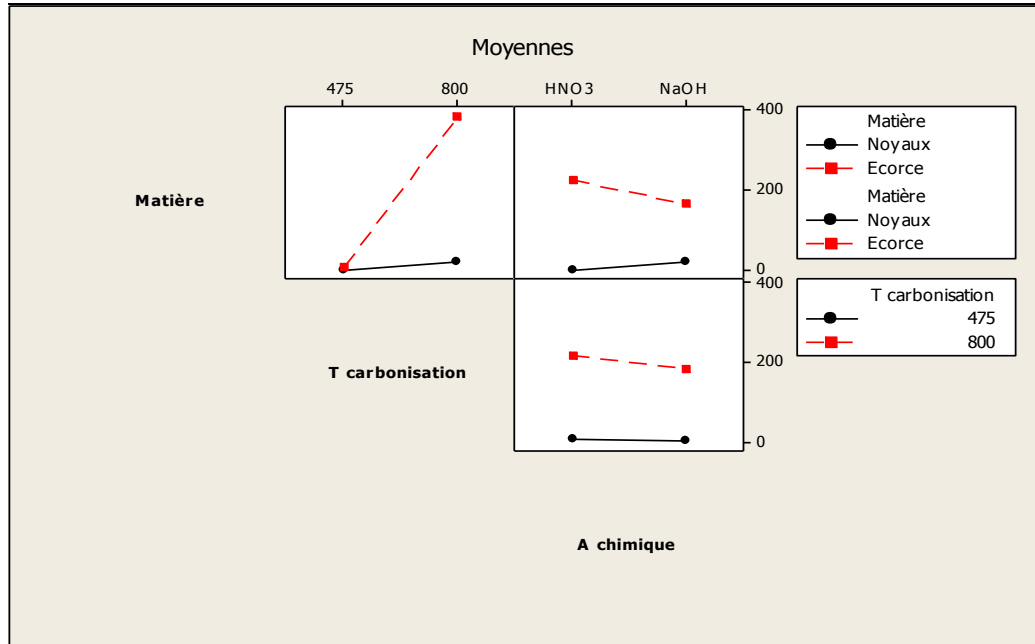


Figure IV.13: Diagramme des interactions (réponse S_{BET} de PFC 2^3).

✚ Modélisation de S_{BET}

D'après les résultats du Tableau IV.5, la matière première, la température de carbonisation et leur interaction sont les termes qui ont des effets significatifs sur la surface spécifique ($P \leq \alpha = 0,05$). Les autres facteurs et interactions ne sont pas importants et peuvent être considérés comme négligeables.

Tableau IV.5: Effets et coefficients (réponse S_{BET}).

<i>Terme</i>	<i>Effet</i>	<i>Coef. regression</i>	<i>Valeur de P</i>
Constant	-	101,87	0,002
Matière première, A	184,25	92,12	0,003
Température de carbonisation, C	197,75	98,87	0,002
Interaction A*C	179,25	89,62	0,003

La modélisation de la surface S_{BET} est donnée avec les valeurs codées des facteurs par la formule suivante :

$$: S_{BET} (m^2/g) = 101,87 + 92,12 * A + 98,87 * C + 89,62 * A * C \quad (IV - 7)$$

(coefficient de régression : 94,78%)

c. Conditions opératoires optimales

De point de vue surface spécifique, les charbons actifs intéressants pour la suite de travail sont : CA1, CA4, CA3` et CA6`, les charbon actifs résultant des expériences 1 et 4 du premier plan PFF 2⁴⁻¹, et 3 et 6 du deuxième plan PFC 2³ respectivement.

Les conditions optimales du premier plan sont : écorce, méthode b et température de carbonisation 800°C. Ce sont les conditions de préparation de CA4 avec une surface spécifique de 471 m²/g. Pour le deuxième plan, on trouve les conditions optimale suivantes : Ecorce, méthode c, température de carbonisation de 800°C. Le CA3` représente la surface spécifique la plus grande qui est 436 m²/g (Figure IV.14).

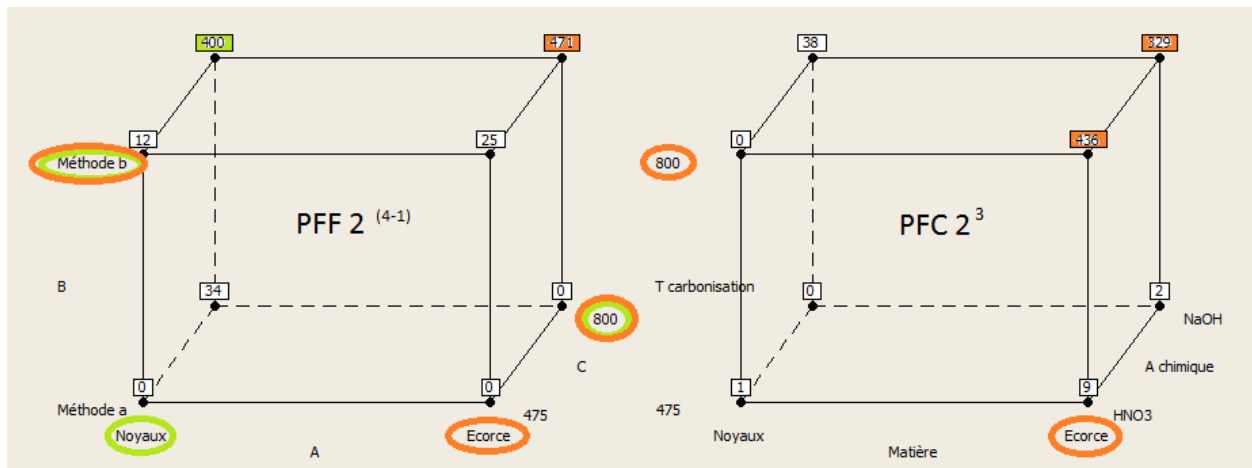


Figure IV.14: Diagramme des cubes (réponse S_{BET}).

A partir du tableau ci-après, une comparaison entre les effets des paramètres opératoires sur la surface spécifique des charbons actifs préparés dans ce travail et ceux étudiés dans des travaux antérieurs peut être effectuée.

Tableau IV.6: Comparaison des effets des paramètres avec des travaux antérieurs

Pré- cursEUR	Plan	Domaine d'étude	Termes significatifs	Résultats trouvés	Réf.
-----------------	------	--------------------	-------------------------	----------------------	------

CHAPITRE IV : PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS A BASE DE L'ECORCE ET DES NOYAUX DE JUJUBE

Ecorce et noyaux de jujubier	Plan factoriel	X1 :Matière	X1 :	X2	Conditions	Présent travail
		X2 :Méthode	écorce-	X3	optimales :	
		X3 :Température	noyaux	X1*X4	X1 :écorce	
		activation	X2 :		X2 :	
		X4 :Agent	méthode a-		méthode b	
		activation	méthode b		X3 : 800°C	
			X3 :475-		S _{BET} =	
			800		471m ² /g	
			X4 :HNO3-			
			NaOH			
Ecorce et noyaux de jujubier	Plan factoriel	X1 :Matière	X1 :	X1	Conditions	Présent travail
		X2 :	écorce-	X2	optimales :	
		Température	noyaux	X1*X2	X1 :écorce	
		activation	X2 :		X3 : 800°C	
		X3 :Agent	475-800		S _{BET} = 436	
		activation	X3 :HNO3-		m ² /g	
			NaOH			
Rice husk (RH)	Plan factoriel	X1 : agent	X1 :	X1 ; X1*X2	Surface	[6]
		activation	NaOH-		spécifique	
		X2 :	ZnCl2		dans les	
		carbonisation	X2 : No-		conditions	
		X3 : température	Yes		optimales :	
		activation	X3 : 400-		BET>1593	
		X4 :	600°C		m ² /g ;	
		Déshydratation	X4 : No-			
		X5 :RH/Agent	Yes			
		activation	X5 : 1/3-			
		X6 : temps	2/30			
		activation	X6 : 1-4h			
X7 : lavage avec HF	X7 : No- Yes					

CHAPITRE IV : PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS A BASE DE L'ECORCE ET DES NOYAUX DE JUJUBE

Shall palm	Plan composite centré	X1 :temperature	X1 :750-	-(X1) ;	Conditions optimales : X1 : 855°C. X2 : 9,42 g H3PO4 / g AC X3 : 35min. =>SBET :615 m2/g	[7]
		activation	950°C	-(X2) ;		
		H3PO4	X2 :1-25	-(X3) ;		
		X2 :Taux	X3 :180-	-(X1*X3) ;		
		imprégnation	300 min	-(X1 ²) ;		
		X3 :temps		-(X2 ²) ;		
		activation CO2		-(X3 ²)		
flamboyant pods	Plan composite centré	X1 : température	X1 :531-	X1 ;	Conditions optimales : X1 :761,7°C X2 :0,86h X3 :3,40 =>S BET : 2854m2/g	[8]
		activation	868°C	X3 ;		
		X2 :temps	X2 :0,66-	-(X1 ²) ;		
		activation	2,43h	-(X2 ²)		
		X3 :NaOH/CA	X3 :0,32- 3,68			
Date (Phoenix dactylifera. L) stone	Méthod-ologie de Surface de Réponses	X1 : [H 3PO4].	X1 : 0,29-	X1 ;	Conditions optimales : X1 : 8,674 mol/L ; X2 : 900°C =>S BET : 1225 m ² /g	[9]
		X2 : température	10,11	X2.		
		activation	mol/L			
			X2 : 357- 993°C			

d. Surface spécifique du carbonisât

En comparant les surfaces spécifiques des charbons préparés avec celles du carbonisât, on remarque que c'est la carbonisation à 800°C de l'écorce qui crée la grande partie de la surface spécifique des charbons actifs carbonisés à la même température alors que l'activation chimique ou l'imprégnation n'apporte qu'une petite partie de la surface spécifique.

A 475°C, la surface spécifique est presque nulle parce cette température est insuffisante pour développer les pores ou bien ces derniers sont partiellement ou complètement bloqué par le goudron déposé à l'entrée des micropores initiaux engendré par relâchement de la matière volatile pendant la chaleur de la carbonisation [10].

C'est la même observation rencontrée dans la référence [2] où la surface et le volume du micropore n'est pas accessible dans la mesure de l'adsorption de gaz de l'azote et du dioxyde de carbone qui a été exprimé par le blocage de l'ouverture des micropores par la présence d'éléments de cendres.


Tableau IV.7: Surfaces spécifiques des carbonisâts

<i>Matière</i>	<i>T Carbonisation</i>	<i>S_{BET} (m²/g)</i>
Ecorse	475°C	006
	800°C	310
Noyaux	475°C	000
	800°C	100

Dans le cas des charbons actifs préparés à base des noyaux, on observe une fois une augmentation importante dans la surface spécifique (CA1) due au traitement chimique qui a élargi peut être les pores. Et des fois une diminution dans la surface spécifique et donc dans le volume des pores qui peut être bloqué lors du contact du matériau avec l'agent chimique [11].

e. Porosité des charbons actifs importants et du carbonisât

La surface spécifique est directement liée à la porosité. Cette dernière a été caractérisée à partir du graphe des isothermes conventionnel d'adsorption-désorption de l'azote à 77K. L'interprétation de ces isothermes est riche en informations sur la texture de l'adsorbant. Parmi les principaux paramètres qui peuvent être évalués, signalons la surface spécifique, la distribution poreuse, le volume poreux spécifique, etc. [12].

 Graphe d'isotherme

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (Figure IV.15) montrent que le charbon actif CA4 représente essentiellement des micropores car l'adsorption de l'azote est réversible. L'écorce carbonisée à 800°C et les charbons actifs CA3' et CA6' ont été microporeux mais aussi ils contiennent certains mésopores, comme il est indiqué sur la figure par les hystérésis dans leurs isothermes de l'azote [5].

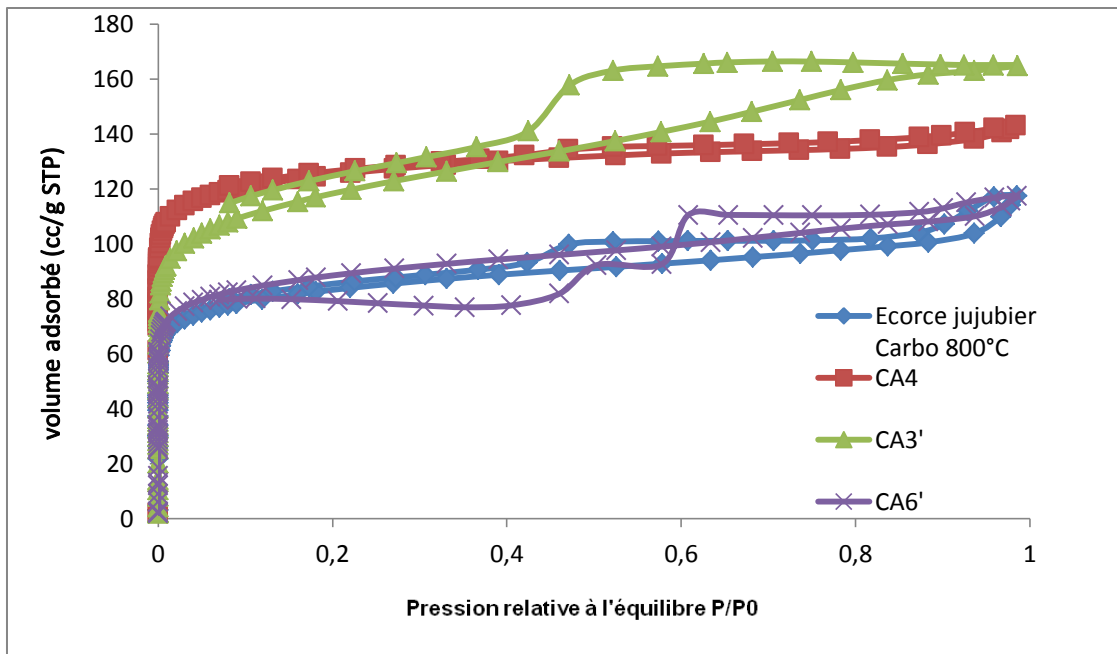


Figure IV.15 : Isothermes d'adsorption-désorption pour les charbons actifs et le carbonisât importants.

Les propriétés structurales des charbons actifs à savoir ; le volume spécifique des micropores W_0 (cm^3/g), la taille des pores L_0 (Å), la surface interne S_{in} (m^2/g), la surface externe des micropores S_{ext} (m^2/g) et la surface totale S_{total} (m^2/g), sont regroupées dans le Tableau IV.8. Elles ont été déterminées en exploitant les courbes des isothermes d'adsorption désorption. On peut observer que les charbons actifs CA1, CA4 et CA 3' ont des propriétés différentes les uns des autres.

Tableau IV.8 : Propriétés structurales des charbons actifs et carbonisés importants

	W total (cm³/g)	W₀ micro (cm³/g)	L₀₁ (Å)	S BET (m²/g)	S Ext (m²/g)	S Micro (m²/g)	S Total (m²/g)
Ecorce 800°C	0,18	0,12	8,9	310	45	252	297
CA4	0,22	0,18	6,6	471	15	606	621
CA1	0,16	0,16	7,7	400	-	416	416
CA3'	-	0,17	11,2	436	128	304	432
CA6'	-	0,13	8,9	329	56	292	348

La surface externe varie de 15 à 128 m²/g, la surface microporeuse varie de 252 à 606 m²/g et le volume spécifique des micropores W₀ varie de 0,16 à 0,22 cm³/g. la taille moyenne des pores L₀ varie de 6,6 à 14,1 (Å).

Le charbon actif CA6' a presque les mêmes propriétés structurales de l'écorce carbonisée à 800°C, ce qui montre que l'activation chimique n'a pas modifié la structure microporeuse du carbonisé.

On remarque aussi que la surface totale calculée de charbon actif CA4 est supérieure à sa surface spécifique S_{BET}, elle a atteint 621 m²/g.

Distribution en taille des pores

Dans ce cas, on voit que les solides contiennent entre 1 et 4 types de pores donnant chacun un pic dans la courbe de distribution. Un pic intense au dessus de 10 Å est observé pour tous les solides (sauf CA4) avec des volumes différentiels des pores différents les uns des autres (CA1 : 2,5cm³/g, Ecorce 800 : 1,51 cm³/g, CA3' : 1,31 cm³/g, CA6' : 1,25 cm³/g).

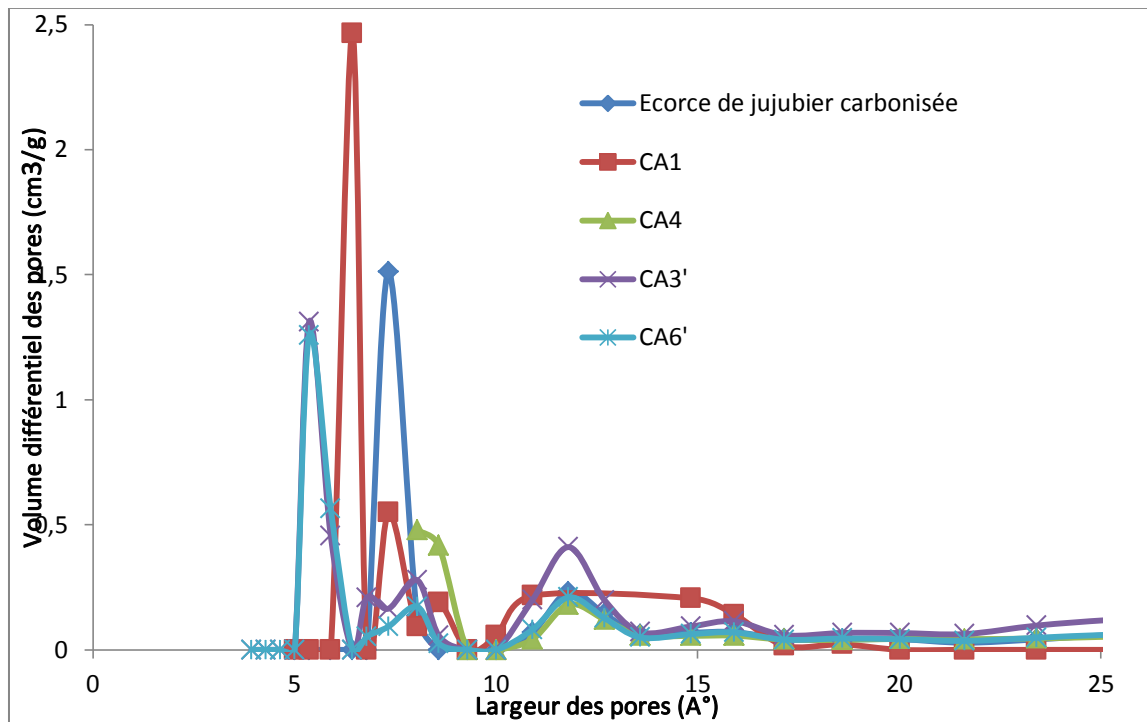


Figure IV.16 : volume différentiel des pores pour les charbons actifs et le carbonisât importants.

IV.6.2 Rendement BO%

Au cours de la préparation des charbons actifs, les atomes d'oxygène et d'hydrogène ainsi que d'autres atomes sont éliminés de la matière première sous l'effet de la chaleur. Un matériau poreux plus riche en carbone et de masse inférieure à sa masse initiale est ainsi développé. La perte de masse engendrée indique le degré d'activation (taux d'activation), appelé aussi Burn-Off ou rendement BO%.

Le Tableau IV.9 regroupe les pertes de masse des charbons actifs préparés suivant les plans PFF2⁴⁻¹ et PFC 2³.

D'après ce tableau, les pertes de masse sont dans l'ordre de grandeur d'environ 73-82 % dans le plan 2⁴⁻¹ et 54-93% dans le plan 2³. Les différences dans ces pertes de masse sont dues aux conditions de préparation des charbons actifs qui sont différentes d'une expérience à une autre. Afin de déterminer les effets de ces conditions sur le rendement BO%, plusieurs outils statistiques ont été exploités.

Tableau IV.9: BO% des charbons actifs préparés.

N° Essai	BO%	N° Essai	BO%
	Plan 2 ⁴⁻¹		Plan 2 ³
1	76,23	1'	67,66
2	*	2'	54,30
3	74,67	3'	92,90
4	*	4'	71,17
5	81,70	5'	70,93
6	*	6'	*
7	73,48	7'	74,89
8	*	8'	66,52

a. Effets des paramètres opératoires sur BO% (PFF 2⁴⁻¹)

Les valeurs manquantes (4/8) des BO% dans le Tableau IV.9 n'ont pas permis d'effectuer le traitement statistique des données et de déterminer les effets des paramètres opératoires sur le rendement BO%.

b. Effets des paramètres opératoires sur BO% (PFC 2³)

Une seule valeur manquante dans le Tableau IV.9 n'a pas affecté le traitement statistique. Les diagrammes et le modèle mathématique ont été bien développés.

 **Diagramme de Pareto**

La température de carbonisation, l'agent chimique, l'interaction Matière*Température de carbonisation et l'interaction Matière*Agent chimique sont les termes importants d'après le diagramme de Pareto (Figure IV.17).

L'effet du terme Matière est au dessous de ligne rouge. Donc, la Matière n'a pas un effet significatif sur la réponse BO%.

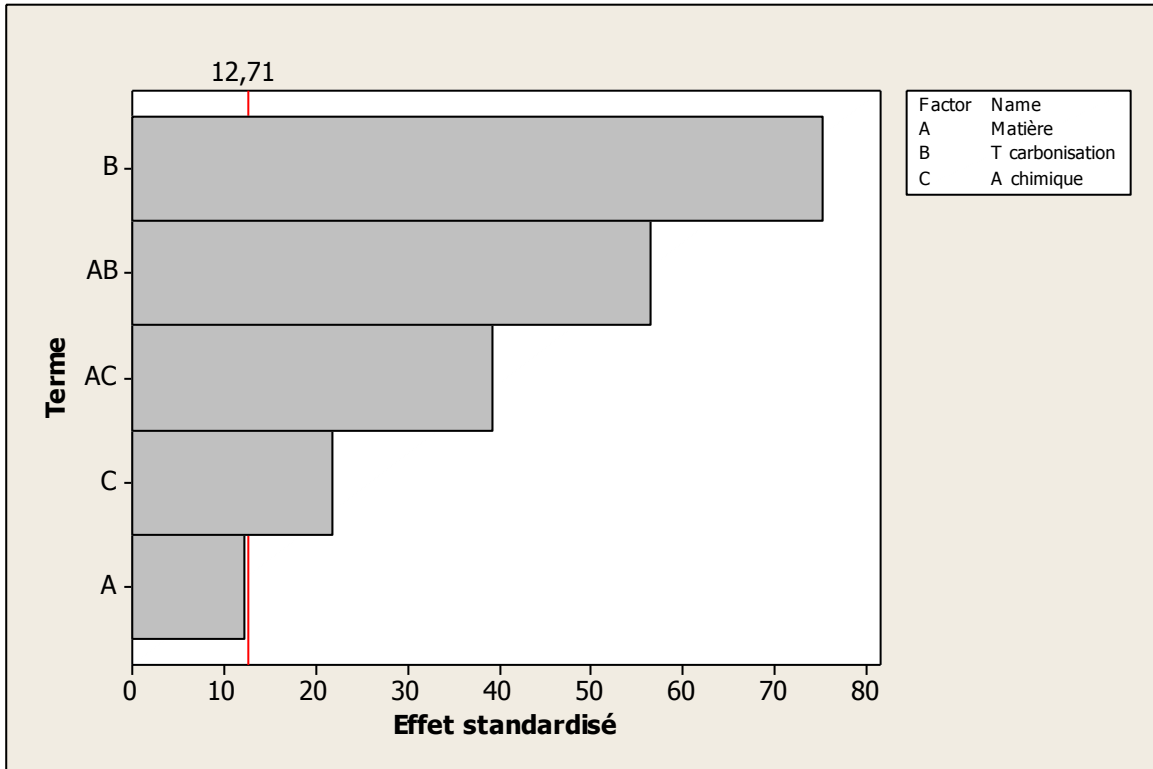


Figure IV.17: Diagramme de Pareto (réponse BO% de PFC 2³).

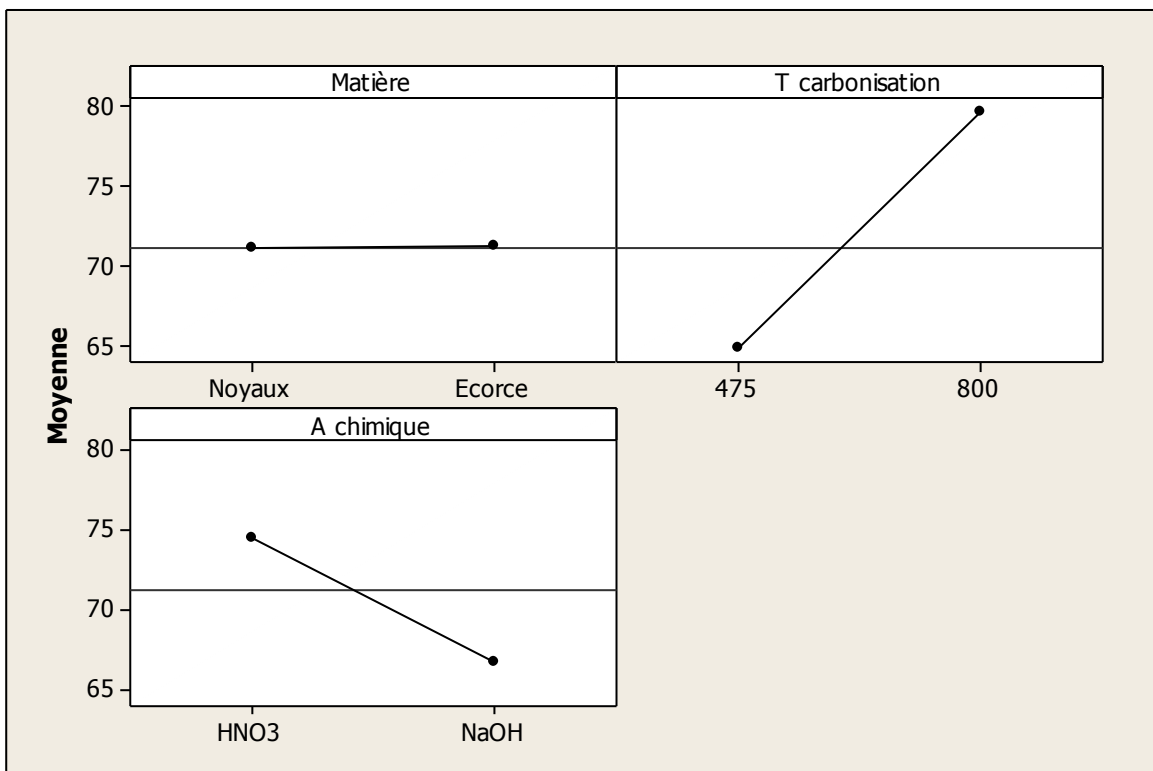


Figure IV.18 : Diagramme des effets principaux (réponse BO% de PFF 2³).

✚ Diagramme des effets principaux

Matière première : D'après la Figure IV.18, Le même effet de la matière première sur le rendement BO% est apparu.

Température de carbonisation : La carbonisation à 800°C donne des BO% mieux qu'à 475°C.

Agent chimique : L'acide nitrique HNO₃ donne des BO% plus supérieurs qu'avec la soude NaOH.

✚ Diagramme des interactions

Les deux interactions Matière*Température de carbonisation et Matière *Agent chimique sont représentées clairement sur la Figure IV.18. D'après cette figure, on remarque qu'à 475°C, la perte de masse des noyaux due à la carbonisation est plus élevée en comparant avec l'écorce. A 800°C, le contraire est produit.

On remarque aussi l'effet croisé de l'agent d'activation. L'activation chimique avec l'acide nitrique HNO₃ augmente le rendement BO% de l'écorce et la soude NaOH augmente le rendement BO% des noyaux.

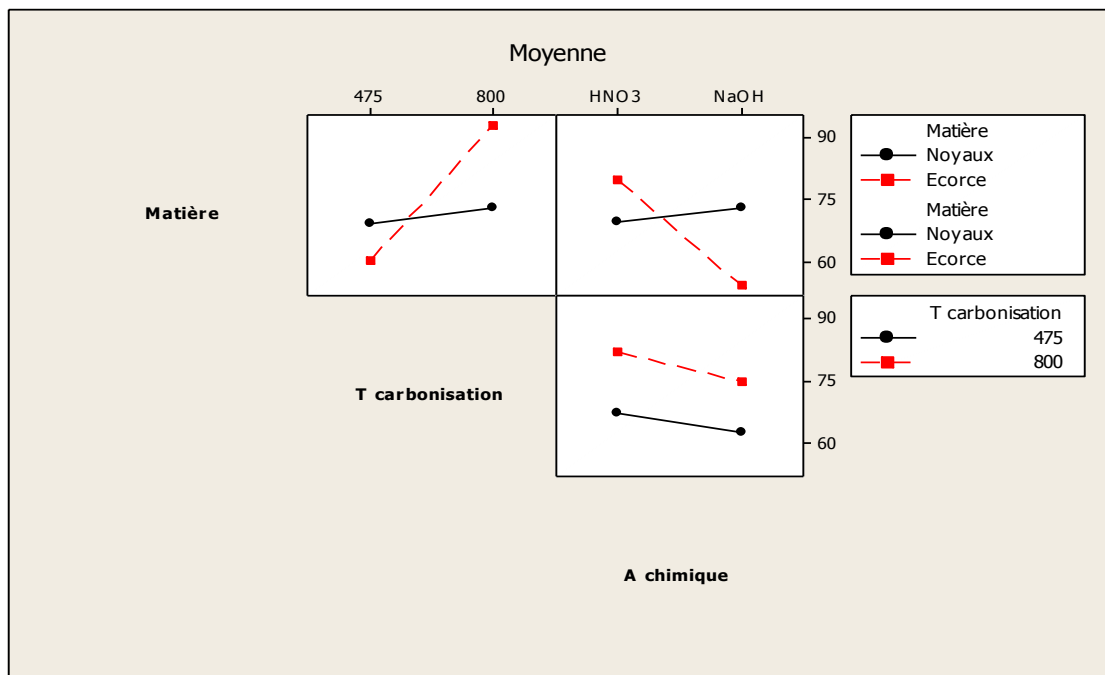


Figure IV.19: Diagramme des interactions (réponse BO% de PFC 2³).

c. Modélisation de BO%

Le Tableau IV.10 regroupe les termes qui ont des effets significatifs sur le rendement BO%, leurs effets et leurs coefficients de régression.

Tableau IV.10: Effets et coefficients (réponse BO%)

<i>Terme</i>	<i>Effet</i>	<i>Coef. regression</i>	<i>Valeur de P</i>
Constant	-	72,380	0,001
Matière première, A	2,438	1,219	0,052
Température de carbonisation, B	15,057	7,529	0,008
Agent chimique, C	-4,364	-2,182	0,029
L'interaction AB	11,320	5,660	0,011
L'interaction AC	-7,861	-3,930	0,016

En exploitant les coefficients de régression du tableau ci-dessus, on obtient le modèle mathématique reliant le rendement BO% avec les paramètres opératoires en valeur codés.

$$BO\% = 72,380 + 1,219 * A + 7,529 * B - 2,182 * C + 5,660 * A * B - 3,930 * A * C \quad (IV - 7)$$

La corrélation est très bonne avec un coefficient de 99,96% .

d. Conditions opératoires optimales

Pour le plan PFC 2³, les conditions optimales sont les suivantes : Ecorce, température de carbonisation de 800°C et l'acide nitrique comme agent chimique (Figure IV.20). Le CA3` représente le rendement BO% le plus important (92,90%).

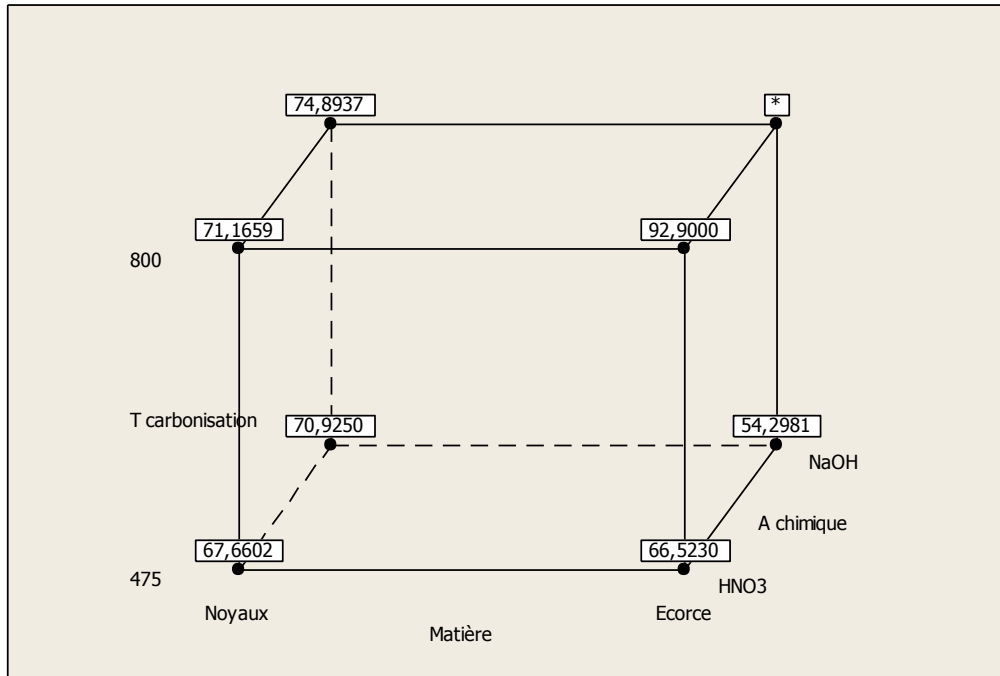


Figure IV.20: Diagramme des cubes (réponse BO%)

Une comparaison entre les effets des paramètres opératoires sur le rendement BO% des charbons actifs préparés dans ce travail et ceux trouvés dans des travaux antérieurs est présentée dans le tableau suivant :

Tableau IV.11: Effets des paramètres opératoires sur le rendement BO% des charbons actifs.

Pré-curseur	Plan	Paramètres étudiés	Domaine d'étude	Termes significatifs	Résultats trouvés	Références
Ecorce ,noyaux de jujubier	Plan factoriel	X1 :Matière	X1 :	X2	Conditions	Présent travail
		X2 :Température activation	écorce- noyaux	X3	optimales :	
		X3 :Agent activation	X2 :475- 800°C	X1*X2	X1 :écorce	
			X3 :HNO3- NaOH	X1*X3	X2 : 800°C	
					X3 : HNO3	
					BO%=92 ,9	

CHAPITRE IV : PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS A BASE DE L'ECORCE ET DES NOYAUX DE JUJUBE

Coconut husk	Plan composite centré	X1 :température	X1 : 750-	X1 ;	Conditions optimales : X1 : 750°C X2 :2,29h X3 :2,91 =>BO% : 20,16%	[13]
		activation CO2	900 °C	X2 ;X3;		
		X2 :temps	X2 :1-3 h	-(X1)2		
		activation CO2	X3 :1-3			
		X3 :KOH/CHAR				
Barley husks (BH)	Plan composite centré	X1 :température	X1 :300-	-(X2) ;	Conditions optimales : X1 :436°C ; X2 :20 min ; X3 :1,1 g ZnCl2/g BH =>BO% : 46.82 ± 2.64%,	[14]
		activation	700°C	-(X3) ;		
		X2 :temps	X2 :20-	-(X2X3);		
		activation	180min	-(X3 ²).		
		X3 : taux imprégnation	X2 :0,5-1,5			
flamboyant pods	Plan composite centré	X1 : température	X1 :531-	-(X1) ;	Conditions optimales : X1 :761,7°C X2 :0,86h X3 :3,40 =>BO%:10,80%	[8]
		activation	868°C	-(X3) ;		
		X2 :temps activation	X2 :0,66-	X1*X3		
		X3 :NaOH/CHAR	2,43h X3 :0,32- 3,68			
Date stone	Surface de Réponses	X1 : concentration H 3PO4.	X1 : 0,29- 10,11	X1 ; -(X2) ;	Conditions optimales : X1 : 8,674 mol/L ; X2 : 900°C => BO% : 24,9%	[9]
		X2 : température	mol/L	-(X1 ²) ;		
		activation	X2 : 357- 993°C	-(X2 ²) ; X1*X2.		

CHAPITRE IV : PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS A BASE DE L'ECORCE ET DES NOYAUX DE JUJUBE

Date stone	Plan composite centré	X1 : Temps activation	X1:30–	FAC	Conditions	[15]
		X2 : température activation	120min; X2:600–	-(X ₁) ;- (X ₂) ;	optimales : FAC	
		X3 : taux imprégnation (FAC : Ferric chloride activation; ZAC zinc chloride activation)	800 °C; X3:0.5– 2.5g/g	-(X ₃) ; -(X ₁ X ₂) ; -(X ₁ X ₃) ; X ₂ X ₃ ; X ₁ ² ;X ₂ ² ; X ₃ ²	X1 : 76 min X2 : 707°C X3 :1,6 => BO% : 47,24% ZAC X1 :30min X2717°C X3 :0,5 => BO% : 39%	

e. BO% du carbonisat

Plus de 50% de perte de masse est engendrée à cause de la carbonisation. Le traitement chimique engendre moins de perte de masse.

Tableau IV.12: BO% des carbonisats

<i>Matière</i>	<i>T Carbonisation</i>	<i>BO%</i>
Ecorce	475°C	56,60
	800°C	72,09
Noyaux	475°C	69,49
	800°C	75,08

f. Caractéristiques lié au BO%

Du fait que le traitement thermique est l'une des méthodes employées pour régénérer ou modifier la structure des matériaux, on a cherché à préciser les modifications susceptibles d'intervenir au cours d'un tel traitement. L'analyse thermogravimétrique est réalisée dans le laboratoire CRNS-Orléans en présence de l'argon de 19 à 826°C.

En comparant les données du Tableau IV.12 avec les deux thermogrammes de l'écorce et des noyaux, on trouve que les valeurs de perte de masse à 475 et 800°C ne sont identiques. Cela peut être dû aux conditions de carbonisation qui sont peut être différents (vitesse de rampe, masse carbonisée, gaz).

Le thermogramme de l'écorce présenté sur la Figure IV.21.a montre que la première perte de masse observée est à partir de 41°C correspond au départ de l'eau présente dans la structure interne des grains du matériau. La même chose est observée pour les noyaux (Figure IV.21-b). Cependant, la quantité d'eau adsorbée est 8% et 17% au sein de l'écorce et des noyaux respectivement.

Ensuite, des importantes pertes de masse sont apparues autour des températures suivantes :

Pour l'écorce : 97, 189, 340, 503, 590 et 705 °C ;

Pour les noyaux : 104, 290 et 357 (avant 400°C, les noyaux perdent presque la totalité de leur masse).

La première température pour les deux matériaux correspond à la perte de masse due à la déshydratation de l'eau dans la structure interne des grain. Les autres correspondent à la destruction des fonctions de surface par le traitement thermique.

D'après l'analyse gravimétrique, la perte totale en masse est 50% et 98% pour l'écorce et noyaux respectivement.

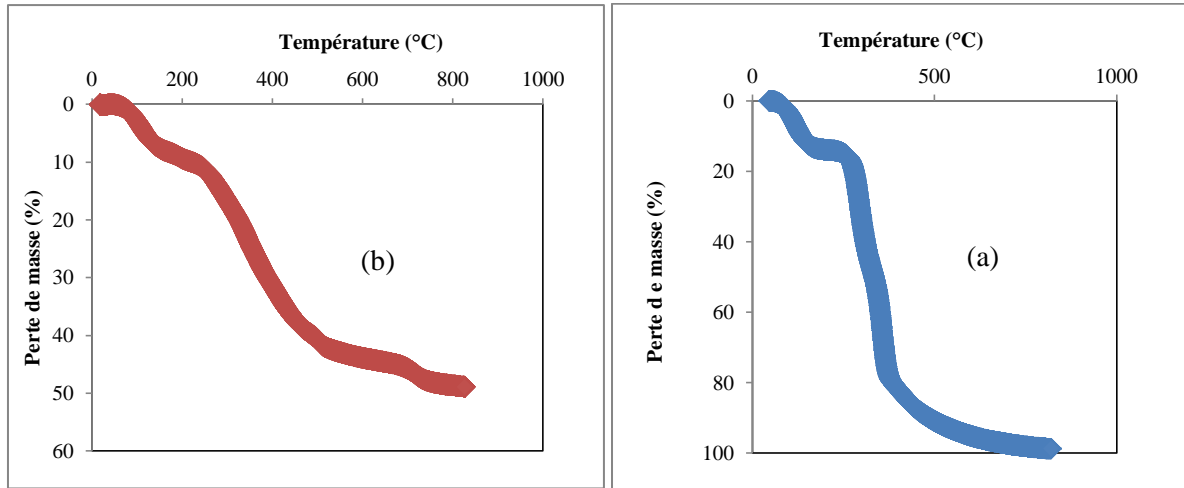


Figure IV.21 : Graphe de perte de masse. (a) : Ecorce de jujubier, (b) : Noyaux de jujube.

La figure IV.22 montre que les mécanismes de décomposition thermique de l'écorce et les noyaux de jujubier sont différents l'un de l'autre, cela signifie que les deux matériaux sont de compositions chimiques différentes.

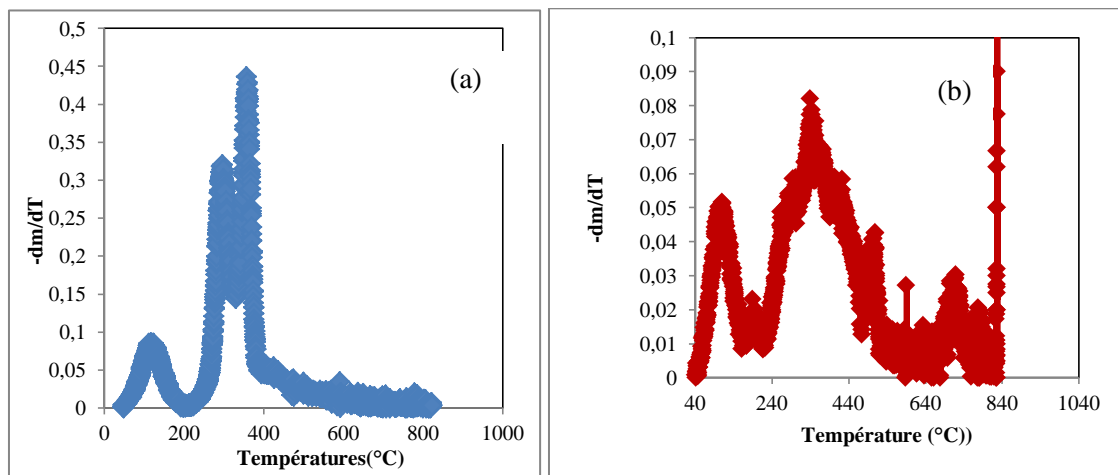


Figure IV.22 : Graphe dm/dT . (a) : écorce de jujubier, (b) : Noyaux de jujube.

IV.6.3 Rendements Rdt_{Zn} et Rdt_{Cd}

Les charbons actifs préparés par la méthode 3 (plan FC 2³) ont été élaborés en petites quantités. Pour cela, on n'a pas eu assez de charbons actifs pour tester leur efficacité d'élimination des métaux lourds.

Les rendements d'élimination des métaux lourds (cadmium et zinc) par les 8 charbons actifs préparés suivant le plan PFF2⁴⁻¹ sont regroupés dans le Tableau IV.13 et illustrés dans la Figure IV.23.

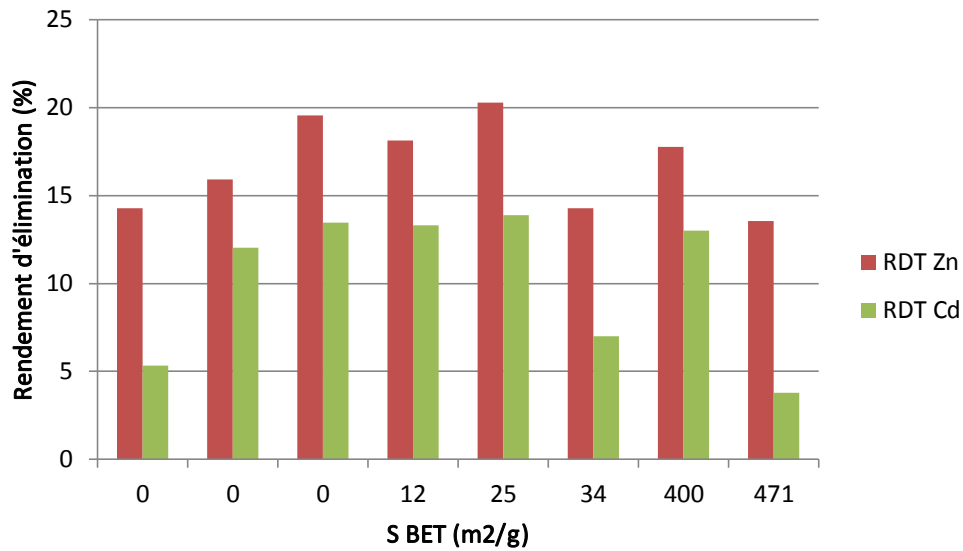


Figure IV.23 : Rendements d'élimination des métaux en fonction de la surface spécifique.

Tableau IV.13: Rdt_{Zn} et Rdt_{Cd}.

Plan 2 ⁴⁻¹	S BET	Zn		Cd	
		Rdt (%)	Q (mg/g)	Rdt (%)	Q (mg/g)
Charbon actif préparé	(m ² /g)	(%)	(mg/g)	(%)	(mg/g)
CA1	400	17,77	1,78	13,90	1,39
CA2	12	18,12	1,81	13,00	1,30
CA3	0	19,57	1,96	13,30	1,33
CA4	471	13,56	1,36	3,79	0,38
CA5	0	15,91	1,59	12,04	1,20
CA6	0	14,29	1,43	13,45	1,35
CA7	34	14,29	1,43	5,34	0,53
CA8	25	20,29	2,03	6,99	0,70

a. Effet des paramètres opératoires sur les rendements Rdt_{Zn} et Rdt_{Cd}

✚ Diagramme de Pareto

D'après la Figure IV.24, les termes importants qui influencent le rendement d'élimination du zinc sont en ordre décroissant : la température d'activation, l'interaction Matière*Température de carbonisation, l'interaction Matière*Méthode, la méthode et enfin l'agent d'activation.

Pour le rendement d'élimination du cadmium, l'interaction Matière*Méthode est le seul terme important d'après le diagramme de Pareto.

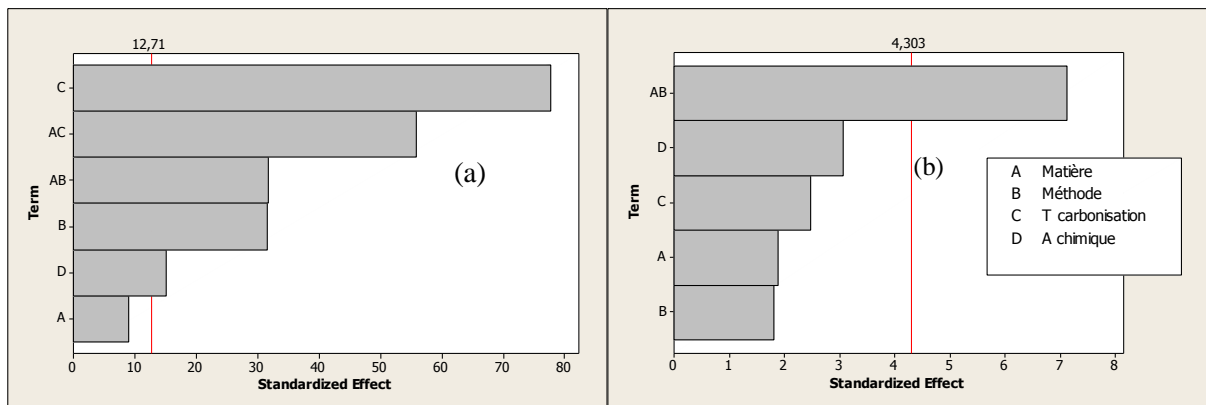


Figure IV.24: Diagramme de Pareto pour $\alpha = 0,05$ (Réponses (a) : Rdt_{Zn} , (b) : Rdt_{Cd}).

✚ Diagramme d'interactions

Sur la Figure IV.25, trois interactions ont été observées dans le cas du rendement d'élimination du zinc et deux interactions dans le cas du rendement d'élimination du cadmium, alors que le diagramme de Pareto ne présente que deux interactions pour le zinc et une seule pour le cadmium.

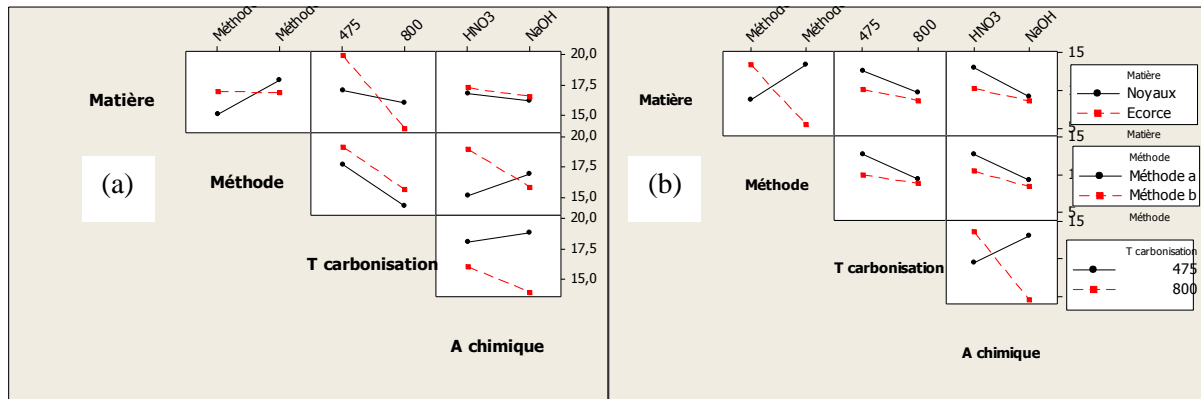


Figure IV.25 : Diagramme des interactions pour $\alpha = 0,05$ (Réponses (a) : Rdt_{Zn}, (b) : Rdt_{Cd}).

Evidemment, les effets d'interactions qui manquent sur le diagramme de Pareto sont confondus avec d'autres effets, car certains effets dans les plans fractionnels sont confondus les uns avec les autres. C'est-à-dire, on ne peut pas estimer séparément tous les effets.

Par exemple, si le facteur A est confondu avec l'interaction BCD des trois facteurs B, C et D, l'effet estimé pour A comprend également tout effet dû à l'interaction BCD. Les effets qui sont confondus sont dits alias. Dans les plans factoriels complets, il n'y a pas de confusion, chaque effet dans le modèle peut être estimé séparément [16].

Les structures d'alias suivantes décrivent la confusion qui se produit dans le plan factoriel 2^{4-1} pour les réponses Rdt_{Zn} et Rdt_{Cd}.

D'après le diagramme d'interaction, il est à noter aussi qu'à 475°C, le rendement d'élimination du zinc par les noyaux de jujube est plus élevé en le comparant avec celui trouvé avec l'écorce. A 800°C, le contraire s'est produit ; c'est la même lecture qu'on a donnée au BO% où on a dit qu'à 475°C, la perte de masse des noyaux due à la carbonisation, est plus élevée en la comparant avec celle de l'écorce alors qu'à 800°C, le contraire s'était produit. Ce qui indique l'existence d'une relation entre le rendement BO% et le rendement d'élimination du zinc.

CHAPITRE IV : PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS A BASE DE L'ECORCE ET DES NOYAUX DE JUJUBE

Tableau IV.14: Structures d'Alias

Rdt_{Zn}	Rdt_{Cd}
I + Matière*Méthode*T carbonisation*A chimique	I + Matière*Méthode*T carbonisation*A chimique
Matière + Méthode*T carbonisation*A chimique	Matière + Méthode*T carbonisation*A chimique
Méthode + Matière*T carbonisation*A chimique	Méthode + Matière*T carbonisation*A chimique
T carbonisation + Matière*Méthode*A chimique	T carbonisation + Matière*Méthode*A chimique
A chimique + Matière*Méthode*T carbonisation	A chimique + Matière*Méthode*T carbonisation
<u>Matière*Méthode</u> + <u>T carbonisation</u> *A chimique	<u>Matière*Méthode</u> + <u>T carbonisation</u> *A chimique
<u>Matière*T carbonisation</u> + <u>Méthode</u> *A chimique	

I : terme constant dans un modèle de régression.

b. Modélisation

Les modèles mathématiques reliant les rendements d'élimination du cadmium et du zinc avec les paramètres opératoires en valeurs codées (IV – 8 et 9), sont donnés en exploitant les coefficients de régression du Tableau IV.15.

Pour le zinc : $Rdt Zn (\%) = 16,725 + 0,203 * A + 0,710 * B - 1,747 * C - 0,340 * D - 0,713 * A * B - 1,255 * A * C$ (IV – 8)

(Coefficient de corrélation de 99,94%)

Pour le cadmium : $Rdt Cd (\%) = 10,226 - 0,844 * A - 0,806 * B - 1,106 * C - 1,106 * D - 3,186 * A * B$ (IV – 9)

(Coefficient de corrélation de 90,66%)

CHAPITRE IV : PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS A BASE DE L'ECORCE ET DES NOYAUX DE JUJUBE

Tableau IV.15: Effets et coefficients (réponse BO%)

<i>Terme</i>	<i>Rdt Zn</i>			<i>Rdt Cd</i>		
	<i>Effet</i>	<i>Coef. Regres.</i>	<i>Valeur de P</i>	<i>Effet</i>	<i>Coef. Regres.</i>	<i>Valeur de P</i>
Constant	-	16,725	0,001	-	10,226	0,002
Matière première, A	0,405	0,203	0,070	-1,687	-0,844	0,200
Méthode, B	1,420	0,710	0,020	-1,613	-0,806	0,213
Température carbonisation, C	-3,495	-1,747	0,008	-2,212	-1,106	0,132
Agent chimique, D	-0,680	-0,340	0,042	-2,737	-1,369	0,092
L'interaction AB	-1,425	-0,713	0,020	-6,372	-3,186	0,019
L'interaction AC	-2,510	-1,255	0,011	-	-	-

c. Conditions optimales

D'après les modèles développés, on peut conclure que les conditions opératoires optimales d'élimination du zinc et du cadmium par les charbons actifs préparés sont les suivantes :

Pour Zn : *Matière première (Ecorce), Méthode (méthode-a), Température carbonisation (475°C), Agent chimique (HNO₃),*

Rdt_{Zn} maximal : 20,27% (soit 2 mg Zn/g CA).

Rdt_{Cd} : 15,57 (soit 1,56 mg Cd /g CA)

Pour Cd : *Matière première (Noyaux), Méthode (méthode -b), Température carbonisation (475°C), Agent chimique (HNO₃),*

Rdt_{Cd} maximal : 15,66%(soit 1,56 mg Cd /g CA)

Rdt_{Zn} : 18,82 % (soit 1,88 mg Zn/g CA).

CHAPITRE IV : PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS A BASE DE L'ECORCE ET DES NOYAUX DE JUJUBE

Les effets des paramètres opératoires sur les rendements Rdt_{Zn} et Rdt_{Cd} des charbons actifs préparés dans ce travail et ceux trouvés dans des travaux antérieurs sont regroupée dans le tableau ci-après.

Tableau IV.16 : Effets des paramètres opératoires sur les rendements Rdt_{Zn} et Rdt_{Cd} des charbons actifs préparés

Pré- curseur	Plan	Paramètres étudiés	Domaine d'étude	Termes significatifs	Résultats trouvés	Référ.
Ecorce et noyaux de jujubier	Plan factoriel	X1 :Matière	X1 :	Pour Zn :	Conditions	Présent travail
		X2 : Méthode	écorce-	X2 ;	optimales :	
		X3 :Température activation	noyaux	X3 ;	Pour Zn :	
		X4 :Agent activation	X2 :	X4,	X1 :Ecorce,	
			méthode a-	X1 *X2 ;	X2 : méthode-a	
			Méthode b	X1*X3	X3 :475°C X4 :	
			X3 :475- 800	Pour Cd :	HNO3	
	X4 :HNO3- NaOH	X1*X2	Rdt _{Zn} =20%			
			Pour Cd :	X1 :Noyaux,		
				X2 : méthode-b		
				X3 :475°C X4 :		
				HNO3		
				Rdt _{Cd} = 15%		
Coconut husk	Plan composite centré	X1 :température activation CO2	X1 : 750- 900 °C	X1 ; X2 ; X 3 ; -(X1 ²) ; -(X2 ²) ;-	Conditions	[13]
		X2 :temps activation CO2	X2 :1-3 h	(X3 ²) ;	optimales :	
		X3 :KOH/CA	X3 :1-3	-(X1*X2) ; - (X1*X3) ; - (X2*X3).	X1 : 750°C	
					X2 :2,29h	
				X3 :2,91		
				=>2,4,6		
				trichlorophenol :		
				191,73 mg/g		

CHAPITRE IV : PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS A BASE DE L'ECORCE ET DES NOYAUX DE JUJUBE

Barley husks (BH)	Plan composite centré	A :température	A :300-	X1 ; X2 ; X 3 ;	Conditions	[14]
		activation	700°C	-(X1 ²) ; -(X2 ²) ;	optimales :	
		B :temps	B :20-	-(X3 ²) ;	A :436°C ;	
		activation	180min	-(X1*X2) ; -	B :20 min ;	
		C : taux	C :0,5-1,5	(X1*X3) ; -	C :1 :1 g	
	imprégnation		(X2*X3).	ZnCl2/g BH	=>	
					I ₂ ^{**} : 829.58	
					±78.30 mg/g	
Date stone	Plan composite centré	X1 : Temps	X1:30-	-(X1) ;-(X2) ;-	Conditions	[15]
		activation	120min;	(X 3) ;	optimales :	
		X2 : température	X2:600-	-(X1X2) ;-	FAC :X1 : 76	
		activation	800 °C;	(X1X3) ;	min,X2 : 707°C	
		X3 : taux	X3:0.5-	X2X3 ;	X3 :1,6	
		imprégnation	2.5g/g	X1 ² ;X2 ² ;X3 ²	=> Phénol :	
		(FAC : Ferric chloride activation; ZAC zinc chloride activation)			97,96mg/g	
			Conditions optimales : ZAC			
			X1 :30min			
			X2 :717°C			
			X3 :0,5			
			=>Phénol :			
			86,11mg/g			
Kenaf core	Plan Box Behenken	X1 : température	X1 :750-	X1 ; -(X2) ;	Conditions	[17]
		activation	850°C	X 3 ;	optimales :	
		K2C2O4	X2 :0,5-1,5	-(X1*X2) ;	X1 : 800°C	
		X2 :taux	X3 :1,5-2,5	-(X2*X3) ;	X2 :0,65	
		imprégnation		-(X1 ²) ;	X3 :2,5h	
		X3 :temps		-(X2 ²) ;	=>	
	activation		-(X3 ²).	I ₂ :1161 mg/g		

I₂^{**}: nombre d'iode, indication de la capacité de l'AC pour adsorber les substances de faible poids moléculaire.

d. Rdt_{Zn}, Rdt_{Cd} et S_{BET}

Les quantités maximales des métaux lourds éliminées expérimentalement (1,96 mg Zn et 1,33mg Cd par g de charbon), ont été obtenues avec le charbon actif CA3 qui représente une surface spécifique nulle!!

Aucune corrélation observée entre les rendements d'élimination des métaux et la surface spécifique des charbons actifs préparés, ce qui mène à conclure que la nature des groupements de surface du charbon actif développant soit des charges positives soit des charges négatives peuvent avoir un rôle radical dans le processus d'élimination des métaux en créant des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion entre le charbon actif et les métaux à éliminer. Pour cela, on fait appel à la notion de point de charge zéro.

e. Point de charge zéro (PZC)

La détermination du point charge zéro (ou point isoélectrique IEP) des CA1, CA2, CA3, CA4, CA5, CA6 et du carbonisât écorce 800°C, a été effectuée selon le mode opératoire suivant :

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.17: Résultats des pH_{PZC} .

	pH _{PZC}		pH _{PZC}
CA1	8,10	CA6	10,15
CA2	8,57	CA7	-
CA3	8,33	CA8	-
CA4	8,88	Carbonisât écorce 800°C	13,00
CA5	7,7	Eau distillée	8,07

Les résultats présentés ci-dessus montrent que la surface des charbons est chargée positivement puisque les pH_{pzc} des charbons est supérieur à 6 celui des solutions préparées du cadmium et du zinc. A ce moment, il y aurait une répulsion entre les ions positifs des métaux lourds et les surfaces des charbons ce qui peut expliquer l'indépendance existant entre les rendements d'élimination et la surface spécifique des charbons préparés.

IV.6.4 Mécanisme mis en jeu

- (a) On remarque que l'effet de la température sur les rendements BO% est un effet positif et sur les rendements d'élimination des métaux est négatif c.-à-d. L'augmentation de la température de carbonisation fait augmenter la perte de masse du charbon et diminuer le rendement d'élimination des métaux. Cela peut être exprimé par la destruction thermique d'une partie des fonctions de surface présentes dans l'écorce et des noyaux de jujubier, et qui sont responsables de l'élimination des métaux. Dans un travail antérieur [1], on a préparé des boules (beads type 1 et beads type 2 (traité thermiquement)) à base de poudre de jujube pour adsorber des métaux lourds. L'élimination de ces derniers a été affectée d'après l'auteur par le processus suivant :

L'adénosine 3', 5' cyclic monophosphate (CAMP) est un composé biologiquement actif présent dans le jujube avec des concentrations estimées environ 100-500nmol/g. Typiquement, l'augmentation dans l'AMP cyclique conduit à une activation ultérieure de la protéine Kinase (caséine). L'augmentation dans ce dernier conduit aussi à l'élimination des métaux toxiques comme le cadmium qui sont utilisés comme des cofacteurs dans les réactions d'activations de la protéine.

Ce type de réaction est suggéré dans cette étude comme un des mécanismes d'élimination des métaux lourds présents dans les eaux usées.

Entre temps, le rendement d'élimination de beads type 2 qui a une large surface spécifique, a été inférieur à celui de type 1 à cause de la destruction d'une partie de kinase ou de l'AMP cyclique lors de processus de séchage utilisé pour la formation de beads type2.

- (b) Dans notre étude, on remarque aussi que l'activation chimique des charbons actifs avec l'acide nitrique HNO_3 aide à accroître les rendements d'élimination des deux métaux mieux qu'avec la soude NaOH . C'est probablement en raison de l'augmentation de l'acidité totale de la surface des charbons actifs qui favorise l'élimination des cations [18].

- (c) Malgré les forces de répulsion existantes entre les métaux étudiés et la surface des charbons, l'adsorption se produit. En effet, cette adsorption n'est pas due à une attraction électrostatique, mais à une interaction chimique avec une énergie suffisante pour surmonter la répulsion de la surface [19].
- (d) Tout cela montre que l'élimination des métaux sur les charbons actifs préparés se fait par le processus de chimisorption (l'adsorbat est directement lié à l'adsorbant avec des liaisons chimiques covalentes ou ioniques produisant généralement une modification des molécules adsorbées) plutôt que par le processus de physisorption (les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont assurées par des forces électrostatiques).

Conclusion

Dans cette partie, la préparation des charbons actifs à partir des noyaux et l'écorce de jujubier par voie chimique a été effectuée par voie chimique. Trois méthodes de préparation différentes ont été étudiées. Les charbons actifs obtenus ont présenté des surfaces spécifiques plus ou moins importantes (entre 0 et 500 m²/g) et une structure microporeuse bien développée. Les effets des paramètres de préparation sur les propriétés des charbons actifs ont été largement étudiés. Le mécanisme d'élimination des métaux lourds sur ces charbons préparés a été discuté.

Comme le pH était inférieur à celui du point isoélectrique IEP, la répulsion entre les ions, les métaux et la surface carbonée entravait l'adsorption qui a eu quand même lieu. Cette adsorption ne devait pas être électrostatique, mais pour les attractions chimiques.

Il est intéressant de penser prochainement à utiliser ces charbons actifs dans l'élimination de nitrates (problème local causé par le complexe de fabrication des engrais « Asmidal ») ou d'un autre ion anionique dont la taille lui permet de pénétrer dans les micropores des charbons préparés.

Références

- [1] J.W. Choi, S.G. Chung, S.W. Hong, D.J. Kim, S.H. Lee, Development of an Environmentally Friendly Adsorbent for the Removal of Toxic Heavy Metals from Aqueous Solution, *Water Air Soil Pollution*, volume 223, 2012, pages 1837–1846.
- [2] A. Ouensanga, L. Largette, M.A. Arsene, The dependence of char yield on the amounts of components in precursors for pyrolysed tropical fruit stones and seeds, *Microporous and Mesoporous Materials*, volume 59, 2003, pages 85–91.
- [3] B. An, C.G. Lee, M.K. Song, J.C. Ryu, S. Lee, S.J. Park, D. Zhao, S.B. Kim, C. Park, S.H. Lee, S.W. Hong, J.W. Choi, Applicability and toxicity evaluation of an adsorbent based on jujube for the removal of toxic heavy metals, *Reactive and Functional Polymers*, volume 93, 2015, pages 138–147.
- [4] M. A. Yahya, Z. Al-Qodah, C.W. Z. Ngah, Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, volume 46, 2015, pages 218–235.
- [5] M. L. Sekirifa. Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux. Thèse doctorat. Université Badji Mokhtar- Annaba, 2012-2013.
- [6] N. Isoda, R. Rodrigues, A. Silva, M. Gonçalves, D. Mandelli, F. Camargo, A.F. Wagner A. Carvalho, Optimization of preparation conditions of activated carbon from agriculture waste utilizing factorial design, *Powder Technology*, volume 256, 2014, pages 175-181.
- [7] A. Arami-Niya, W. M. A. W. Daud, F. S. Mjalli, F. Abnisa, M. S. Shafeeya, Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology, *Chemical Engineering Research and Design*, volume 90, 2012, pages 776–784.
- [8] A.M.M. Vargas, C.A.Garcia, E.M. Reis, E. Lenzi, W. F.Costa, V. C. Almeida, NaOH-activated carbon from flamboyant (*Delonix regia*) pods: Optimization of preparation conditions using central composite rotatable design, *Chemical Engineering Journal*, volume 162, 2010, pages 43–50.
- [9] M. Danish, R. Hashim, M.N. M. Ibrahim, O. Sulaiman, Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stone biomass, biomass and bioenergy, volume 61, 2014, pages 167-178.
- [10] B. Cagnon, X. Py, *Carbonization Kinetics Of Various Lignocellulosic Precursors*, Chapter 21, Nova Science Publishers, Inc. , 2011.

- [11] N. M. Nor, L. L. Chung, L. K. Teong, A. R. Mohamed, Review, Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, volume 1, 2013, pages 658–666.
- [12] J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*, Editions TECHNIP, 2001, Pages 6-9.
- [13] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Preparation of activated carbon from coconut husk: Optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials*, volume 153, 2008, pages 709–717.
- [14] M. Loredó-Cancino, E. Soto-Regalado, F.J. Cerino-Córdova, R.B. García-Reyes, A.M. García-León, M.T. Garza-González, Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization, *Journal of Environmental Management*, volume 125, 2013, pages 117-125.
- [15] S. K. Theydan, M. J. Ahmed, Optimization of preparation conditions for activated carbons from date stones using response surface methodology, *Powder Technology*, volume 224, 2012, pages 101–108.
- [16] Minitab. *User's Guide 2: Data Analysis and Quality Tools*. Release 13 for Windows. February 2000.
- [17] Y.D. Chen, W.Q. Chen, B. Huang, M.J. Huang, Process optimization of K₂C₂O₄-activated carbon from kenaf core using Box–Behnken design, *chemical engineering research and design*, volume 91, 2013, pages 1783–1789.
- [18] L. K. Wang, J. P. Chen, Y.T. Hung, N. K. Shamma, *Heavy Metals in the Environment*, CRC Press, 2009 . Page: 187.
- [19] R.L. Ramos, L.A B. Jacome , J.M. Barron, L.F. Rubio, R.M.G. Coronado .Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, volume 90, issue 1, 2002, pages 27-38.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Notre travail consiste à étudier l'efficacité des déchets locaux, à savoir la sciure de bois obtenue de l'industrie locale, l'écorce et les noyaux de jujubier cultivés dans notre région, dans l'élimination du cadmium et du zinc présents dans une solution aqueuse. La méthodologie expérimentale des plans d'expériences a été développée dans différentes étapes de la partie expérimentale de ce travail afin d'atteindre les objectifs tracés dans chaque étape avec le minimum d'expériences.

Dans un premier temps, l'étude de l'efficacité de la sciure de bois dans l'élimination simultanée du cadmium et de zinc est déterminée en appliquant un plan de Plackett Burman 11 facteurs en 12 essais seulement, à travers lequel des effets des conditions opératoires et leur optimisation ont été étudiés afin d'augmenter l'efficacité de la sciure dans l'élimination des métaux. Les expériences de la biosorption simultanée des métaux lourds sur la sciure de bois exécutées à partir de la matrice expérimentale de Plackett Burman présentent des rendements d'élimination variant de 0 jusqu'au 50% pour le zinc et de 0 jusqu'au 80% pour le cadmium. Le traitement statistique de ces données montre que les conditions opératoires jouent des rôles différents et plus ou moins importants sur l'élimination des métaux où on a trouvé que le cadmium est le plus sensible à la variation des conditions opératoires. Les mécanismes d'élimination des métaux sur la sciure de bois ont été aussi discutés dans cette partie. On a suggéré que le cadmium reste à la surface de la sciure et le zinc se biosorbe à l'intérieur.

Dans un second temps, l'écorce et les noyaux de jujube ont été examinés dans l'élimination des métaux lourds. Le plan factoriel fractionnel 2^{5-1} a été choisi principalement pour vérifier l'affinité relative entre les biosorbants et chacun des biosorbats en étudiant l'interaction biosorbat-biosorbant sur le rendement d'élimination des métaux et atteindre aussi les conditions opératoires optimales de la biosorption. D'après les résultats trouvés, on a suggéré que l'élimination du zinc et du cadmium se fait de la même manière et de la même quantité que ce soit sur l'écorce ou sur les noyaux. Cela peut être expliqué par le fait que les deux métaux sont des métaux bivalent, ils ont des propriétés proches les unes des autres. La quantité éliminée des métaux diminue avec la diminution du pH. Cela peut être dû aux ions H^+ qui entrent en compétition avec le métal à éliminer. A ce stade, la quantité éliminée

diminue encore plus lorsque la température augmente. L'écorce de jujubier a présenté une capacité de la biosorption plus grande que celle des noyaux de jujube. Le spectre infrarouge de l'écorce ainsi que celui des noyaux de jujubier ont montré que les surfaces des deux matériaux possèdent des groupes fonctionnels caractéristiques très importants et qui peuvent être responsables en grande partie des phénomènes de surface mise en jeu.

Ensuite, la préparation des charbons actifs à base de l'écorce et des noyaux de jujube a été étudiée. L'objectif global a été l'augmentation de la capacité d'adsorption des métaux par l'écorce et les noyaux de jujubier en recherchant la méthode d'activation la plus efficace et avec des conditions opératoire optimales. Pour cela, deux plans d'expériences ont été appliqués, le plan factoriel fractionnel 2^{4-1} et le plan factoriel complet 2^3 . Dans cette partie, la préparation des charbons actifs à partir des noyaux et d'écorce de jujubier a été faite par voie chimique. Trois méthodes de préparation différentes ont été étudiées. Les charbons actifs obtenus ont présenté des surfaces spécifiques plus ou moins importantes (entre 0 et $500 \text{ m}^2/\text{g}$) et des structures microporeuses bien développées. Les effets des paramètres de préparation sur les propriétés des charbons actifs ont été largement étudiés. On a remarqué que l'effet de la température sur les rendements BO% est un effet positif et sur les rendements d'élimination des métaux il est négatif c.-à-d. l'augmentation de la température de carbonisation fait augmenter la perte de masse du charbon et diminuer le rendement d'élimination des métaux. Cela peut être exprimé par la destruction thermique d'une partie des fonctions de surface présentes dans l'écorce et noyaux de jujubier, et qui sont responsables de l'élimination des métaux. Comme le pH était inférieur au point isoélectrique IEP, la répulsion entre les ions les métaux et la surface carbonée entravait l'adsorption qui a eu quand même lieu. Cette adsorption n'est pas due à une attraction électrostatique, mais à une interaction chimique avec une énergie suffisante pour surmonter la répulsion de la surface. Tout cela reflète que l'élimination des métaux sur les charbons actifs préparés se fait par le processus de chimisorption plutôt que par le processus de physisorption.

Enfin, Les résultats de la biosorption ont montré que les matériaux utilisés à l'état brut éliminent dans le domaine d'étude et dans les conditions opératoires optimisées des quantités modérées du cadmium et du zinc contenus dans des solutions aqueuses, ces déchets solides peuvent donc être valorisés dans le traitement à moindre coût des eaux contaminées par les métaux lourds.

Les charbons actifs préparés à base de l'écorce et noyaux de jujubier et dans des conditions optimisées ont présentés des surfaces spécifiques plus ou moins importantes, une structure microporeuse bien développée et des pH_{pzc} supérieurs au pH des solutions des métaux à traiter ce que les rend plus intéressant pour éliminer d'autres types de polluants dont la taille leur permet de pénétrer dans les micropores des charbons préparés. On va penser prochainement à utiliser ces charbons actifs dans l'élimination de nitrates (problème réel causé par les rejets du complexe de fabrication des engrais « Asmidal ») ou des ions anioniques comme les chromates (problème réel causé par les rejets du complexe sidérurgique d'el- Hadjar).

PERSPECTIVES

Perspectives

Des expériences préliminaires de la biosorption en mode dynamiques ont été accomplies Dans la dernière partie examinée dans ce travail, afin de comparer le comportement des matériaux en mode statique et en mode dynamique et d'estimer la quantité maximale des métaux qui peut être éliminée par un lit de la sciure de bois utilisé avant et après l'étape de régénération avec les sels. Malheureusement, les analyses n'ont été pas effectuées suite à non disponibilité de l'appareil d'analyse des métaux au niveau de l'université et les difficultés administrativement rencontrées quant on a essayé passer les échantillons ailleurs.

Comme perspectives, on peut citer :

- 1) Détermination des isothermes d'adsorption en mode statique et dynamique.
- 2) Optimisation des conditions du mode dynamique (Débit, diamètres, hauteur biosorbant, etc.)
- 3) Test de l'efficacité de charbons préparés dans l'élimination des autres polluants (gaz, anions toxiques, etc.)
- 4) Préparation des charbons actifs dans d'autres conditions et leurs tests d'efficacité.
- 5) Caractérisation complète et régénération des biosorbants et des CA.
- 6) Détermination de fréquence d'utilisation des matériaux avant et après régénération.
- 7) Exploitation de l'arbre de jujubier dans le domaine médicinal.

ANNEXES

Annexe I : Expériences et résultats trouvés

A/ Expériences d'élimination des métaux lourds par la sciure de bois.

Tableau I.1 : Domaine d'étude.

Facteur	Niveau	
	bas (-1)	haut (+1)
A Type de sciure	Rouge	Hêtre
B Source de sciure	Source 1	Source 2
C Taille de sciure	petite	Grande
D Masse de sciure (g)	0,5	2
E [Cd] ₀ (mg/L)	10	30
F [Zn] ₀ (mg/L)	10	30
G Temps de contact (min)	5	30
H Température (°C)	25	40
I Vitesse d'agitation(tr/min)	150	300
J pH initial	3	6
K Concentration de sel Na ₂ SO ₄ (mg/L)	0	30
Réponse		
Y (%) Rendements d'élimination des métaux		

Tableau I.2 : Matrice expérimentale et résultats trouvés.

Expérience	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	Y (%)	Y (%)
												(Zn)	(Cd)
1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	32,40	20,60
2	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	12,97	21,00
3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	25,80	18,40
4	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	14,93	33,80
5	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	45,40	77,70
6	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	17,83	17,77
7	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	42,10	51,30
8	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	29,90	25,90
9	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	23,60	1,17
10	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	49,80	55,10
11	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	24,33	12,17
12	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	2,00	7,23
13	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	32,00	14,90
14	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	16,43	15,30
15	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	25,80	21,60
16	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	16,07	34,50
17	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	46,50	79,40
18	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	14,73	17,77
19	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	38,10	51,30
20	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	26,90	24,90
21	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	21,90	4,03
22	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	48,70	52,43
23	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	26,17	7,33
24	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0,00	0,00

B/ Expériences d'élimination des métaux lourds par l'écorce et les noyaux de jujube.

Tableau I.3: Domaine d'étude.

Facteur	Niveau	
	bas (-1)	haut (1)
A Type du biosorbant	Noyaux	Ecorce
B Type du biosorbat	Zn	Cd
C Concentration initiale du métal (mg/L)	10	30
D pH	3	6
E Température (°C)	15	30
Réponse		
Y (%) Rendements d'élimination des métaux		

Tableau III.4: Matrice expérimentale et résultats trouvés.

Expérience	Biosorbant	Biosorbat	Concentration	pH	Température	Y (%)
1	1	1	1	-1	-1	76,90
2	1	1	1	1	1	93,57
3	-1	-1	-1	-1	1	05,85
4	1	-1	1	-1	1	66,65
5	-1	-1	1	-1	-1	65,47
6	1	-1	-1	1	1	86,42
7	1	-1	-1	-1	-1	92,56
8	-1	-1	1	1	1	69,97
9	-1	-1	-1	1	-1	16,14
10	1	1	-1	-1	1	72,75
11	-1	1	1	-1	1	56,12
12	1	1	-1	1	-1	96,58
13	-1	1	1	1	-1	62,90
14	-1	1	-1	1	1	17,00
15	1	-1	1	1	-1	82,26
16	-1	1	-1	-1	-1	08,03

C/ Expériences de préparation des charbons actifs et étude de leur efficacité.

Tableau I.5: Domaine d'étude.

Facteur	Niveau	
	bas (-1)	haut (1)
A Matière	Noyaux	Ecorce
B Méthode	Methode (a)	Methode (b)
C Température de carbonisation (°C)	475	800
D Agent d'activation	HNO ₃	NaOH

Réponses
S_{BET} : Surface spécifique (m ² /g)
BO% : Rendement Burn off.
Rdt% _{Cd} et Rdt% _{Zn} : Rendements d'élimination des métaux

Tableau I.6 : Matrice d'expériences du plan PFF 2⁽⁴⁻¹⁾ et résultats trouvés

Expérience	A	B	C	D	S _{BET}	BO%	Rdt (%) _{Cd}	Rdt (%) _{Zn}
1	-1	1	1	-1	400	76,23	13,90	17,77
2	-1	1	-1	1	12	*	13,00	18,12
3	1	-1	-1	1	0	74,67	13,30	19,57
4	1	1	1	1	471	*	3,79	13,56
5	-1	-1	-1	-1	0	81,70	12,04	15,91
6	1	-1	1	-1	0	*	13,45	14,29
7	-1	-1	1	1	34	73,48	5,34	14,29
8	1	1	-1	-1	25	*	6,99	20,29

Tableau I.7 : Matrice d'expériences du plan PFC 2⁽³⁾ et résultats trouvés

Expérience	A	C	D	S _{BET}	BO%	Rdt (%) _{Cd}	Rdt (%) _{Zn}
1'	-1	-1	-1	1	67,66	-	-
2'	1	-1	1	2	54,30	-	-
3'	1	1	-1	436	92,90	-	-
4'	-1	1	-1	0	71,17	-	-
5'	-1	-1	1	0	70,93	-	-
6'	1	1	1	329	*	-	-
7'	-1	1	1	38	74,89	-	-
8'	1	-1	-1	9	66,52	-	-

Annexe II : Traitement statistique des résultats trouvés

Plan de Plackett-Burman

Facteurs : 11 Répliques : 2 Plan : 12
Essais : 24 Pts centraux(total) : 0

Factorial Fit: Y Zn(%); Y Cd (%)

Factorial Fit: Y Zn(%) versus Type; Source; ...

Estimated Effects and Coefficients for Y Zn(%) (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant	26,432	26,432	0,3247	81,40	0,000
Type	-3,787	-1,893	0,3247	-5,83	0,000
Source	-0,630	-0,315	0,3247	-0,97	0,351
Taille	-3,163	-1,582	0,3247	-4,87	0,000
Masse	16,553	8,277	0,3247	25,49	0,000
[Cd]0	-1,320	-0,660	0,3247	-2,03	0,065
[Zn]0	-17,887	-8,943	0,3247	-27,54	0,000
Temps	7,447	3,723	0,3247	11,47	0,000
Température	1,987	0,993	0,3247	3,06	0,010
Agitation	4,080	2,040	0,3247	6,28	0,000
pH0	1,947	0,973	0,3247	3,00	0,011
[Na2SO4]0	-3,963	-1,982	0,3247	-6,10	0,000

S = 1,59082 PRESS = 121,474
R-Sq = 99,30% R-Sq(pred) = 97,19% R-Sq(adj) = 98,65%

Analysis of Variance for Y Zn(%) (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	11	4295,84	4295,84	390,53	154,32	0,000
Type	1	86,03	86,03	86,03	34,00	0,000
Source	1	2,38	2,38	2,38	0,94	0,351
Taille	1	60,04	60,04	60,04	23,72	0,000
Masse	1	1644,08	1644,08	1644,08	649,65	0,000
[Cd]0	1	10,45	10,45	10,45	4,13	0,065
[Zn]0	1	1919,60	1919,60	1919,60	758,52	0,000
Temps	1	332,72	332,72	332,72	131,47	0,000
Température	1	23,68	23,68	23,68	9,36	0,010
Agitation	1	99,88	99,88	99,88	39,47	0,000
pH0	1	22,74	22,74	22,74	8,98	0,011
[Na2SO4]0	1	94,25	94,25	94,25	37,24	0,000
Residual Error	12	30,37	30,37	2,53		
Pure Error	12	30,37	30,37	2,53		
Total	23	4326,21				

Effects Pareto for Y Zn(%)

Factorial Fit: Y Cd (%) versus Type; Source; ...

Estimated Effects and Coefficients for Y Cd (%) (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		27,73	0,5442	50,96	0,000
Type	14,79	7,40	0,5442	13,59	0,000
Source	1,86	0,93	0,5442	1,70	0,114
Taille	-9,71	-4,85	0,5442	-8,92	0,000
Masse	26,29	13,14	0,5442	24,15	0,000
[Cd]0	-9,20	-4,60	0,5442	-8,45	0,000
[Zn]0	-21,74	-10,87	0,5442	-19,97	0,000
Temps	5,91	2,96	0,5442	5,43	0,000
Température	7,61	3,80	0,5442	6,99	0,000
Agitation	-4,86	-2,43	0,5442	-4,46	0,001
pH0	12,86	6,43	0,5442	11,82	0,000
[Na2SO4]0	-8,35	-4,18	0,5442	-7,67	0,000

S = 2,66620 PRESS = 341,214
R-Sq = 99,26% R-Sq(pred) = 97,05% R-Sq(adj) = 98,59%

Analysis of Variance for Y Cd (%) (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	11	11498,7	11498,7	1045,34	147,05	0,000
Type	1	1313,4	1313,4	1313,35	184,75	0,000
Source	1	20,6	20,6	20,65	2,90	0,114
Taille	1	565,3	565,3	565,32	79,53	0,000
Masse	1	4146,5	4146,5	4146,46	583,30	0,000
[Cd]0	1	507,8	507,8	507,84	71,44	0,000
[Zn]0	1	2835,3	2835,3	2835,33	398,86	0,000
Temps	1	209,7	209,7	209,69	29,50	0,000
Température	1	347,5	347,5	347,47	48,88	0,000
Agitation	1	141,7	141,7	141,72	19,94	0,001
pH0	1	992,5	992,5	992,53	139,62	0,000
[Na2SO4]0	1	418,3	418,3	418,34	58,85	0,000
Residual Error	12	85,3	85,3	7,11		
Pure Error	12	85,3	85,3	7,11		
Total	23	11584,0				

Fractional Factorial Design 2⁽⁵⁻¹⁾

Factors: 5 Base Design: 5; 16
Runs: 16 Replicates: 1 Fraction: 1/2
Blocks: 1 Center pts (total): 0

Factorial Fit: Y% versus biosorbant; Concentration; pH; Température

Estimated Effects and Coefficients for Y% (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		61,23	2,057	29,76	0,000
biosorbant	44,46	22,23	2,057	10,81	0,000
Concentration	18,37	9,18	2,057	4,46	0,002
pH	11,37	5,69	2,057	2,76	0,022
Température	-0,12	-0,06	2,057	-0,03	0,977
biosorbant*Concentration	-25,60	-12,80	2,057	-6,22	0,000
pH*Température	10,28	5,14	2,057	2,50	0,034

S = 8,22928 PRESS = 1926,29
 R-Sq = 95,46% R-Sq(pred) = 85,66% R-Sq(adj) = 92,44%

Analysis of Variance for Y% (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	4	9775,4	9775,38	2443,85	36,09	0,000
biosorbant	1	7908,4	7908,43	7908,43	116,78	0,000
Concentration	1	1349,4	1349,44	1349,44	19,93	0,002
pH	1	517,5	517,46	517,46	7,64	0,022
Température	1	0,1	0,06	0,06	0,00	0,977
2-Way Interactions	2	3044,7	3044,72	1522,36	22,48	0,000
biosorbant*Concentration	1	2622,1	2622,07	2622,07	38,72	0,000
pH*Température	1	422,6	422,65	422,65	6,24	0,034
Residual Error	9	609,5	609,49	67,72		
Total	15	13429,6				

Factorial Fit: S BET versus Matière; Méthode; T carbonisat; A chimique

Estimated Effects and Coefficients for S BET (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		117,750	10,64	11,06	0,008
Matière	12,500	6,250	10,64	0,59	0,617
Méthode	218,500	109,250	10,64	10,26	0,009
T carbonisation	217,000	108,500	10,64	10,19	0,009
A chimique	23,000	11,500	10,64	1,08	0,393
Matière*A chimique	200,000	100,000	10,64	9,40	0,011

S = 30,1040 PRESS = 29000
 R-Sq = 99,34% R-Sq(pred) = 89,37% R-Sq(adj) = 97,67%

Analysis of Variance for S BET (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	4	191033	191033	47758,3	52,70	0,019
Matière	1	312	312	312,5	0,34	0,617
Méthode	1	95485	95485	95484,5	105,36	0,009
T carbonisation	1	94178	94178	94178,0	103,92	0,009
A chimique	1	1058	1058	1058,0	1,17	0,393
2-Way Interactions	1	80000	80000	80000,0	88,28	0,011
Matière*A chimique	1	80000	80000	80000,0	88,28	0,011
Residual Error	2	1812	1812	906,2		
Total	7	272846				

Estimated Coefficients for S BET using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	-307,904
Matière	6,2500
Méthode	109,250
T carbonisation	0,667692
A chimique	11,5000
Matière*A chimique	100,000

Effects Pareto for S BET

Alias Structure

I + Matière*Méthode*T carbonisation*A chimique
 Matière + Méthode*T carbonisation*A chimique
 Méthode + Matière*T carbonisation*A chimique
 T carbonisation + Matière*Méthode*A chimique
 A chimique + Matière*Méthode*T carbonisation
 Matière*A chimique + Méthode*T carbonisation

Factorial Fit: Rdt (%) Zn versus Matière; Méthode; ...

Estimated Effects and Coefficients for Rdt (%) Zn (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		16,725	0,02250	743,33	0,001
Matière	0,405	0,202	0,02250	9,00	0,070
Méthode	1,420	0,710	0,02250	31,56	0,020
T carbonisation	-3,495	-1,748	0,02250	-77,67	0,008
A chimique	-0,680	-0,340	0,02250	-15,11	0,042
Matière*Méthode	-1,425	-0,712	0,02250	-31,67	0,020
Matière*T carbonisation	-2,510	-1,255	0,02250	-55,78	0,011

S = 0,0636396 PRESS = 0,2592
 R-Sq = 99,99% R-Sq(pred) = 99,44% R-Sq(adj) = 99,94%

Analysis of Variance for Rdt (%) Zn (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	4	29,7157	29,7157	7,4289	1834,30	0,018
Matière	1	0,3280	0,3280	0,3280	81,00	0,070
Méthode	1	4,0328	4,0328	4,0328	995,75	0,020
T carbonisation	1	24,4301	24,4301	24,4301	6032,11	0,008
A chimique	1	0,9248	0,9248	0,9248	228,35	0,042
2-Way Interactions	2	16,6614	16,6614	8,3307	2056,97	0,016
Matière*Méthode	1	4,0612	4,0613	4,0613	1002,78	0,020
Matière*T carbonisation	1	12,6002	12,6002	12,6002	3111,16	0,011
Residual Error	1	0,0041	0,0041	0,0041		
Total	7	46,3812				

Estimated Coefficients for Rdt (%) Zn using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	23,5806
Matière	5,12596
Méthode	0,710000
T carbonisation	-0,0107538
A chimique	-0,340000
Matière*Méthode	-0,712500
Matière*T carbonisation	-0,00772308

Effects Pareto for Rdt (%) Zn

Alias Structure
 I + Matière*Méthode*T carbonisation*A chimique
 Matière + Méthode*T carbonisation*A chimique
 Méthode + Matière*T carbonisation*A chimique
 T carbonisation + Matière*Méthode*A chimique
 A chimique + Matière*Méthode*T carbonisation
 Matière*Méthode + T carbonisation*A chimique
 Matière*T carbonisation + Méthode*A chimique

Factorial Fit: Rdt (%) Cd versus Matière; Méthode; ...

Estimated Effects and Coefficients for Rdt (%) Cd (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		10,226	0,4474	22,86	0,002
Matière	-1,687	-0,844	0,4474	-1,89	0,200
Méthode	-1,613	-0,806	0,4474	-1,80	0,213
T carbonisation	-2,212	-1,106	0,4474	-2,47	0,132
A chimique	-2,737	-1,369	0,4474	-3,06	0,092
Matière*Méthode	-6,372	-3,186	0,4474	-7,12	0,019

S = 1,26553 PRESS = 51,25
 R-Sq = 97,33% R-Sq(pred) = 57,33% R-Sq(adj) = 90,66%

Analysis of Variance for Rdt (%) Cd (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	4	35,674	35,674	8,918	5,57	0,158
Matière	1	5,695	5,695	5,695	3,56	0,200
Méthode	1	5,200	5,200	5,200	3,25	0,213
T carbonisation	1	9,790	9,790	9,790	6,11	0,132
A chimique	1	14,988	14,988	14,988	9,36	0,092
2-Way Interactions	1	81,218	81,218	81,218	50,71	0,019
Matière*Méthode	1	81,218	81,218	81,218	50,71	0,019
Residual Error	2	3,203	3,203	1,602		
Total	7	120,094				

Estimated Coefficients for Rdt (%) Cd using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	14,5662
Matière	-0,843750
Méthode	-0,806250
T carbonisation	-0,00680769
A chimique	-1,36875
Matière*Méthode	-3,18625

Effects Pareto for Rdt (%) Cd

Alias Structure
 I + Matière*Méthode*T carbonisation*A chimique
 Matière + Méthode*T carbonisation*A chimique
 Méthode + Matière*T carbonisation*A chimique
 T carbonisation + Matière*Méthode*A chimique
 A chimique + Matière*Méthode*T carbonisation
 Matière*Méthode + T carbonisation*A chimique

Full Factorial Design

Factors: 3 Base Design: 3; 8
 Runs: 8 Replicates: 1
 Blocks: 1 Center pts (total): 0

All terms are free from aliasing.

Factorial Fit: S BET versus Matière; T carbonisation; A chimique

Estimated Effects and Coefficients for S BET (coded units)

Term	Effect	Coef
Constant		101,88
Matière	-179,25	-89,62
T carbonisation	33,25	16,62
A chimique	-15,75	-7,87
Matière*T carbonisation	-19,75	-9,88
Matière*A chimique	38,25	19,12
T carbonisation*A chimique	-183,25	-91,62
Matière*T carbonisation*A chimique	198,75	99,38

S = * PRESS = *

Analysis of Variance for S BET (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	66968	66968,4	22322,8	*	*
Matière	1	64261	64261,1	64261,1	*	*
T carbonisation	1	2211	2211,1	2211,1	*	*
A chimique	1	496	496,1	496,1	*	*
2-Way Interactions	3	70867	70867,4	23622,5	*	*
Matière*T carbonisation	1	780	780,1	780,1	*	*
Matière*A chimique	1	2926	2926,1	2926,1	*	*
T carbonisation*A chimique	1	67161	67161,1	67161,1	*	*
3-Way Interactions	1	79003	79003,1	79003,1	*	*
Matière*T carbonisation*A chimique	1	79003	79003,1	79003,1	*	*
Residual Error	0	*	*	*		
Total	7	216839				

Estimated Coefficients for S BET using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	36,6538
Matière	-50,8846
T carbonisation	0,102308
A chimique	351,577
Matière*T carbonisation	-0,0607692
Matière*A chimique	-370,731
T carbonisation*A chimique	-0,563846
Matière*T carbonisation*A chimique	0,611538

Effects Pareto for S BET

Alias Structure

I

Matière

T carbonisation

A chimique

Matière*T carbonisation
 Matière*A chimique
 T carbonisation*A chimique
 Matière*T carbonisation*A chimique

Factorial Fit: S BET versus Matière; T carbonisation

Estimated Effects and Coefficients for S BET (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		101,88	68,37	1,49	0,210
Matière	-179,25	-89,62	68,37	-1,31	0,260
T carbonisation	33,25	16,62	68,37	0,24	0,820
Matière*T carbonisation	-19,75	-9,87	68,37	-0,14	0,892

S = 193,382 PRESS = 598346
 R-Sq = 31,01% R-Sq(pred) = 0,00% R-Sq(adj) = 0,00%

Analysis of Variance for S BET (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	66472	66472	33236,1	0,89	0,479
Matière	1	64261	64261	64261,1	1,72	0,260
T carbonisation	1	2211	2211	2211,1	0,06	0,820
2-Way Interactions	1	780	780	780,1	0,02	0,892
Matière*T carbonisation	1	780	780	780,1	0,02	0,892
Residual Error	4	149586	149586	37396,6		
Pure Error	4	149587	149587	37396,6		
Total	7	216839				

Estimated Coefficients for S BET using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	36,654
Matière	-50,885
T carbonisation	0,102308
Matière*T carbonisation	-0,060769

Effects Pareto for S BET

Alias Structure

I

Matière

T carbonisation

Matière*T carbonisation

Factorial Fit: S BET versus Matière; T carbonisation

Estimated Effects and Coefficients for S BET (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		101,88	14,22	7,16	0,002
Matière	184,25	92,12	14,22	6,48	0,003
T carbonisation	197,75	98,87	14,22	6,95	0,002
Matière*T carbonisation	179,25	89,63	14,22	6,30	0,003

S = 40,2228 PRESS = 25886
R-Sq = 97,02% R-Sq(pred) = 88,06% R-Sq(adj) = 94,78%

Analysis of Variance for S BET (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	146106	146106	73053	45,15	0,002
Matière	1	67896	67896	67896	41,97	0,003
T carbonisation	1	78210	78210	78210	48,34	0,002
2-Way Interactions	1	64261	64261	64261	39,72	0,003
Matière*T carbonisation	1	64261	64261	64261	39,72	0,003
Residual Error	4	6471	6471	1618		
Pure Error	4	6472	6472	1618		
Total	7	216839				

Estimated Coefficients for S BET using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	-286,019
Matière	-259,481
T carbonisation	0,608462
Matière*T carbonisation	0,551538

Effects Pareto for S BET

Alias Structure

I
Matière
T carbonisation
Matière*T carbonisation

Factorial Fit: BO% versus Matière; T carbonisation; A chimique

Estimated Effects and Coefficients for BO% (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		72,381	0,09743	742,92	0,001
Matière	2,437	1,219	0,09743	12,51	0,051
T carbonisation	15,057	7,529	0,09743	77,28	0,008
A chimique	-4,362	-2,181	0,09743	-22,39	0,028
Matière*T carbonisation	11,323	5,661	0,09743	58,11	0,011
Matière*A chimique	-7,857	-3,929	0,09743	-40,32	0,016

S = 0,225 PRESS = *
R-Sq = 99,99% R-Sq(pred) = *% R-Sq(adj) = 99,96%

Analysis of Variance for BO% (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	430,698	434,417	144,806	2860,36	0,014
Matière	1	0,010	7,922	7,922	156,48	0,051
T carbonisation	1	386,944	302,304	302,304	5971,45	0,008
A chimique	1	43,744	25,375	25,375	501,24	0,028
2-Way Interactions	2	373,876	373,876	186,938	3692,60	0,012
Matière*T carbonisation	1	291,555	170,932	170,932	3376,43	0,011
Matière*A chimique	1	82,320	82,320	82,320	1626,08	0,016
Residual Error	1	0,051	0,051	0,051		
Total	6	804,624				

Unusual Observations for BO%

Obs	StdOrder	BO%	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
2	2	54,3000	54,3000	0,2250	0,0000	* X
3	3	92,9000	92,9000	0,2250	0,0000	* X
8	6	66,5200	66,5200	0,2250	0,0000	* X

X denotes an observation whose X value gives it large leverage.

Estimated Coefficients for BO% using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	42,8454
Matière	-20,9908
T carbonisation	0,0463308
A chimique	-2,18125
Matière*T carbonisation	0,0348385
Matière*A chimique	-3,92875

Effects Pareto for BO%

* NOTE * There is partial confounding, no alias table was printed.

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

Séminaires

- Lamya Bouziane, N. Alaounia, F. Bendebane, F. Ismail. Etude des effets des différents paramètres opératoires de l'adsorption simultanément du Cd (II) et Zn (II) par la sciure de bois. Application du plan d'expériences de Plackett Burman. Quinzième Journées Nationales de Chimie. Société Chimique de Tunisie. 21-24 Décembre 2008.
- Lamya Bouziane, Fatima Sayoud, Fadhel Ismail*, Elimination du mercure d'une solution aqueuse par la sciure de bois en mode statique, JME-2009, Skikda, Algérie 07-08 Juin (2009).
- Lamya Bouziane, Farida Bendebane, Fadhel Ismail*, Etude de l'efficacité des différents matériaux dans la purification des eaux contaminées par les métaux lourds, JIMP 10, Oran, Algérie, mars, (2010).
- Lamya Bouziane, Fadhel Ismail*, Utilisation du plan factoriel complet dans l'étude de la biosorption du cuivre d'une solution aqueuse sur un déchet végétal, Premier Colloque International Procédés & Environnement PRENV 11, Ouargla, Algérie, 12 & 13 Avril 2011.
- Lamya Bouziane, Farida Bendebane, Fadhel Ismail*, Modélisation mathématique de l'élimination des métaux lourds (Cadmium et Cuivre) d'une solution aqueuse par adsorption sur des matériaux naturels, Séminaire d'échange international aux interfaces du développement durable SEMAGRO TECH 2011, Bejaia 21,22 Juin, Algérie, 2011.
- Fadhel Ismail, Lamya Bouziane, Farida Bendebane, Sorption du cuivre (II) par l'écorce de jujubier. Application du plan composite centré, JNC 17, Monastir, Tunisie, 17-19 Décembre (2012).

Publication

- Lamya Bouziane, Farida Bendebane, Fadhel Ismail*, Rachid Delimi, Removal of zinc and cadmium from an aqueous solution using sawdust as low cost adsorbent. Application of Plackett Burman design, *Desalination and Water Treatment*, 49, 2012, 189-199.

This article was downloaded by: [Professor Fadhel Ismail]

On: 23 November 2012, At: 14:48

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Desalination and Water Treatment

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/tdwt20>

Removal of zinc and cadmium from an aqueous solution using sawdust as a low-cost adsorbent: application of Plackett-Burman design

Lamya Bouziane ^a, Farida Bendebane ^a, Fadhel Ismail ^a & Rachid Delimi ^b

^a Department of Processes Engineering, University Badji-Mokhtar of Annaba, Annaba, Algeria Fax:

^b Department of Chemistry, LTEVDI, University Badji-Mokhtar of Annaba, Annaba, Algeria

To cite this article: Lamya Bouziane, Farida Bendebane, Fadhel Ismail & Rachid Delimi (2012): Removal of zinc and cadmium from an aqueous solution using sawdust as a low-cost adsorbent: application of Plackett-Burman design, *Desalination and Water Treatment*, 49:1-3, 189-199

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2012.719318>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.



Removal of zinc and cadmium from an aqueous solution using sawdust as a low-cost adsorbent: application of Plackett–Burman design

Lamya Bouziane^a, Farida Bendebane^a, Fadhel Ismail^{a,*}, Rachid Delimi^b

^aDepartment of Processes Engineering, University Badji-Mokhtar of Annaba, Annaba, Algeria
Tel./Fax: +213 38884014; email: ismail.fadhel@univ-annaba.org

^bDepartment of Chemistry, LTEVDI, University Badji-Mokhtar of Annaba, Annaba, Algeria

Received 15 October 2011; Accepted 12 July 2012

ABSTRACT

In this study, the sawdust was used as an abundant and inexpensive material for the removal of two heavy metals simultaneously from an aqueous solution. In order to evaluate the adsorbent potential of the sawdust, the effects of many operating parameters were studied. The metals considered were zinc and cadmium. The experiments were organized according to a well defined window of a statistical design of experiments. Starting from a large number of operating parameters (type, source, size and quantity of sawdust, temperature, pH, contact time, stirring speed, initial concentrations of cadmium, zinc and salt), a Plackett–Burman design was used to identify the most influential factors on the elimination performance of zinc and cadmium simultaneously with a minimum number of experiments. Effects of these factors were deduced from an interesting statistical treatment of experimental responses. For Zn sorption, the most important factors are mass of sawdust, initial concentration of zinc and time; while for Cd sorption, the most important factors are initial concentrations of zinc and cadmium, pH, mass, type and size of sawdust. The presence of cadmium decreased the removal of zinc considerably and the inverse did not happen. These effects were more remarkable for cadmium (sorption varied from 0 to 80%) than for zinc (sorption varied from 0 to 50%). These results allowed to choose the most important parameters which could be optimized using another designs of experiments, such as Box Behnken or full factorial, and response surface methodology to obtain the best performance of metals sorption.

Keywords: Sawdust; Heavy metals; Adsorption; Design of experiments

1. Introduction

The contamination of water by heavy metals due to industrial waste is causing serious toxicological impacts on the environment [1–4]. Heavy metals often used as basic chemicals or catalysts are present in wastewater streams of many industries such as mining and metallurgical engineering, electroplating, galvanizing, chromium electrolysis, nuclear power

operations, semiconductor, aerospace, battery manufacturing, etc. [5,6]. Their toxic effects for living organisms are well documented [6]. The volume of wastewater generated from these processes contains high pollutants concentrations. Hence, it is important to remove toxic heavy metals from wastewater before it is discharged. The elimination of these pollutants from wastewater has always been of interest to researchers [7–9]. The most widely used industrial methods for removing pollutants are coagulations and

*Corresponding author.

precipitations [10]. For example, heavy metals can be precipitated as insoluble hydroxides at high pH or sometimes as sulphides, but a major problem with these types of treatment is the disposal of the precipitated waste [11]. To remove pollutants from water, the ion exchange which gives a good efficiency does not appear to be practical to waste water treatment because of its high cost [12]. The adsorption with activated carbon can also be highly efficient but its large-scale use as adsorbent is not viable for the same reason mentioned just above. Accordingly, the focus of researchers turned to the use of unconventional methods and materials, such as low-cost adsorbents. Sawdust is one of the most appealing materials for removing pollutants such as dyes, salts and heavy metals from water and wastewater. Sawdust is a by-product generated by the wood industry. It is currently being investigated as an adsorbent to remove contaminants from water because it is abundant, inexpensive and renewable. The value of this material is a topic which is taking more and more importance in the field of applied research [13–27]. It is a waste industrial and artisan biomaterial, it appears as a great efficacy to the removal of some toxic metals [28–30]. Ajmal et al. showed that the removal of copper from river water using sawdust was achieved with 63% efficiency [31]. The effects of contact time, pH concentration, temperature, dose, particle size of sawdust and salinity were also studied. Raji and Anirudhan reported that an adsorption of 100% of chromium (VI) by carbon of sawdust could be achieved under optimized conditions [32].

Zinc is one of the most common elements in the earth's crust. It is found in air, in soil and in water. It is present in all foods. It is also an essential element in our diet. Without enough zinc in the diet, people may experience loss of appetite, a decreased sense of taste and smell, a decreased immune function, a slow wound healing and skin sores. Too little zinc in the diet may also cause sex organs poorly developed and retarded growth in young men. If a pregnant woman does not get enough zinc, her babies may have birth defects. On the other hand, a low concentration of zinc above normal can cause some problems but too much zinc is harmful; large doses taken by mouth even for a short time can cause stomach cramps, nausea and vomiting. If taken longer, it can cause anaemia and decrease the levels of good cholesterol [33]. Zinc in untreated waste water can find its way into the water supply system at levels which are toxic to fish and potentially to humans. It can accumulate in aquatic organisms and can be toxic to species that feed on Ref. [4]. Removing zinc from wastewater is an

objective of many researches in chemistry of environment [34–40].

As a by-product of mining and refining of zinc, cadmium is also produced from recycled materials and certain residues or intermediates. Approximately, 10–15% of the total production of Western countries comes from recycled products. In 1994, total world production of cadmium was 18,292 tons/year, while consumption was 16,486 tons/year [41,42]. The toxicity of cadmium to the humans and the environment is now well known; long-term effects of Cd(II) poisoning include kidney damage and changes to the constitution of the bones, liver and blood. Short-term effects include nausea, vomiting, diarrhoea and cramps [42]. In USA, the maximum permissible limit of Cd(II) in drinking water has been set at 0.01 mg/L [43]. The World Health Organization (WHO) recommended maximum permissible limit of Cd(II) in drinking water to be 0.005 mg/L [44]. Removal of cadmium from water has been the objective of different works [45–52].

When different heavy metals are present together, their simultaneous removal from aqueous solution or wastewater becomes more complicated because there are effects of each metal on others. The biosorption of some metals in different systems is more or less affected by the presence of other metals [13,53–57].

Statistical methods of experimental design and system optimization, such as factorial design and response surface analysis, have been applied in different systems for the removal of heavy metals from an aqueous solution due to their capacities to extract relevant information from systems requiring a minimum number of experiments [58–64]. It is thus desirable to reduce the number of factors to a small set. Screening experiments are efficient to identify the important factors, in a minimal number of experiments [65,66]. For example, in the Plackett–Burman design containing up to 11 factors, 12 experiments may be used [67].

In this work, sawdust was used for the removal of zinc and cadmium from an aqueous solution simultaneously. The experiments were organized according to a Plackett–Burman statistical design to identify the most influential factors on the elimination performance of metals to generate a primary regression model and to optimize operating conditions for the best performance.

2. Material and methods

2.1. Preparation of sawdust

Sawdust was used directly for the sorption experiments without any chemical pre-treatment. It was cleaned, dried in sunlight to constant weight, crushed,

sieved to pass through the sieve with hole between 0.50 and 1.25 mm (small size) and between 1.25 and 2 mm (large size) and stored in vacuum desiccators before use. Some characteristics of this sawdust were determined and reported in a previous work [68].

Two types of sawdust (red and beech) were obtained from local industries and from two sources to have sawdust chips of different forms.

2.2. Experimental process

Batch adsorption experiments were performed to study the removal of zinc and cadmium from water using sawdust as adsorbent. In the light of levels from Table 1 and experimental design of Table 2, each experiment was carried out according to the following procedure: a mass of sawdust was added into 250 ml flask containing 100 ml of an aqueous solution at a known metal concentration. The aqueous solutions of cadmium and zinc were prepared in distilled water from $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ and ZnSO_4 , analytical grade from Merck. The temperature was controlled, the pH was adjusted by NaOH and H_2SO_4 and the agitation was carried out by a mechanical stirrer.

The removal quantity of zinc and cadmium by sawdust corresponds to the decrease of their concentration in the aqueous solution. The removal quantity Y (%) was evaluated by Eq. (1):

$$Y (\%) = 100 \times \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (1)$$

where C and C_0 are the measured and the initial concentrations, respectively.

The metals concentrations were evaluated by analysis of filtered sample by using a flame atomic absorption spectrophotometer “Shimadzu AA 6200” at a wavelength of 300 and 270 nm for zinc and cadmium, respectively.

2.3. Experimental results

Effects of the 11 parameters on the elimination of zinc and cadmium by sawdust are followed by the removal quantities as responses which are determined from the diminution of metals concentration in the aqueous solution. The removal efficiencies of zinc and cadmium, simultaneously, are determined by Eq. (1) and presented in Table 2.

3. Discussion

Some factors may be important and others may have little or may not affect the response.

3.1. Important factors

Using Minitab, a Pareto chart of effects was used for identifying important factors (Figs. 1 and 2). The chart shows the main effect estimates plotted against the horizontal axis and includes a vertical line to indicate the $p=0.05$ threshold for statistical significance [69].

The Pareto chart of effects shows that the initial concentration of zinc and the sawdust mass are the most important factors influencing zinc removal efficiency (Fig. 1). It is very probable that the site number of sorption is high relatively when the sawdust mass

Table 1
Levels and units of the 11 studied factors

	Factor	Name	Unit	Level	
				Low (−1)	High (+1)
A	Sawdust type	Type	–	Red	Beech
B	Sawdust source	Source	–	Source 1	Source 2
C	Sawdust size	Size	–	Small	Large
D	Sawdust mass	Mass	g	0.5	2
E	Initial Cd concentration	$[\text{Cd}]_0$	mg/L	10	30
F	Initial Zn concentration	$[\text{Zn}]_0$	mg/L	10	30
G	Contact time	Time	min	5	30
H	Temperature	Temps	°C	25	40
I	Stirring speed	ss	rpm	150	300
J	Initial pH	pH	–	3	6
K	Initial salt concentration	Salt	mg/L	0	30

Table 2
Plackett–Burman experiment design and results

N°	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	Y (%) (Zn)	Y (%) (Cd)
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	45.4	77.7
2	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	42.1	51.3
3	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	49.8	55.1
4	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	12.97	21
5	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	38.1	51.3
6	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	32	14.9
7	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	17.83	17.77
8	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	29.9	25.9
9	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	2	7.23
10	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	26.9	24.9
11	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	16.43	15.3
12	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	25.8	21.6
13	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	23.6	1.17
14	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	24.33	12.17
15	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	14.73	17.77
16	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	25.8	18.4
17	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	14.93	33.8
18	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	46.5	79.4
19	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	26.17	7.33
20	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	21.9	4.03
21	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	0	0
22	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	48.7	52.43
23	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	32.4	20.6
24	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	16.07	34.5

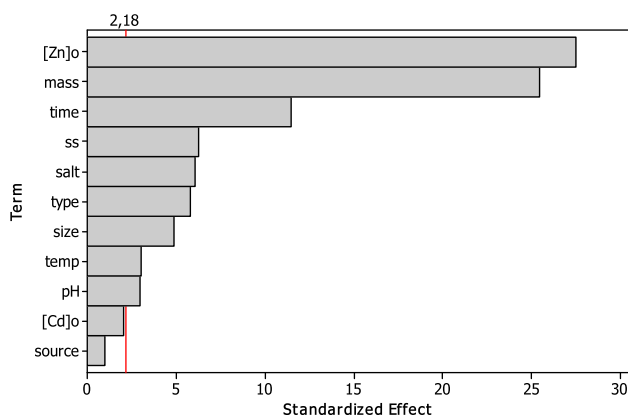


Fig. 1. Pareto chart of standardized effects of factors on the removal quantity of Zn ($\alpha=0.05$).

increases or the initial concentration of metal ions decreases. In both cases, the removal of zinc is higher. The contact time is the third important factor. Kinetically, this implies a slow phenomenon. The source and the presence of cadmium in the solution have no effect on the removal of zinc. The other parameters have small effects.

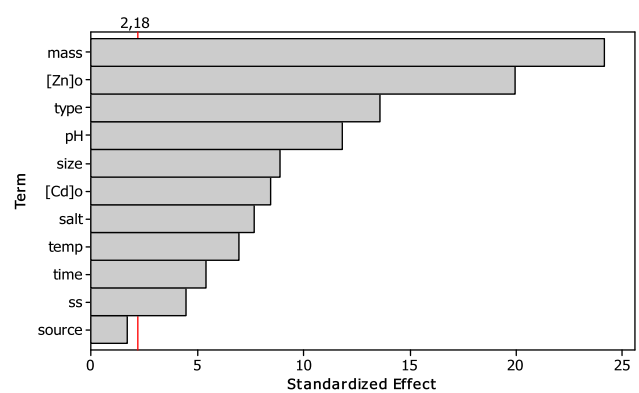


Fig. 2. Pareto chart of standardized effects of factors on the removal quantity of Cd ($\alpha=0.05$).

On the other hand the removal of cadmium is more affected by the presence of zinc in the solution than the initial concentration of cadmium (Fig. 2). Type, pH and size become more important in this case comparatively to results for zinc. Time is not very important, which indicates that the phenomenon may have rapid kinetic process. The other parameters have the same effects in both cases.

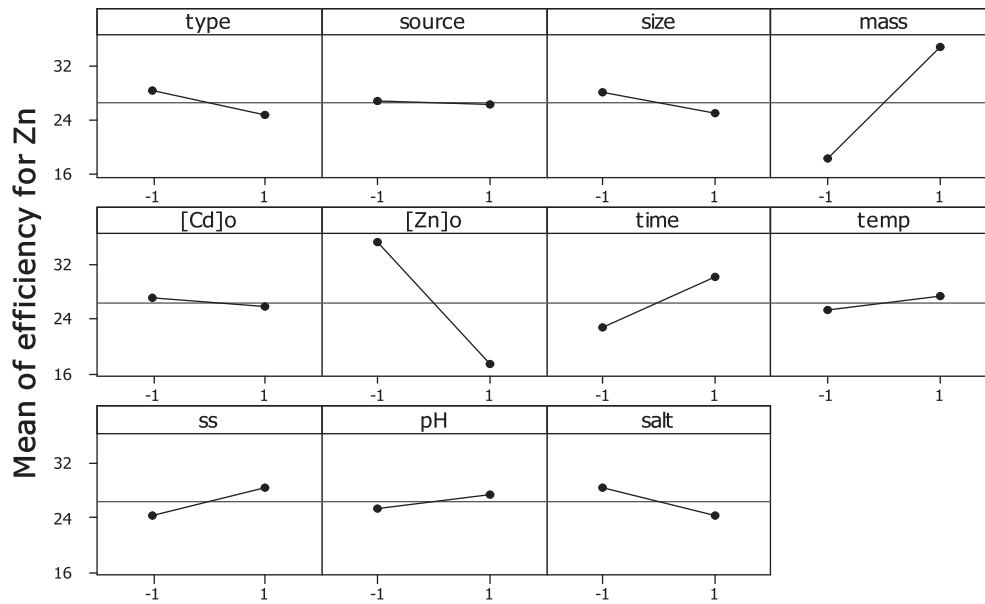


Fig. 3. Main effects plot for the removal quantity of Zn.

3.2. Main effects

The main effects plot is most useful when there are several factors (Figs. 3 and 4). Changes in the level means can be compared to deduce which factors influence the response the most. For a factor with two levels the response increases or decreases from the low to the high level. This difference is a main effect.

3.2.1. Significant factors and regression models

The term “significant” is used in its restricted sense of statistical significance. In other words, if an effect is significant, there is a high probability (95, 99 and 99.9%) that means the effect is “real” [70]. Analysis of variance (ANOVA) is an essential tool for determining the significance of an effect or of a mathematical model. The most significant factors can

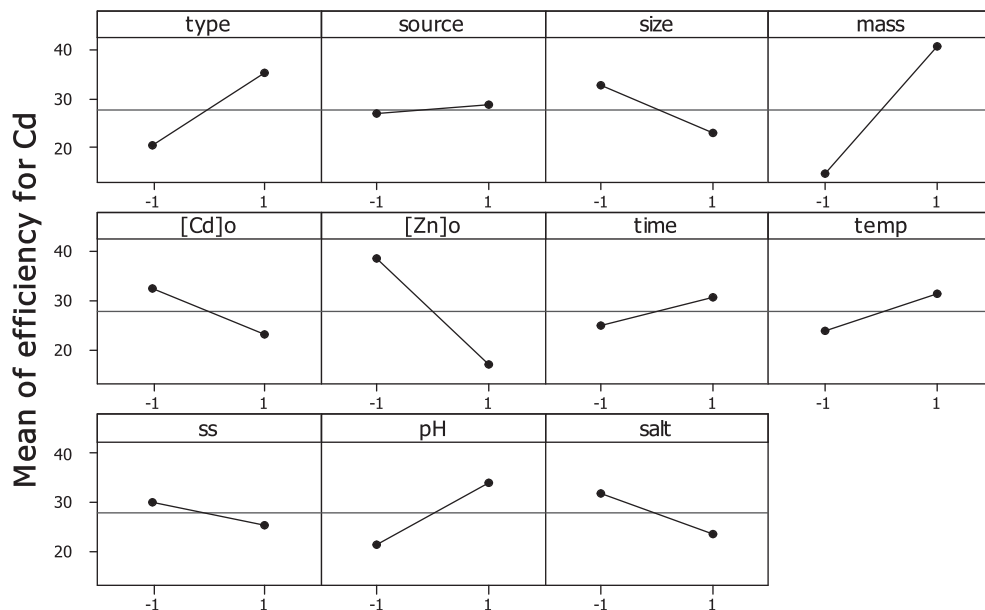


Fig. 4. Main effects plot for the removal quantity of Cd.

Table 3
Effects and coefficients for removal efficiency Y (%) of Zn (coded and uncoded units)

Factor	Effect	Coef. coded	Coef. uncoded	P
Constant	0.00	26.432	15.2675	0.000
Type	-3.786	-1.893	-1.89306	0.000
Source	-0.631	-0.315	-0.315278	0.351
Size	-3.164	-1.582	-1.58194	0.000
Mass	16.553	8.276	11.0352	0.000
[Cd] ₀	-1.319	-0.660	-0.0659722	0.065
[Zn] ₀	-17.886	-8.943	-0.894306	0.000
Time	7.447	3.724	0.297889	0.000
Temp	1.986	0.993	0.132407	0.010
ss	4.081	2.040	0.0272037	0.000
pH	1.947	0.974	0.649074	0.011
Salt	-3.964	-1.982	-0.132130	0.000

be determined by using a statistical parameter, which is the P value (Tables 3 and 4). This value was compared with another value Alpha which represents the risk of model. Generally, Alpha is equal to 5% of the risk.

From these results, it was found that the effects of sawdust mass, initial concentration of zinc and contact time are the most important and significant factors for zinc removal efficiency. The other factors are not important and can be considered negligible. Mathematical models of the efficiency according to the coded and uncoded process parameters were determined with the regression coefficients presented in Tables 3 and 4.

Coded parameters:

$$Y_{Zn} (\%) = 26.432 + 8.276 \times \text{mass} - 8.943 \times [\text{Zn}]_0 + 3.724 \times \text{time} \quad (2)$$

Uncoded parameters:

$$Y_{Zn} (\%) = 15.267 + 11.0352 \times \text{mass} - 0.894 \times [\text{Zn}]_0 + 0.298 \times \text{time} \quad (3)$$

For cadmium removal efficiency it was more complicated. Indeed, 10 parameters were important. The model of its efficiency according to coded parameters can be given by Eq. (4):

$$Y_{Cd} (\%) = 27.73 + 13.14 \times \text{mass} - 10.87 \times [\text{Zn}]_0 + 2.96 \times \text{time} + 7.40 \times \text{type} - 4.85 \times \text{size} + 6.43 \times \text{pH} - 4.60 \times [\text{Cd}]_0 + 3.81 \times \text{temp} - 2.43 \times \text{ss} - 4.18 \times \text{salt} \quad (4)$$

and according to uncoded parameters it can be given by Eq. (5):

Table 4
Effects and coefficients for removal efficiency Y (%) of Cd (coded and uncoded units)

Factor	Effect	Coef. coded	Coef. uncoded	P
Constant	0.00	27.73	8.31130	0.000
Type	14.79	7.40	7.39722	0.000
Source	1.86	0.93	0.927778	0.114
Size	-9.71	-4.85	-4.85278	0.000
Mass	26.29	13.14	17.5259	0.000
[Cd] ₀	-9.20	-4.60	-0.460000	0.000
[Zn] ₀	-21.74	-10.87	-1.08694	0.000
Time	5.91	2.96	0.236444	0.000
Temp	7.61	3.81	0.507407	0.000
ss	-4.86	-2.43	-0.0324074	0.001
pH	12.86	6.43	4.28704	0.000
Salt	-8.35	-4.18	-0.278333	0.000

Table 5
Comparison between experimental and modelled efficiencies for Zn and Cd

Run	Efficiency (%)			
	Experimental		Modelled	
	Zn	Cd	Zn	Cd
1	45.4	77.7	45.95	78.55
2	42.1	51.3	40.1	51.3
3	49.8	55.1	49.25	53.765
4	12.97	21	14.7	18.15
5	38.1	51.3	40.1	51.3
6	32	14.9	32.2	17.75
7	17.83	17.77	16.28	17.77
8	29.9	25.9	28.4	25.4
9	2	7.23	1	3.615
10	26.9	24.9	28.4	25.4
11	16.43	15.3	14.7	18.15
12	25.8	21.6	25.8	20
13	23.6	1.17	22.75	2.6
14	24.33	12.17	25.25	9.75
15	14.73	17.77	16.28	17.77
16	25.8	18.4	25.8	20
17	14.93	33.8	15.5	34.15
18	46.5	79.4	45.95	78.55
19	26.17	7.33	25.25	9.75
20	21.9	4.03	22.75	2.6
21	0	0	1	3.615
22	48.7	52.43	49.25	53.765
23	32.4	20.6	32.2	17.75
24	16.07	34.5	15.5	34.15

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{Cd}} (\%) = & 8.31130 + 17.5259 \times \text{mass} \\
 & - 1.08694 \times [\text{Zn}]_0 + 0.236444 \times \text{time} \\
 & + 7.39722 \times \text{type} - 4.85278 \times \text{size} \\
 & + 4.28704 \times \text{pH} - 0.460000 \times [\text{Cd}]_0 \\
 & + 0.507407 \times \text{temp} - 0.0324074 \times \text{ss} \\
 & - 0.278333 \times \text{salt}
 \end{aligned} \quad (5)$$

To check the performance of the polynomial regressions identified above, the answers given by the theoretical models are compared with the experimental values of removal efficiencies Y (%) for Zn and Cd in Table 5.

Fig. 5 shows a good correlation between experimental and modelled efficiencies. The data are fairly distributed around the regression line and the coefficients R^2 are equal to 0.993 and 0.9926 for Zn and Cd, respectively.

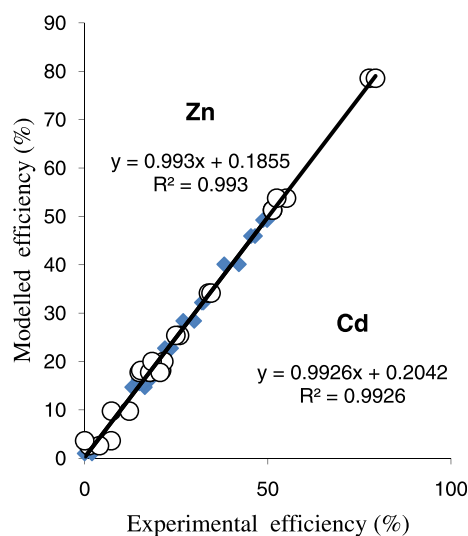


Fig. 5. Correlation between experimental and modelled removal efficiencies for Zn (○) and Cd (■).

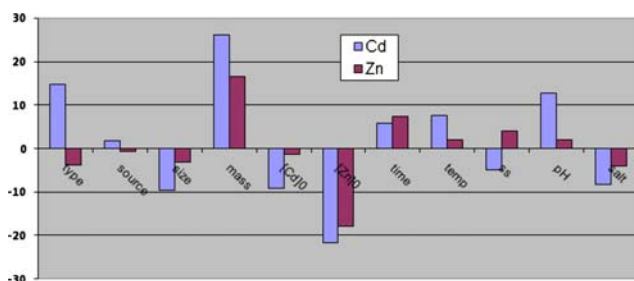


Fig. 6. Main effects for Cd and Zn removal simultaneously.

3.2.2. Comparison of parameters effects on cadmium and zinc removal

Fig. 6 summarizes the effects of various parameters on the sorption of both cadmium and zinc by the sawdust in the following conclusions:

- The positive effect of wood type on the removal efficiency of cadmium shows that the beech wood gives better performance, while the red wood is more favourable for the sorption of zinc (Fig. 6). The red wood is more porous than beech wood. Therefore, the red wood has a larger specific surface area, which led to more number of sites. Zinc atoms with smaller size than that of cadmium occupy the pores more easily. Cadmium with larger size can only remain on the outer surface. Furthermore, there is probably a favourable cationic exchange on the surface of beech wood.
- The source did not significantly affect the different responses.
- The size has significant negative effects on both metals. This result is logical. With the size increasing, the specific and external surfaces decrease, which led to the metal–adsorbent contact decreasing. Compared to Cd, the effect is not very important for zinc. This may be explained by the fact that in addition to their specific adsorption on the surface, zinc atoms diffuse slowly inside the volume which is constant for both different sizes.
- The mass of sawdust is a very important parameter for both cadmium and zinc. The effect of the adsorbent mass is positive in both cases, increasing the mass of the adsorbent results in higher efficiency of both metals due to the greater exchange surface, hence a more availability of sorption sites [13].
- Generally, the initial concentration of metals has negative effects on their respective sorption. At equilibrium, the mass of sawdust becomes satu-

rated and the surplus of the metal remains in solution. On the other hand as reported in the literature [71–73], it was observed that Zn^{2+} had a negative effect on the Cd^{2+} biosorption, but the interference of Cd^{2+} on the sorption of Zn^{2+} was not very important.

- The positive effect of the time shows that zinc removal is slower than cadmium removal. This can be explained by the fact that if cadmium is adsorbed only on the surface of the sawdust, zinc also goes inside the volume which requires more time.
- When the temperature increases from 25 to 40°C, the metals sorption increases, which indicates that the sorption process is endothermic. This result was found by other researchers [13,74].
- Increasing the stirring speed disadvantages, the sorption of cadmium promotes the sorption of zinc. A strong agitation could suppress the sorption of cadmium. On the other hand, the sorption of zinc into sawdust is promoted by agitation. The zinc atoms could replace cadmium atoms which detach from the surface.
- The positive effect of initial pH yields the sorption of cadmium and zinc [74–76]. At low pH, the surface of the sawdust could be occupied by H^+ ions which are abundantly present in the solution. This creates an electrostatic repulsion between the surface of the sawdust and the cationic metal.
- Na_2SO_4 has a negative effect on the performance of metal removal. In this case, salt ions compete with metals and occupy a part of the active sites of adsorbent reducing the fixation of pollutants on the adsorbent. Ionic strength also has a negative effect on the kinetics of sorption due to a competition between salts and metal ions. Analogue results were reported in other works; as hardness increases the competition with calcium ions strongly reduces the affinity of the biosorbent for zinc [77].

3.2.3. Other notes

The variation in levels of factors has a more remarkable effect on cadmium (Table 3) than on zinc sorption (Table 4). This may be seen from a comparison between the regression coefficients of both metals (Tables 3 and 4). For this reason, the theoretical model for zinc can be expressed according to only some factors, while for cadmium, it is expressed according to several factors. The optimization of operating conditions for simultaneous sorption of zinc and cadmium

Table 6
Selected properties of Cd and Zn ions

Metal ion	Ionic radius (Å)	Hydrated ionic radius (Å)	Pauling's electronegativity
Cd ²⁺	0.95	4.26	1.69
Zn ²⁺	0.74	4.30	1.65

should consider first the optimal conditions of cadmium which can be more affected by the change of several factors.

After studying several papers on the removal of cadmium and zinc from an aqueous solution by adsorption, it was found that the adsorption capacities of these metals varied from one study to another; adsorption capacities were very close to 0.477 mmol g⁻¹ for cadmium and 0.505 mmol g⁻¹ for zinc ions, respectively, using Crank diffusion model [78]. In other works, adsorption of zinc was more favourable than that of cadmium and was explained by the smaller zinc ionic radius (0.74 Å) compared to cadmium radius (0.83 Å) [9,73,75,79]. Contrary to these results, in this present work and in other ones the adsorbed amount of cadmium is greater than that of zinc [13,80–82]. This phenomenon may be explained as follows:

- The high mass of heavy metals may undergo higher momentum energy. This fact may facilitate the biosorption of heavy metals by increasing the probability of an effective collision between the metal and the solid surface.
- In the ion-exchange process, larger multivalent ions are more effectively removed than smaller ones.
- The sorption of metals is favourable when their hydrated ionic radius is small (Table 6).
- The higher Pauling's electronegativity (Table 6) of the atom makes the ion sorption easier by the biosorbant.
- The global effect will be in function of the combination of all the above cited factors.

4. Conclusion

In this work, the sawdust was used as a low-cost material for the simultaneous removal of zinc and cadmium from an aqueous solution. An experimental design methodology was used to identify factors which have important effects on the metals removal. From 11 studied factors, the most important effects for zinc sorption were its initial concentration, sawdust mass and contact time. A theoretical model was then deduced. For cadmium sorption almost all factors were important and had significant effects. Effects of factors on metals sorption were more remarkable for cadmium than for zinc. The presence of zinc

decreased the removal of cadmium and the inverse was not true. The mechanisms of cadmium and zinc sorption may be different. It is an adsorption or a cationic exchange on the surface of sawdust for cadmium and a pseudo-absorption in the volume of sawdust for zinc. The Pauling's electronegativity of heavy metals and their hydrated ionic radius have also some effect on their sorption by sawdust.

To enhance the capability and efficiency of sawdust sorption, pre-treatment of sawdust may be needed. Untreated sawdust does not mean that the sawdust can be used directly without cleaning and size reduction or mechanical preparation.

However, Plackett–Burman model is a primary regression model and it may be used as a first step to determine the most important operating parameters. The interaction effect of parameters and an optimization of these parameters can be carried out using an experimental design of second order.

References

- [1] S.M. Gwaltney-Brant, Toxicity of heavy metals, in: W.M. Haschek-Hock, C.G. Rousseaux, M.A. Wallig (Eds.), Handbook of Toxicologic Pathology, vol. 1, second ed., Academic Press, 2001, pp. 701–725.
- [2] U. Forstner, G.T.W. Wittmann, Metal Pollution in the Aquatic Environment, second ed., Springer, New York, NY, 1983.
- [3] L. Zhang, X. Ye, H. Feng, Y. Jing, T. Ouyang, X. Yu, R. Liang, C. Gao, W. Chen, Heavy metal contamination in western Xiamen Bay sediments and its vicinity, China, Mar. Pollut. Bull. 54 (2007) 974–982.
- [4] G. Renella, P.C. Brookes, P. Nannipieri, Cadmium and zinc toxicity to soil microbial biomass and activity, Develop. Soil Sci. 28(2) (2002) 267–273.
- [5] H.B. Bradl, Chapter 1 sources and origins of heavy metals, Interface Sci. Technol. 6 (2005) 1–27.
- [6] D.C. Adriano, N.S. Bolan, J. Vangronsveld, W.W. Wenzel, Heavy metals, Encycl. Soils Environ. (2004) 175–182.
- [7] A.H. Sulaymon, A.O. Sharif, T.K. Al-Shalchi, Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on stainless steel tubes bundle electrode, Desalin. Water Treat. 29 (2011) 218–226.
- [8] F.V. Pereira, L.V.A. Gurgel, L.F. Gil, Removal of Zn²⁺ from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD), J. Hazard. Mater. 176 (2010) 856–863.
- [9] M. Šćiban, B. Radetić, Ž. Kevrešan, M. Klačnja, Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust, Bioresour. Technol. 98 (2007) 402–409.
- [10] G.C. Cushnie, Removal of Metals from Waste Water: Neutralization and Precipitation, Noyes, Park Ridge, NJ, 1984.
- [11] G.L. Culp, R.L. Culp, New Concepts in Water Purification, Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1974.
- [12] I. Hsien Lee, Yu-Chung Kuan, Jia-Ming Chern, Factorial experimental design for recovering heavy metals from sludge with ion-exchange resin, J. Hazard. Mater. 138(3) (2006) 549–559.
- [13] D. Mohan, K.P. Singh, Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse Fan agricultural wastes, Water Res. 36 (2002) 2304–2318.

- [14] S.Q. Memon, N. Memon, S.W. Shah, M.Y. Khuhawar, M.I. Bhangar, Sawdust—a green and economical sorbent for the removal of cadmium (II) ions, *J. Hazard. Mater.* B139 (2007) 116–121.
- [15] Y. Bulut, Z. Tez, Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, *J. Environ. Sci.* 19 (2007) 160–166.
- [16] R. Djeribi, O. Hamdaoui, Sorption of copper (II) from aqueous solutions by cedar sawdust and crushed brick, *Desalination* 225 (2008) 95–112.
- [17] O. Hamdaoui, Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns, *J. Hazard. Mater.* B138 (2006) 293–303.
- [18] O. Hamdaoui, Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick, *J. Hazard. Mater.* B135 (2006) 264–273.
- [19] S. Gupta, B.V. Babu, Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 352–365.
- [20] L. Semerjian, Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus halepensis* sawdust, *J. Hazard. Mater.* 173 (2010) 236–242.
- [21] M. Šćiban, M. Klačnja, B. Škrbić, Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water, *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 266–271.
- [22] M.S. Mansour, M.E. Ossman, H.A. Farag, Removal of Cd (II) ion from waste water by adsorption onto polyaniline coated on sawdust, *Desalination* 272 (2011) 301–305.
- [23] D. Božić, V. Stanković, M. Gorgievski, G. Bogdanović, R. Kovačević, Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 684–692.
- [24] S. Larous, A.H. Meniai, M. Bencheikh Lehocine, Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust, *Desalination* 185 (2005) 483–490.
- [25] S.Q. Memon, N. Memon, A.R. Solangi, J.-R. Memon, Sawdust: A green and economical sorbent for thallium removal, *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 235–240.
- [26] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 668–679.
- [27] S. Elbariji, M. Elamine, H. Eljazouli, H. Kabli, A. Lacherai, A. Albourine, Traitement et valorisation des sous-produits du bois Application à l'élimination des colorants industriels [Treatment and recovery of by-products of wood. Application to the elimination of industrial dyes], *Comptes Rendus de Chimie* 9 (2006) 1314–1321.
- [28] J.F. Fiset, J.F. Blais, R. Ben Cheikh, R. Dayal Tyagi, Review on metal removal by adsorption on sawdusts and wood barks, *Revue des sciences de l'eau* 13 (2000) 325–349.
- [29] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.S. Shukla, K.L. Dorris, The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of lead and comparison of its adsorption with copper, *J. Hazard. Mater.* 84 (2001) 83–94.
- [30] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.S. Shukla, K.L. Dorris, The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption—removal of copper, *J. Hazard. Mater.* 80 (2000) 33–42.
- [31] M. Ajmal, A.H. Khan, S. Ahmad, A. Ahmad, Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes, *Water Res.* 32 (1998) 3085.
- [32] C. Raji, T.S. Anirudhan, Chromium(VI) adsorption by sawdust: Kinetics and equilibrium, *Indian J. Chem. Technol.* 4 (1997) 228–236.
- [33] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Zinc (Update), US Department of Public Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, 2005.
- [34] S. Espiari, F. Rashchi, S.K. Sadrnezhad, Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content, *Hydrometallurgy* 82(1–2) (2006) 54–62.
- [35] K. Schügerl, A. Mohrmann, W. Gutknecht, H.-B. Hauertmann, Application of liquid membrane emulsion for recovery of metals from mining waste waters and zinc liquors, *Desalination* 53(1–3) (1985) 197–215.
- [36] E.A. Fouad, H.J. Bart, Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor, *J. Membr. Sci.* 307 (2008) 156–168.
- [37] A. Hawari, Z. Rawajfeh, N. Nsour, Equilibrium and thermodynamic analysis of zinc ions adsorption by olive oil mill solid residues, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 1284–1289.
- [38] T. Kanti Sen, D. Gomez, Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite, *Desalination* 267 (2011) 286–294.
- [39] J. Lehto, K. Vaaramaa, H. Leinonen, Ion exchange of zinc on an aminophosphonate-chelating resin, *React. Funct. Polym.* 33 (1997) 13–18.
- [40] S. Çoruh, The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites, *Desalination* 225 (2008) 41–57.
- [41] G.F. Nordberg, K. Nogawa, M. Nordberg, L.T. Friberg, Cadmium. Handbook on the Toxicology Metals, third ed., 2007, pp. 445–486.
- [42] J. Keating, Ressources Naturelles Canada, Métaux Non Ferreux Spécialisés, Cadmium, 2001, pp. 40–11, 40–16.
- [43] WHO/SDE/WSH/03.04/80, Cadmium in Drinking-water, https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/cadmium.pdf.
- [44] D. Zhang, X.D. Zenga, W. Li, H.J. He, P. Ma, J. Falandysz, Selection of optimum formulation for biosorbing lead and cadmium from aquatic solution by using PVA-SA's immobilizing *Leontodon edodes* residue, *Desalin. Water Treat.* 31 (2011) 107–114.
- [45] U.K. Garg, V.K. Garg, D. Suda, Sequestering of Cd (II) and Ni (II) from aqueous solutions onto chelex 100, *Desalin. Water Treat.* 28 (2011) 211–216.
- [46] K. Bedoui, I. Abbes-Bekri, E. Srasra, Removal of Cd(II) from aqueous solution using pure smectite and Lewatite S 100: The effect of time and metal concentration, *Desalination* 223 (2008) 269–273.
- [47] B. Volesky, *Biosorption of Heavy Metal*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990, pp. 141–160.
- [48] M. Ajmal, R.A.K. Rao, R. Ahmad, M.A. Khan, Adsorption studies on *Parthenium hysterophorus* weed: Removal and recovery of Cd(II) from wastewater, *J. Hazard. Mater.* B135 (2006) 242–248.
- [49] A. Espinola, R. Adamian, L.M.B. Gomes, Coconut shell in removal of cadmium ions from industrial effluents, in: B. Mishra (Ed.), *The Minerals, Metals & Materials Society*, EPD Congress, 1988, pp. 39–46.
- [50] I. Gaballah, D. Goy, E. Allain, G. Kilbertus, J. Thauront, A new process for the decontamination of industrial effluent containing cadmium cations, *EPD Congr.* (1994) 43–52.
- [51] I. Ghodbane, L. Nouri, O. Hamdaoui, M. Chiha, Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 148–158.
- [52] R. Ali Khan Rao, M. Ali Khan, F. Rehman, Utilization of Fennel biomass (*Foeniculum vulgari*) a medicinal herb for the biosorption of Cd(II) from aqueous phase, *Chem. Eng. J.* 156 (2010) 106–113.
- [53] M. Morita, M. Higuchi, I. Sakata, Binding of heavy metal ions by chemically modified woods, *J. Appl. Polymer Sci.* 34 (1987) 29–37.
- [54] D.S. Bhargava, M.S. Gupta, B.S. Varshney, Use of sawdust for the adsorption of heavy metals, *Asian Environ.* 9 (1987) 1223–1232.
- [55] T.W. Tee, R.M. Khan, Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves, *Environ. Technol. Lett.* 9 (1988) 1223–1232.
- [56] Z.R. Holan, B. Volesky, Accumulation of cadmium, lead and nickel by fungal and wood biosorbents, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 53 (1995) 133–146.

- [57] R.W. Henderson, D.S. Andrews, G.R. Lightsey, N.A. Poonawala, Reduction of mercury, copper, nickel, cadmium and zinc levels in solution by competitive adsorption onto peanut hulls, and raw and aged bark, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 17 (1977) 355–359.
- [58] J.L. Brasil, R.R. Ev, C.D. Milcharek, L.C. Martins, F.A. Pavan, A.A. dos Santos, Jr., S.L.P. Dias, J. Dupont, C.P. Zapata Noreña, E.C. Lima, Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to Cr(VI) biosorption on *Araucaria angustifolia* wastes, *J. Hazard. Mater.* 133 (2006) 143–153.
- [59] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, I.A. de Oliveira, R.E. Bruns, The removal of Cu(II) and Co(II) from aqueous solutions using cross-linked chitosan—evaluation by the factorial design methodology, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 8–16.
- [60] E.C. Lima, B. Royer, J.C.P. Vagheti, J.L. Brasil, N.M. Simon, A.A. dos Santos, F.A. Pavan, S.L.P. Dias, E.V. Benvenuti, E. A. da Silva, Adsorption of Cu(II) on *Araucaria angustifolia* wastes: Determination of the optimal conditions by statistic design of experiments, *J. Hazard. Mater.* 140 (2007) 211–220.
- [61] A. Özer, G. Gürbüz, A. Çalimli, B.K. Körbahti, Investigation of nickel(II) biosorption on *Enteromorpha prolifera*: Optimization using response surface analysis, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 778–788.
- [62] M. Amini, H. Younesi, N. Bahramifar, A.A. Zinatizadeh Lorestani, F. Ghorbani, A. Daneshi, M. Sharifzadeh, Application of response surface methodology for optimization of lead biosorption in an aqueous solution by *Aspergillus niger*, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 694–702.
- [63] M. Fereidouni, A. Daneshi, H. Younesi, Biosorption equilibria of binary Cd(II) and Ni(II) systems onto *Saccharomyces cerevisiae* and *Ralstonia eutropha* cells: Application of response surface methodology, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 1437–1448.
- [64] H.M. Kalavathy, I. Regupathib, M.G. Pillai, L.R. Miranda, Modelling, analysis and optimization of adsorption parameters for H₃PO₄ activated rubber wood sawdust using response surface methodology (RSM), *Colloids Surf., B* 70 (2009) 35–45.
- [65] G. Sado, M.C. Sado, Les plans d'expériences, Edition AFNOR, Paris, 2000, pp. 83–382.
- [66] M. Myers, D.C. Montgomery, Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Designed Experiments, second ed., Wiley-VCH, New York, NY, 2002.
- [67] Engineering Statistics Handbook, 2006.
- [68] K. Guechi, F. Bendebane, A. Aisset, R. Malaoui, Sorption of mercury(II) from aqueous solution by Okoume sawdust, *Desalin. Water Treat.* 38 (2012) 285–292.
- [69] L. Loukas, A placket-burman screening design directs the efficient formulation of multicomponent DRV liposomes, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 26 (2001) 255–263.
- [70] A.Gareth. Lewis, Didier Mathieu, Roger Phan-Tan-Luu, Roger Tan Luu Phan, *Pharmaceutical Experimental Design*, Edited by Informa Health Care, 1998.
- [71] A.S. Luna, A.L.H. Costa, A.C.A. Da Costa, C.A. Henriques, Competitive biosorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from binary systems by *Sargassum filipendula*, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 5104–5111.
- [72] V. Antoniadis, C.D. Tsadilas, Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono and multimetal systems, *Appl. Geochem.* 22 (2007) 2375–2380.
- [73] M.R. Fagundes-Klen, P. Ferri, T.D. Martins, C.R.G. Tavares, E.A. Silva, Equilibrium study of the binary mixture of cadmium–zinc ions biosorption by the *Sargassum filipendula* species using adsorption isotherms models and neural network, *Biochem. Eng. J.* 34 (2007) 136–146.
- [74] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Optimization of parameters for adsorption of metal ions onto rice husk ash using Taguchi's experimental design methodology, *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 136–144.
- [75] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Removal of cadmium (II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash, *Colloids Surf., A* 31 (2008) 172–184.
- [76] C. Gabaldón, P. Marzal, J. Ferrer, A. Seco, Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon, *Water Res.* 30 (1996) 3050–3060.
- [77] R.J.E. Martins, R. Pardo, R.A.R. Boaventura, Cadmium(II) and zinc(II) adsorption by the aquatic moss *Fontinalis antipyretica*: Effect of temperature, pH and water hardness, *Water Res.* 38 (2004) 693–699.
- [78] K.K.H. Choy, G. McKay, Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model, *Chemosphere* 60 (2005) 1141–1150.
- [79] M. Jalali, S. Moharrami, Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran, *Geoderma* 140 (2007) 156–163.
- [80] K.K.H. Choy, G. McKay, Sorption of metal ions from aqueous solution using bone char, *Environ. Int.* 31 (2005) 845–854.
- [81] V. Antoniadis, C.D. Tsadilas, D.J. Ashworth, Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil, *Chemosphere* 68 (2007) 489–494.
- [82] A.B. Pérez-Marín, A. Ballester, F. González, M.L. Blázquez, J. A. Muñoz, J. Sáez, V. Meseguer Zapata, Study of cadmium, zinc and lead biosorption by orange wastes using the subsequent addition method, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8101–8106.

Résumé :

Dans le but de valoriser les déchets locaux et de chercher des solutions pour minimiser le risque de la contamination des ressources en eaux dans la région de Annaba par les métaux lourds d'origine industrielle, notre travail avec cette double finalité consiste à étudier au niveau de laboratoire l'efficacité des matériaux locaux (sciure de bois , écorce et noyaux de jujubier bruts et traités) dans l'élimination des métaux lourds (cadmium et zinc) présents dans des solutions aqueuses par une technique très simple qui est l'adsorption.

La méthodologie expérimentale des plans d'expériences développée dans les différentes étapes de la partie expérimentale de ce travail a permis avec le minimum d'expériences de quantifier les effets des paramètres opératoires, de faire l'optimisation de ces derniers et de suggérer également les mécanismes des phénomènes mis en jeu. Les résultats de l'adsorption ont montré que les matériaux utilisés à l'état brut éliminent dans le domaine d'étude et dans les conditions opératoires optimisées des quantités modérées du cadmium et du zinc. Les charbons actifs préparés à base de l'écorce et noyaux de jujubier et dans des conditions optimisées ont présenté des surfaces spécifiques plus ou moins importantes, une structure microporeuse bien développée et des pH pzc supérieurs au pH des solutions des métaux à traiter ce qui les rend plus intéressant pour éliminer les gaz et les anions mieux que les cations étudiés dans ce travail.

Mots-clés : valorisation, métaux lourds, eaux usées, sciure de bois, jujubier, adsorption.

Abstract:

In order to valorize local waste and to seek solutions to minimize the risk of contamination of water resources in the region of Annaba by heavy metals from industrial origin, our work with this dual purpose was to study in laboratory the effectiveness of local materials (untreated sawdust and untreated and treated nucleus and bark of jujube) for the removal of heavy metals (cadmium and zinc) present in aqueous solutions by a very simple technique which is adsorption. The methodology of experimental designs developed in different stages of the experimental part of this work allowed with the minimum of experiments to quantify the effects of the operating parameters, to optimize them and also to suggest mechanisms of the phenomena involved. The results of the adsorption have shown that the materials used in their untreated state eliminate moderate amounts of cadmium and zinc in the field of study in the optimized operating conditions. Activated carbons made from the bark and nucleus of jujube and in the optimized conditions showed more or less important specific surfaces, a well-developed microporous structure and pH pzc higher than the pH of the solutions of the metals to be treated. This makes it more interesting to eliminate gases and anions better than the cations studied in this work.

Key words: improvement, heavy metals, wastewater, sawdust, jujube, adsorption.

المخلص:

من أجل تهمين النفايات المحلية والبحث عن حلول لتقليل مخاطر تلوث الموارد المائية في منطقة عنابة بالمعادن الثقيلة ذات المصدر الصناعي ، فإن عملنا يتمثل في دراسة فعالية المواد المحلية (نشارة الخشب ولحاء و نواة العناب الخام والمعالجة) على مستوى المختبر في إزالة المعادن الثقيلة (الكاديوم والزنك) الموجودة في المحاليل المائية بتقنية بسيطة جدا وهي الامتزاز. حيث سمحت منهجية تصميم التجارب المتبعة في المراحل المختلفة من الجزء التجريبي من هذا العمل من قياس تأثير الشروط العملية على مردودية المواد في إزالة المعادن و تعيين المثلى منها ، كذلك تم التوصل إلى فرضيات تشرح من خلالها الآليات التي تحدث بها مختلف الظواهر المدروسة. كما أظهرت نتائج الامتزاز أن المواد المستخدمة في الحالة الخام يمكن أن تزيل كميات متواضعة من الكاديوم والزنك . أما بخصوص الفحم المنشط المصنوع من لحاء و نواة العناب وفي الشروط المثلى للمعالجة فإنه تميز بمساحة سطح معتبرة (في حدود 500 م²/غ) و بنية ميكرومسامية جد متطورة إلا أنه حسب نقطة التساوي الكهربائية قد يكون تطبيقه أكثر أهمية لتثبيت الغازات والأنيونات منه لتثبيت الكاتيونات التي تمت دراستها في هذا العمل.

الكلمات المفتاحية: تهمين ، المعادن الثقيلة ، مياه الصرف ، نشارة الخشب ، عناب ، امتزاز.