

N° D'ORDRE : D-...../2019

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT 3eme cycle
SPECIALITE: GENIE DES PROCEDES
OPTION : Matériaux et ingénierie chimique

Par

LARBI Nour El Houda

**Valorisation d'un déchet Organique -
Application au traitement des
polluants**

Soutenue le : **17/12/2019** devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------------------|------------------------|------------|---------------|
| Président: | KHELIFA Amine | Professeur | U. Mostaganem |
| Examineur: | IDDOU Abdelkader | Professeur | U. Adrar |
| Examinatrice: | DRIOUCH Aouatef | M.C.A | U. Mostaganem |
| Examineur: | GHALI Nouredine | M.C.A | U. Saida |
| Dir. de thèse: | MEROUANI Djilali Redha | Professeur | U. Mostaganem |
| Invitée : | MAROUF Kheira | Professeur | U. Mostaganem |

Remerciement

En premier lieu, je remercie le bon dieu de m'avoir donné le grand courage et la bonne volonté pour accomplir cette recherche. Je remercie toutes les personnes, qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement Pr MEROUANI, qui, en tant que mon directeur de thèse, s'est toujours montré à l'écoute et disponible tout au long de la réalisation de cette thèse, Je lui suis également reconnaissant pour le temps conséquent qu'il m'a accordé, ses qualités pédagogiques et scientifiques, sa franchise et sa sympathie. J'ai beaucoup appris à ces cotés et je lui adresse ma gratitude pour tout cela.

Je tiens à remercier spécialement Pr KHELIFA Amine pour l'opportunité qu'il m'a offert en m'accueillant au sein de son équipe de recherche, et pour la disponibilité de son savoir à toute heure.

Je remercie les membres de jury : Mme DRIOUCH Aouatef, GHALI Noureddine, IDDOU Abdelkader, le Président KHELIFA Amine et notre invité d'honneur MAROUF Kheira pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à notre travail en prenant part à ce jury et en me permettant de soutenir devant eux, avec enthousiasme, cette thèse de doctorat.

Je remercie notamment Dr Inga Jurgelane, « institute of General Chemical Engineering » à l'université technique de Riga,Latvia pour avoir accepté de me faire les analyses nécessaires à la caractérisation. Ainsi que Pr. Ali çoruh de l'université de Sakarya,

Turquie également pour son soutien et son aide immense lors de stage effectué au sein de son laboratoire.

Je remercie également tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu pour pouvoir élaborer ce projet, notamment, Dr AGUEDAL Hakim pour son aide et disponibilité et BELMOKHTAR Moussa, Ingénieur dans le laboratoire technique de l'entreprise ADOUAN, pour avoir effectué les analyses des métaux lourds.

Je remercie aussi ma chère amie et collègue BELARBI Ilhem de m'avoir donné le courage et la détermination tout au long des années de recherches.

Je remercie mon Mari, Nabil H, pour son aide lors de la mise en forme de cette thèse et surtout le support qui'il m'a apporté.

Je tiens bien sûr à remercier mes très cher parents « Abdelkader et Zekia », qui, sans leur accompagnement moral, je n'aurais pu arriver à ce stade et tournant de ma vie.

Sommaire

| | |
|--------------------------|----|
| Liste des figures | I |
| Liste des tableaux | IV |

| | |
|--|---|
| Introduction générale | 1 |
| <i>Références bibliographiques</i> | 5 |

Chapitre I : Synthèse bibliographique

| | |
|--|----|
| I.1 Historique de l'adsorption | 7 |
| I.1.1. Définition de l'adsorption..... | 7 |
| I.1.2.Types d'adsorption | 8 |
| I.1.3.Mécanismes d'adsorption | 10 |
| I.1.4 Facteurs influençant l'adsorption..... | 10 |
| I.1.5 Isothermes d'adsorption | 11 |
| I.1.6. Cinétique d'adsorption..... | 14 |
| I.2 Généralités sur les colorants..... | 16 |
| I.2.1 Définition | 16 |
| I.2.2 Classification des colorants..... | 17 |
| I.2.3. Classification chimique des colorants..... | 20 |
| I.2.4 Toxicité des colorants..... | 22 |
| I.2.5Traitement d'effluent des colorants..... | 24 |
| I.3 Généralité sur les boues résiduaires | 26 |
| I.3.1. Définition..... | 26 |
| I.3.2. Processus d'épuration..... | 26 |
| I.3.3 Composition et traitement des boues résiduaires..... | 29 |
| I.3.4 Le compostage | 31 |
| <i>Références bibliographiques</i> | 34 |

Chapitre II Matériels et méthode : Méthodes d'analyses, caractérisation et suivi des boues humifiées

| | |
|---|----|
| II.1 Introduction..... | 45 |
| II.2 Humifications des boues/ Méthodes analytiques..... | 45 |
| II.3 Caractérisation des boues de lagunes..... | 48 |

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| II.4 Analyse du processus d'humification..... | 49 |
| II.4.1 Caractéristiques physicochimiques du processus d'humification..... | 49 |
| II.4.2 Analyse spectrale du processus d'humification..... | 53 |
| II.4.3 Spectroscopie UV – visible..... | 55 |
| II.5 Caractérisation des substances humiques « HS » mature..... | 57 |
| II.5.1 Morphologie et composition chimique..... | 57 |
| II.5.2 Détermination des groupements fonctionnels..... | 58 |
| II.5.3 Détermination des phases cristallines..... | 60 |
| II.5.4 Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)..... | 61 |
| II.5.5 La surface spécifique et le volume des pores..... | 62 |
| <i>Références bibliographiques.....</i> | <i>63</i> |

Chapitre III partie expérimentale 01 : *Élimination des colorants SBL et SRL via les substances humiques*

| | |
|---|----|
| III.1 Introduction..... | 67 |
| III.2 Caractéristiques des colorants..... | 67 |
| III.3 Spectres d'absorption en UV-visible..... | 67 |
| III.4 Préparation des solutions de colorants SRL et SBL-Courbes d'étalonnage | 68 |
| III.5 Essais d'adsorption des deux colorants..... | 69 |
| III.5.1. Effet du pH de la solution..... | 69 |
| III.5.2 Effet de la force ionique | 70 |
| III.5.3 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants..... | 71 |
| III.5.4 Effet de la concentration initiale des colorants..... | 75 |
| III.5.5 Etude thermodynamique | 80 |
| III.6 Co-adsorption/ Adsorption en solution binaire | 82 |
| III.6.1 Effet de temps sur l'adsorption du SRL et du SBL dans le mélange SRL-SBL..... | 83 |
| III.6.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption..... | 84 |
| III.6.3 Les isothermes d'adsorption Langmuir à plusieurs composants | 89 |
| III.6.4 Isothermes d'adsorption de Freundlich à plusieurs composants..... | 89 |

Sommaire

| | |
|---|-----|
| III.6.5 Modélisation des isothermes d'adsorption du SRL et SBL dans le mélange SRL-SBL... | 91 |
| <i>Références bibliographiques</i> | 96 |
| | |
| Chapitre IV partie expérimentale 02 : <i>Elimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques</i> | |
| IV.1 Introduction | 100 |
| IV.1.1 Les effets biochimiques des métaux lourds..... | 101 |
| IV.1.2 Le Cadmium (Cd)..... | 101 |
| IV.1.3 L'utilisation du Cd par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité..... | 102 |
| IV.1.4 Le Plomb (Pb)..... | 102 |
| IV.1.5 L'utilisation du Pb par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité..... | 103 |
| IV.1.6 L'aluminium (Al)..... | 104 |
| IV.1.7 Toxicité de l'aluminium..... | 104 |
| IV.2 Etude d'adsorption des ions métalliques Cd (II), Al (III) et le Pb (II) par le HS..... | 105 |
| IV.2.1. Effet du pH sur l'adsorption des métaux lourds par le HS..... | 105 |
| IV.2.2 Effet du temps sur l'adsorption des métaux lourds par le HS..... | 106 |
| IV.2.3 Effet de la concentration initiale des métaux lourds sur l'adsorption | 110 |
| IV.2.4 Effet de la température sur l'adsorption des ions métallique par le HS ; Etude thermodynamique | 117 |
| <i>Références bibliographiques</i> | 120 |
| Conclusion générale | 127 |

LISTES DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure I.1 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux | 10 |
| Figure I-2 Diagrammes schématiques de huit isothermes d'adsorption couramment observées..... | 13 |
| Figure I.3 Complexe-Alizarine | 17 |
| Figure I.4 Fixation du rouge Congo-fibre..... | 17 |
| Figure I.5 Synthèse d'un colorant azoïque..... | 19 |
| Figure I.6 Colorant acide..... | 19 |
| Figure I.7 Colorant basique..... | 20 |
| Figure I.8 p-Nitrotoluène..... | 20 |
| Figure I.9 Colorant azoïque | 20 |
| Figure I.10 colorant indigo..... | 21 |
| Figure I.11 Colorant xanthène..... | 21 |
| Figure I.12 Triphènylméthane | 21 |
| Figure I.13 Colorant phtalocyanine..... | 21 |
| Figure I.14 Colorant anthraquinonique..... | 22 |
| Figure I.15 Principe d'un bassin de décantation..... | 27 |
| Figure II.1 Variation de la température pendant l'humification des boues de lagune..... | 49 |
| Figure II.2 Spectres infrarouges du processus d'humification..... | 54 |
| Figure II.3 Spectres UV Visible des boues brutes et humifiées..... | 55 |
| Figure II.4 Micrographie électronique à balayage des substances humiques..... | 58 |
| Figure II.5 Spectre IRTF du biosorbant HS..... | 59 |
| Figure II.6 : Analyse de diffraction des Rayons X du biosorbent..... | 60 |
| Figure II.7 :Analyse Thermo-Gravimétriquedu biosorbant..... | 61 |
| Figure II.8 Courbes de distribution de la taille des pores et les isothermesd'adsorption/désorption de l'azote..... | 62 |
| Figure III.1 Spectres d'adsorption des deux colorants « SRL » et « SBL »..... | 68 |

LISTES DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure III.2. Courbes d'étalonnage du SRL et SBL..... | 68 |
| Figure III.3. Influence du pH de la solution sur l'adsorption du SRL/SBL par le « HS »..... | 69 |
| Figure III.4: Effet de concentration des sels « NaCl » et « Na ₂ SO ₄ » sur l'adsorption du SRL par le HS a 298 K..... | 70 |
| Figure III.5 : Effet de concentration des sels « NaCl » et « Na ₂ SO ₄ » sur l'adsorption du SBL par le HS a 298 K..... | 70 |
| Figure III.6 Effet du temps de contact sur l'élimination du SRL par le HS à 298, 313 et 328K..... | 71 |
| Figure III.7 Effet du temps de contact sur l'élimination du SBL par le HS à 298, 313 et 328K..... | 72 |
| Figure III.8 Représentation de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du SRL sur le HS..... | 74 |
| Figure III.9 Représentation de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du SBL sur le HS..... | 74 |
| Figure III.10: les isothermes d'adsorption du SRL par le HS à 298, 313 et 328 K..... | 76 |
| Figure III.11 : isothermes d'adsorption du SBL par le HS à 298, 313 et 328 K..... | 76 |
| Figure III.12 Modélisation des isothermes d'adsorption du SRL par le modèle de Langmuir..... | 77 |
| Figure III.13 Modélisation des isothermes d'adsorption du SBL par le modèle de Langmuir..... | 77 |
| Figure III.14 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du SRL par le modèle de Freundlich..... | 78 |
| Figure III.15 Modélisation des isothermes d'adsorption du SBL par le modèle de Freundlich..... | 78 |
| Figure III.16 Evolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ | 81 |
| Figure III.17: Courbe de balayage pour les deux colorants SRL et SBL en mono-soluté et en mélange binaire SRL-SBL..... | 82 |
| Figure III.18 : Effet du temps de contact sur l'élimination du SBL et SRL par le HS à 298 K en solution binaire SRL-SBL à 298 K, $C_i=50 \text{ mg.L}^{-1}$ et $\text{pH}=2$ | 84 |
| Figure III.19 Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo premier ordre de l'adsorption du SRL et SBL en mélange binaire SRL-SBL..... | 85 |
| Figure III.20 Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo second ordre de l'adsorption du SRL et SBL en mélange binaire SRL-SBL | 85 |
| Figure III.21 Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de SRL dans le mélange binaire (SRL-SBL) basées sur le modèle SRT..... | 87 |

LISTES DES FIGURES

| | |
|---|---------|
| Figure III.22 Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de SBL dans le mélange binaire (SRL-SBL) par le modèle SRT..... | 88 |
| Figure III.23 Les isothermes d'adsorption du SBL par le HS de la solution binaire SRL-SBL à 298, 313 et 328 K..... | 90 |
| Figure III.24 Les isothermes d'adsorption du SRL par le HS de la solution binaire SRL-SBL à 298, 313 et 328 K..... | 91 |
| Figure III.25 Modélisation des isothermes d'adsorption du SRL de la solution SRL-SBL par le modèle de Langmuir étendu..... | 92 |
| Figure III.26 Modélisation des isothermes d'adsorption du SBL de la solution SRL-SBL par le modèle de Langmuir étendu..... | 93 |
| Figure III.27 Modélisation des isothermes d'adsorption du SBL de la solution SRL-SBL par le modèle de Freundlich étendu..... | 94 |
| Figure III.28 Modélisation des isothermes d'adsorption du SRL de la solution SRL-SBL par le modèle de Freundlich étendu..... | 94 |
| Figure IV.1. Champs de stabilité des minéraux de Pb..... | 103 |
| Figure IV.2. Effet du pH sur l'adsorption Cd (II), Al (III) et Pb(II) sur le HS (C ₀ = 50 mg·L ⁻¹ ; dose d'adsorbant 1 g·L ⁻¹ ; t=120 min)..... | 105 |
| Figure IV.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption Cd (II), Al (III) et Pb(II) sur le HS (C ₀ = 50 mg·g ⁻¹ , pH = 4 pour Al (III) et 6 pour Cd (II) et Pb (II))..... | 106 |
| Figure IV.4 Représentation de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption des ions métalliques sur le HS..... | 108 |
| Figure IV.5 Isothermes d'adsorption de Cd (II) sur le HS à 298, 313 et 328 K..... | 110 |
| Figure IV.6 Isothermes d'adsorption de Al (III) sur le HS à 298, 313 et 328 K..... | 110 |
| Figure IV.7 Isothermes d'adsorption du Pb (II) sur le HS à 298, 313 et 328 K..... | 111 |
| Figure IV.8 : Facteurs de séparation de l'adsorption de Cd (II), Al (III) et Pb (II)..... | 113/114 |
| Figure IV.9 : Variation de la constante de distribution d'adsorption K _D en fonction de l'inverse de la température (T ⁻¹)..... | 118 |

LISTES DES TABLEAUX

| | |
|--|-----|
| Tableau I.1 Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique..... | 09 |
| Tableau I.2 Liste des modèles d'isothermes d'adsorption et leurs expressions linéarisées | 14 |
| Tableau I.3 Liste des modèles cinétiques d'adsorption et leurs expressions linéarisées..... | 15 |
| Tableau II.1 Caractéristiques des boues de lagune..... | 48 |
| Tableau II.2 Caractéristiques physicochimiques du processus d'humification..... | 50 |
| Tableau II.3 Analyse des éléments métalliques avant et après l'humification..... | 52 |
| Tableau II.4 Absorbances UV - visible d'extraits alcalins des substances humifiées à différents semaines..... | 56 |
| Tableau III.1 Les paramètres cinétiques de Modèle de pseudo premier ordre de l'élimination du SRL/SBL par le HS..... | 73 |
| Tableau III.2 : Les paramètres cinétiques de Modèle de pseudo second ordre de l'élimination du SRL/SBL par le HS..... | 73 |
| Tableau III.3 : Les paramètres cinétiques de Modèle de diffusion intra-particulaire de l'élimination du SRL/SBL par le HS..... | 73 |
| Tableau III.4: Paramètres du modèle « Langmuir » pour l'adsorption du SBL et du SRL..... | 78 |
| Tableau III.5: Paramètres de modélisation « Freundlich » de SBL et SRL..... | 79 |
| Tableau III.6: Paramètres de modélisation « Redlich-Peterson » de SBL et SRL..... | 79 |
| Tableau III.7 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du SRL et du SBL sur les HS..... | 81 |
| Tableau III.8 Paramètres du modèle cinétique de Pseudo Premier Ordre (en mono-soluté et en mélange binaire)..... | 86 |
| Tableau III.9 : Les constantes obtenues par le modèle cinétique SRT pour l'adsorption du SRL et SBL sur le HS de la solution binaire SRL-SBL..... | 88 |
| Tableau III.10 Paramètres du modèle de Langmuir détendu des isothermes d'adsorption du SRL et du SBL en solution binaire SRL-SBL..... | 93 |
| Tableau III.11 Paramètre du modèle de Freundlich détendu des isothermes d'adsorption et du SRL et du SBL en solution binaire SRL-SBL..... | 95 |
| Tableau IV.1 : Paramètres du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption des ions métalliques sur le HS..... | 107 |
| Tableau IV. 2 : Paramètres des modèles cinétique d'adsorption de Cd(II) , Al(III) et Pb(II) sur le HS à 298 K..... | 109 |
| Tableau IV.3 Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Al(III)..... | 112 |

LISTES DES TABLEAUX

| | |
|--|-----|
| Tableau IV.4 Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Cd (II)..... | 112 |
| Tableau IV.5 Paramètre du modèle de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Pb (II)..... | 112 |
| Tableau IV.6 Comparaison de la capacité d'adsorption du Cadmium Cd (II)..... | 115 |
| Tableau IV.7 Comparaison de la capacité d'adsorption du Pb (II)..... | 115 |
| Tableau IV.8 Comparaison de la capacité d'adsorption Al (III)..... | 116 |
| Tableau IV.9 Résultats de calcul des paramètres thermodynamiques..... | 118 |

Résumé

La gestion de l'eau et des déchets solides devient une préoccupation majeure en Algérie, ce qui a incité les chercheurs et les industries à développer des technologies peu coûteuses. Face à ce défi socio-économique et environnemental, l'élimination des déchets solides organiques et inorganiques pose chaque jour un problème de plus en plus critique. Dans ce contexte, le travail proposé est de valoriser des boues de station de lagunage en supports adsorbants par un processus d'humification. Les substances humiques obtenues « HS » ont été utilisées comme un biosorbant naturel et écologique pour l'élimination de deux colorants textiles Orange Bezaktiv SRL, et Marine Bezaktiv SBL, ainsi que trois métaux lourds Cd (+II), Al (+III) et le Pb (+II). Une étude systématique nous a permis d'évaluer l'influence de certains paramètres tels que : le pH, le temps de contact, la concentration initiale, et la température du milieu, sur la capacité d'adsorption des colorants en mono soluté et en solution binaire, ainsi que les trois ions métalliques séparément sur le HS. Les résultats de dépollution obtenus indiquent que les boues de lagunage valorisées (humifiées) avec les déchets organiques ménagers constituent un biosorbant très efficaces à cout modéré alternatif aux charbons actifs commerciaux souvent chers et issus des modifications thermiques et/ou chimiques très peu vertes.

Mots clés : Valorisation ; Lagunage ; Boue ; Acides humiques ; Adsorption

Abstract

Water and solid waste management is becoming a major concern in Algeria, which has prompted researchers and industries to develop low-cost technologies. Faced with this socio-economic and environmental challenge, the disposal of organic and inorganic solid waste is an increasingly critical issue every day. In this context, the proposed work is to valorize lagoon station sludge into adsorbent supports through a humification process. The humic substances obtained "HS" were used as a natural and ecological biosorbent for the elimination of two textile dyes Orange Bezaktiv SRL and Marine Bezaktiv SBL, as well as three heavy metals Cd (+II), Al (+III) and Pb (+II). A systematic study allowed us to evaluate the influence of certain parameters such as: pH, contact time, initial concentration, and ambient temperature on the adsorption capacity of the dyes in both single and binary solution, as well as the three metal ions separately on the HS. The pollution removal results obtained indicate that lagoon sludge recovered (humified) with household organic waste is a highly efficient and cost-effective biosorbent alternative to commercial activated carbon, which is often expensive and results from thermal and/or chemical modifications that are not environmentally friendly.

Keywords: Valorisation ; Lagoons; Sluge ; Humic Acids ; Adsorption

ملخص:

أصبحت إدارة المياه والنفايات الصلبة مصدر قلق كبير في الجزائر ، مما دفع الباحثين والصناعات إلى تطوير تكنولوجيات منخفضة التكلفة . في مواجهة هذا التحدي الاجتماعي ، الاقتصادي والبيئي ، يشكل التخلص من النفايات العضوية وغير العضوية الصلبة مشكلة يومية حرجة للغاية . في هذا السياق ، يتمثل العمل المقترح في تهمين الحمأة الناتجة عن معالجة مياه الصرف الصحي كدعامات ماصة عن طريق عملية التدبير . تم استخدام المواد الدبالية (م د) التي تم الحصول عليها كمواد ماصة حيوية و صديقة للبيئة لإزالة صبغتين للنسيج (بيزاكتيف البرتقالي " س ر ل " و بيزاكتيف الأزرق البحري " س ب ل ") بالإضافة إلى إلى ثلاثة معادن ثقيلة " الرصاص ، الألمنيوم و الكاديوم . سمحت لنا الدراسة المنهجية بتقييم مدى تأثير بعض العوامل ، على قدرة إدمصاص الأصباغ في محلول أحادي وثنائي المركب ، مثل: الرقم الهيدروجيني ، حركة الامتزاز ، التركيز الأولي للملونات ودرجة حرارة الوسط ، وكذلك على قدرة إدمصاص أيونات المعادن الثلاثة بشكل منفصل . تشير نتائج التي تم الحصول عليها أن الحمأة التي تم تهمينها (المدبلة) مع النفايات العضوية المنزلية ، تعتبر مادة ماصة حيوية و فعالة للغاية ذات تكلفة منخفضة وبديلة للكربون المنشط التجاري والذي غالبًا ما يكون مكلفًا وينتج بطرق وتعديلات كيميائية و/أو حرارية ضارة للبيئة .

الكلمات المفتاحية: تهمين؛ مياه الصرف الصحي ؛ الحمأة ؛ الأحماض الدبالية ؛ الإدمصاص.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le siècle dernier, la question de l'eau est au cœur des problématiques de la politique mondiale et du développement durable carde plus en plus de pressions sont exercées sur les ressources hydriques de la planète. Agriculture, croissance urbaine, secteurs industrielles et touristiques sont les principaux consommateurs d'eaux ainsi accentuent sa pollution et génèrent des conflits entre les divers usagers. La bonne gestion des ressources en eau vise à assurer la préservation des écosystèmes aquatiques et des zones humides ; la protection et la restauration de la qualité des eaux superficielles et souterraines ; le développement et la protection quantitative de la ressource en eau de manière à satisfaire ou à concilier les exigences liées à la santé publique, aux activités économiques de loisirs et un développement économique de l'eau : il faut avoir conscience qu'elle peut devenir rare et chère.

La pollution des eaux douces, saumâtres, souterraines ou superficielles peut être présentée de plusieurs façons souvent chimiques et/ou bactériologiques, cela signifie qu'une ou plusieurs substances ou microorganismes se sont accumulées dans l'eau à un point tel qu'elles causent des problèmes de santé humaines, animaux ou dégradation environnementale.

La couleur est un aspect important du monde humain et rend la vie de plus en plus belle. Les colorants sont des substances organiques largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et polymères, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique, non biodégradabilité, la facilité de synthèse et une large variété de couleurs. Cependant, plus de 15% de la production des colorants estimée à plus de 800 000 t.an⁻¹ est rejetée dans les effluents industriels causant la dégradation du milieu aquatique (Zollinger, 1989)(Weber et Adams, 1995). Les effluents des industries textiles transportent un grand nombre de colorants et d'autres additifs qui y sont ajoutés pendant le processus de coloration (Wang et al. 2002). Difficilement traités par les procédures conventionnelles de traitement physicochimiques, les colorants peuvent subissent une dégradation partielle par photolyse par exemple, pour former des sous-produits hautement toxiques, mutagène et cancérigènes (Rinde et Troll ,1975).

Les métaux sont pour la plupart des éléments de transition de masse volumique spécifique supérieure à 5 g/cm³avec un aspect brillant, malléables, ayant une conductivité électrique élevée et perdent volontairement leurs électrons pour former des cations. Ils sont présents naturellement dans notre environnement et utilisés massivement dans l'industrie. Généralement émis sous forme de très fines particules, ils sont transportés par le vent et se disséminent dans les sols et les milieux aquatiques, contaminant ainsi la flore et la faune, et se

INTRODUCTION GENERALE

retrouvant dans la chaîne alimentaire. La distribution des métaux dans l'atmosphère est surveillée par les propriétés du métal donné et par divers facteurs environnementaux (Khlifi et Hamza-Chaffai, 2010). Les métaux lourds ont des effets néfastes sur l'environnement et les organismes vivants (Jarup, 2003), néanmoins, ils sont indispensables au maintien de diverses fonctions biochimiques et physiologiques chez les êtres vivants à de très faibles concentrations. Compte tenu des différentes formes chimiques, les voies d'exposition sont multiples. On retrouve ainsi dépendamment des composés toxiques néfaste à l'ingestion, l'inhalation et le passage percutané causant un problème d'importance croissante pour des raisons écologiques, évolutives, nutritionnelles et environnementales (Jaishankar et al. 2014)(Nagajyoti, Lee et Sreekanth, 2010). Les métaux lourds les plus répandus dans les eaux usées et les sédiments sont l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc.

Dans la plupart des cas, l'utilisation d'une combinaison de différentes méthodes de traitement des eaux sont nécessaires pour éliminer tous les contaminants présents dans les eaux usées y compris les colorants synthétiques et les métaux lourds (Khlifi et Hamza-Chaffai, 2010); (Shaul et al. 1983) et (Shelley et al. 1976). L'adsorption dite « lowcost » ou à cout modéré ou la biosorption est devenue l'une des principales méthodes d'élimination des polluants organiques et minérales pour son efficacité à bas prix et sa propreté vis-à-vis des charbons actif commerciaux, les méthodes membranaires et les procédés chimiques ou d'oxydations avancées souvent générant des sous-produits plus toxiques alors une seconde pollution plus importante que celle d'origine. (McKay 1980) ; (Yeh et al. 1993) et (Al-Duri et McKay, 1990). Les biosorbants cités dans la littérature sont nombreux et divers citant : les biosolides (boues) des stations d'épuration des eaux usées (Md. Zahangir. 2004), levure de bière modifiée magnétiquement (Safarikova et al. 2005), charbon actif des écorces de manioc (Rajeshwarisivaraj et al. 2001), charbon actif aux pelures de topioca (Prakash et Sivamani 2008), cendres d'incinération des ordures ménagères (mâchefer), (VedVati, 2006) et (Mall ,1998), charbon actif des pelures de jacquier (Stephen Inbaraj et Sulochana 2002) (Inbaraj et Sulochana 2006), poudre de feuille de neem (Sharma et Bhattacharyya, 2005), charbon actif des noisette (Aydin et Yavuz, 2004), moelle de bagasse, argile naturelle, épi de maïs (Nassar et El-Geundi 1991), charbon actif à base de son de riz (Sankar et al. 1999), graines de goyave pyrolysées (Rahman et Saad, 2003).

Les méthodes de traitement via adsorbants sont physiques et chimiques. La méthode physique implique une activation par chauffage. Tandis que la Méthode chimique implique une

INTRODUCTION GENERALE

activation par addition acide ou alcalin. L'addition d'acides et/ou des bases rend la méthode plus polluante et coûteuse. En général, un adsorbant est peu coûteux s'il exige peu de transformation, est abondant dans la nature et a une teneur élevée en capacité d'adsorption (Nasim A et al, 2004). Dans ce contexte, notre thèse contribue à l'élaboration d'un biosorbant naturel issu de la valorisation des boues de station de lagunage humifiée avec des déchets verts du marché de légumes et fruits de la région de Mostaganem avec une application sur l'élimination de polluants organiques (deux colorants Orange bezaktiv (SRL) et Marine Bezaktiv (SBL) et inorganiques (trois métaux lourds :plomb, cadmium et l'aluminiums).

Le travail présenté s'articule sur quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique divisé en trois parties ; la première englobe les notions et les équations de base du phénomène l'adsorption ainsi que les modèles théoriques utilisés dans la modélisation des relations d'équilibre et cinétiques d'adsorption, la deuxième partie consiste à un rappel théorique sur les colorants synthétiques : origines, types, classification, utilisations et toxicité. Quant à la troisième partie, elle présente des généralités sur les boues : définition, origines et traitement.

Le deuxième chapitre regroupe les matériels et méthodes utilisés dans l'expérimentation ainsi qu'un suivi de l'humification des substances humique de l'oxydation jusqu'à la maturation suivi d'une caractérisation des substances humiques matures utilisées dans la bio sorption.

Le troisième chapitre présente une étude d'élimination par adsorption en mode batch de deux colorants textiles (SRL et SBL) par les substances humiques obtenu par humification d'une boue de lagunage (chapitre II). L'effet de pH, temps de contact, concentrations initiales des colorants, forces ioniques et l'effet de température sont discutés. L'efficacité adsorbante du biomatériau est aussi étudiée par une élimination des deux colorants en mélange binaire équimassique.

Après les résultats prometteurs obtenus par l'élimination des deux colorants, une étude d'adsorption en utilisant les mêmes substances humiques dans la bio sorption est réalisée sur trois métaux lourds (Cadmium, l'Aluminium et Plomb) faisant l'objet du quatrième chapitre.

En dernier, la thèse est achevée par une conclusion générale qui englobera les résultats obtenus par notre humble travail.

INTRODUCTION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES

- Al-Duri, B. and G. McKay. 1990. "Comparison in Theory and Application of Several Mathematical Models to Predict Kinetics of Single Component Batch Adsorption Systems." *Process Safety and Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B*.
- Aydin, A. Haluk and Ömer Yavuz. 2004. "Removal of Acid Red 183 from Aqueous Solution Using Clay and Activated Carbon." *Indian Journal of Chemical Technology*.
- Inbaraj, B. Stephen and N. Sulochana. 2006. "Use of Jackfruit Peel Carbon (JPC) for Adsorption of Rhodamine-B, a Basic Dye from Aqueous Solution." *Indian Journal of Chemical Technology*.
- Jaishankar, Monisha, Blessy Baby Mathew, Moshami Sailesh Shah, Krishna Murthy T.P., and Sangeetha Gowda K.R. 2014. "Biosorption of Few Heavy Metal Ions Using Agricultural Wastes." *Journal of Environment Pollution and Human Health*.
- Jarup, L. 2003. "Hazards of Heavy Metal Contamination " *British Medical Bulletin*.
- Khlifi, Rim and Amel Hamza-Chaffai. 2010. "Head and Neck Cancer Due to Heavy Metal Exposure via Tobacco Smoking and Professional Exposure: A Review." *Toxicology and Applied Pharmacology*.
- Mall, I. D. 1998. "Studies on Treatment of Basic Dyes Bearing Wastewater by Adsorptive Treatment Using Flyash." *Indian Journal of Environmental Health*.
- McKay, Gordon. 1980, "Color Removal by Adsorption. ". "American Dye-stuff Reports"
- Md, Zahangir Alam. 2004. "Biosorption of Basic Dyes Using Sewage Treatment Plant Biosolids." *Biotechnology(Faisalabad)*.
- Nagajyoti, P. C., K. D. Lee, and T. V. M. Sreekanth. 2010. "Heavy Metals, Occurrence and Toxicity for Plants: A Review." *Environmental Chemistry Letters*.

INTRODUCTION GENERALE

- Nassar, Mamdouh M. and Mohammad S. El-Geundi. 1991. "Comparative Cost of Colour Removal from Textile Effluents Using Natural Adsorbents." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*.
- Prakash, C. and S. Sivamani. 2008. "Removal of Rhodamine - B, A Basic Dye, by Using Tapioca Peel Activated Carbon (TPAC)." *Colourage*.
- Rajeshwarisivaraj, S. Sivakumar, P. Senthilkumar, and V. Subburam. 2001. "Carbon from Cassava Peel, an Agricultural Waste, as an Adsorbent in the Removal of Dyes and Metal Ions from Aqueous Solution." *Bioresource Technology*.
- Rinde, E. and W. Troll. 1975. "Metabolic Reduction of Benzidine Azo Dyes to Benzidine in the Rhesus Monkey." *Journal of the National Cancer Institute*.
- Safarikova, M., L. Ptáčková, I. Kibriková, and I. Šafařík. 2005. "Biosorption of Water-Soluble Dyes on Magnetically Modified *Saccharomyces Cerevisiae* Subsp. *Uvarum* Cells." *Chemosphere*.
- Sankar, M., G. Sekaran, S. Sadulla, and T. Ramasami. 1999. "Removal of Diazo and Triphenylmethane Dyes from Aqueous Solutions through an Adsorption Process." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.
- Sciences, Chemical. 2003. "Utilization of Guava Seeds as a Source of Activated Carbon for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution." *Malasyan Journal of Chemistry*.
- Sharma, Arunima and Krishna G. Bhattacharyya. 2005. "Utilization of a Biosorbent Based on *Azadirachta Indica* (Neem) Leaves for Removal of Water-Soluble Dyes." *Indian Journal of Chemical Technology*.
- Shaul, Glenn M., Michael W. Barnett, and Kenneth A. Dostal. 1983. "treatment of dye and pigment processing wastewater by the activated sludge process." in *Proceedings of the Industrial Waste Conference*.
- Shelley, M. L., C. W. Randall, and P. H. King. 1976. "Evaluation of Chemical Biological and

INTRODUCTION GENERALE

Chemical Physical Treatment for Textile Dyeing and Finishing Waste.” *Journal of the Water Pollution Control Federation*.

Stephen Inbaraj, B. and N. Sulochana. 2002. “Basic Dye Adsorption on a Low Cost Carbonaceous Sorbent - Kinetic and Equilibrium Studies.” *Indian Journal of Chemical Technology*.

Ved Vati Singh.2006. “Studies on Natural Adsorbents for the isolation of Industrial Pollutants from Waste water Samples around Delhi.” *Department of Chemistry Thesis, Jamia Millia Islamia University, Delhi*

Wang, Chunxia, Ayfer Yediler, Doris Lienert, Zijian Wang, and Antonius Kettrup. 2002. “Toxicity Evaluation of Reactive Dyestuffs, Auxiliaries and Selected Effluents in Textile Finishing Industry to Luminescent Bacteria *Vibrio Fischeri*.” *Chemosphere*.

Weber, Eric J. and Rebecca L. Adams. 1995. “Chemical- and Sediment-Mediated Reduction of the Azo Dye Disperse Blue 79.” *Environmental Science and Technology*.

Yeh, Ruth Yu Li, Robert Lian-Huey Liu, Hui Mei Chiu, and Yung Tse Hung. 1993. “Comparative Study of Adsorption Capacity of Various Adsorbents for Treating Dye Wastewaters.” *International Journal of Environmental Studies*.

Zollinger, Heinrich. 1989. “Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments.” *Leonardo*.

I.1 Historique de l'adsorption

Depuis la fin du XVIII^{ème} siècle, les solides poreux sont connus pour leurs capacités à retenir des quantités plus ou moins importantes de gaz, liquides et/ou ions. Mr Fontana a constaté que le charbon fraîchement calciné puis refroidi avait la propriété de fixer plusieurs fois son volume de différents gaz et en 1777, Scheele s'apercevait que l'air qui se dégage du même charbon lorsqu'on le chauffe, pouvait être piégé à nouveau en refroidissement. En 1814, Mr Saussure puis en 1843 Mitscherlich introduisent respectivement les notions de surface spécifique exposée et de volume poreux. Le terme "adsorption" est employé la première fois par Kayzer en 1881 pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface. Actuellement, l'adsorption est définie comme l'enrichissement ou l'appauvrissement en un ou plusieurs composés d'une couche interraticale. En raison des similitudes sémantiques entre les termes adsorption et absorption, McBain, en 1909 a proposé d'utiliser le terme sorption pour englober ces deux phénomènes (Worch, 2012). L'adsorption est parmi les méthodes conventionnelles les plus développées dans le domaine de la dépollution des eaux, elle est considérée comme un procédé de traitement bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques.

I.1.1 Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, nous reportons dans ces paragraphes les plus usuels :

- ❖ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / solide), on parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant);
- ❖ L'adsorption par un solide est définie comme étant le phénomène de fixation des molécules d'une phase gazeuse ou liquide, sur la surface de ce solide ;
- ❖ L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, et le processus dans lequel une substance est éliminée par une autre, dans laquelle elle se trouve concentrée à l'interphase (Daoud, 2007)
- ❖ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques. (Chikhi, 2013)

❖ L'adsorption est définie comme un processus résultant à une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases (Khalifaoui, 2012).

En résumant, L'adsorption est un phénomène physico-chimique d'interface entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide (Bougdah, 2007). Le principe de ce procédé repose sur un transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques, appelés adsorbat, et une phase solide, appelé adsorbant. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané, qui se produit dès qu'un gaz ou un liquide est mis en contact avec une surface solide. A la surface de ce dernier des forces non compensées qui dépendent à la fois de la surface de l'adsorbant et les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. L'adsorption est basé sur l'interaction de l'adsorbat avec une surface, ce qui peut faire intervenir divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals, les interactions dipolaires, ou les liaisons chimiques covalentes ou ioniques (Rouquerol et al. 2014). Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption (Sun et Meunier, 2016). L'opération d'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations, mais ses principaux inconvénients résident dans la compétition qui s'exerce entre les molécules de tailles différentes et le prix relativement élevé des matériaux utilisés et de leur régénération (Gherbi, 2008).

I.1.2 Types d'adsorption

La nature des liaisons formées (interactions adsorbat-adsorbant) ainsi que la quantité d'énergie libérée lors du processus d'adsorption, d'un polluant à la surface d'un solide, permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique (Aguedal, 2018).

I.1.2.1 Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique ou adsorption de van der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée. L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 Kcal/mol (Bougdah, 2007). L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation; tel que (Puri, 1980) a montré lors de l'adsorption du phénol (C_6H_5OH) et du paranitrophénol ($C_6H_4OH-NO_2$) sur du charbon actif. Ce phénomène contrôlé

par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant (Yahiaoui, 2012). La physisorption se caractérise par la rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide et une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé ; Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité (Sedira, 2013). Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol (Bouaziz, 2009). Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide favorisé par un abaissement de la température (Kanouri, 2013).

1.1.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte à une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat (Forces de liaison de nature chimique nettement supérieures aux forces de Van der Waals). Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée (Mellah, 2012 et Yahiaoui, 2012). La chimisorption se caractérise par un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ; Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ; Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois plus supérieure à l'adsorption physique et la non-réversibilité. Le tableau I.1 regroupe les différences majeures entre la physi et chimisorption.

Tableau I.1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Bougdah, 2007)

| Propriétés | Adsorption Physique | Adsorption Chimique |
|---------------------------------|---|----------------------------|
| Energie d'adsorption | 5 à 10 Kcal/mole | 20 à 100 Kcal/mole |
| Température de processus | Inférieure à la $T_{\text{ébullition}}$ de l'adsorbat | Elevée |
| Nature de liaison | Physique (Van der Waals) | Chimique |
| La désorption | Plus ou moins parfaite | Difficile |
| Energie d'activation | Non appréciable | Peut être mise en jeu |
| La cinétique | Très rapide | Lente |
| Etat de surface | Formation de multicouches | Plutôt monocouche |

I.1.3 Mécanismes d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.1 représente un adsorbant avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques susceptibles de rentrer en interaction avec le solide (Creanga, 2007). Avant son adsorption, le soluté passe par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

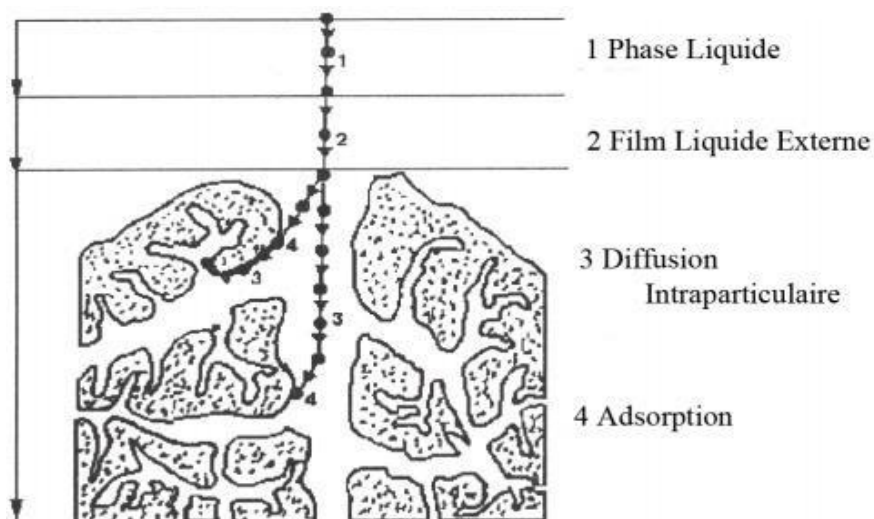


Figure I.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Creanga, 2007).

I.1.4 Facteurs influençant l'adsorption : (Cunningham et Al-Sayyed, 1990)

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant manifeste une tendance d'adsorption à la surface du solide et une compétition en surface entre plusieurs adsorptions concurrentielles s'installe, l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. La quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- **Température** : L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.
- **Natures de l'adsorbant** : L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, alors la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption ne se réalise pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.
- **Natures de l'adsorbat** : une bonne adsorption implique une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances apolaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat selon Traube et Freundlich, affirmant que l'adsorption des substances organiques à partir des solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une sériehomologue.
- **Orientation des molécules** : L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbés sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est de $20,5 \text{ \AA}^2$ par contre sur le charbon actif, la molécule d'acide gras s'oriente à plat sur 114 \AA^2 .
- **Surface spécifique** : La surface spécifique est une donnée essentielle pour caractérisation des solides et des matériaux poreux, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant.

I.1.5 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui décrivent, à une température constante, les relations et les variations existantes à l'équilibre d'adsorption entre la quantité des ions/molécules adsorbés par unité de masse d'adsorbant et la concentration en soluté dans un solvant donné. Sachant que les systèmes adsorbat-adsorbant ne se comportent pas de la même manière et les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement

isotherme. L'allure de ces courbes permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu. Plusieurs isothermes d'adsorption expérimentale peuvent être distinguées en fonction des conditions physico-chimiques des interactions adsorbat-adsorbant.

La littérature recense deux types de classification des isothermes d'adsorption :

- Classification Brunauer, Deming et Teller (BDDT)(Brunauer et al. 1940) : Développée principalement pour les gaz et qui s'est avérée efficace pour les systèmes liquide-solide;
 - Classification de(Giles et al. 1974) pour les solutions à faibles concentrations.

L'isotherme d'adsorption (Figure I-2 (a)), décrite par la loi de Henry, où la quantité adsorbée augmente linéairement avec la pression partielle. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Cela implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules du soluté sont capables de modifier la texture de l'adsorbant en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich (Figure I-2 (b)) concerne des matériaux présentant des surfaces hétérogènes avec des régions de forte et faible affinité d'adsorption. Les molécules s'adsorbent premièrement sur les régions de forte affinité, ce qui explique l'élévation brusque de l'isotherme, et puis occupent les régions de faible affinité d'adsorption due aux forces de répulsion latérales entre les molécules adsorbées(Freundlich, 1906).

L'isotherme de Langmuir (Figure I-2 (c)) est une isotherme caractéristique de type I dans la classification BDDT. L'isotherme représente une élévation rapide qui s'approche asymptotiquement d'une valeur maximale lorsque la pression de vapeur augmente, indiquant l'achèvement de l'adsorption monocouche. En raison des forces négligeables d'attraction des molécules adsorbées, l'adsorption de molécules multicouches n'est pas possible. Ce comportement est rarement observé pour les gaz, par contre, il est bien observé pour les matériaux poreux lorsque leurs pores deviennent saturés (Langmuir, 1917).

L'isotherme de BET ou Type II (Figure I-2 (d)), est plus fréquemment rencontrée pour l'adsorption des gaz. Elle désigne une adsorption physique multicouche réversible et non restrictive sur des solides non poreux ou macroporeux, présentant un point d'inflexion qui est attribué à la formation d'une monocouche. Après l'adsorption monocouche, une augmentation supplémentaire de la pression partielle entraînera une adsorption importante suivie d'une couverture multicouche. Cela est produit quand l'adsorbant présente une attraction plus forte que les attractions intermoléculaires de l'adsorbat.

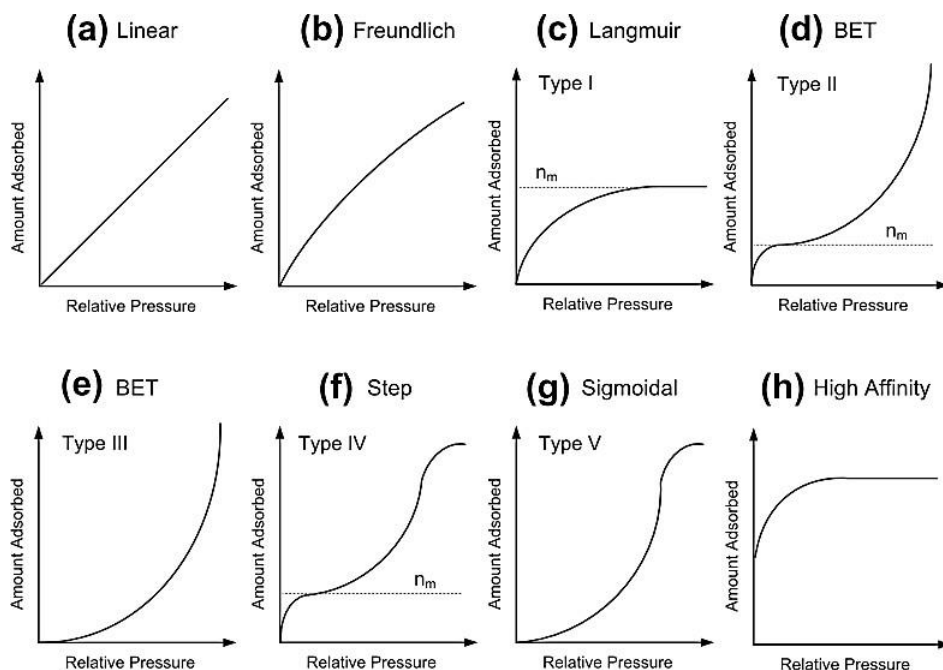


Figure I-2 : Diagrammes schématiques de huit isothermes d'adsorption couramment observées (Naderi, 2014).

L'isotherme de Type III est aussi représentée par BET (Figure I-2 (e)) ; elle est caractérisée par une convexité tournée vers l'axe des abscisses (dans ce cas pression partielle). Cette forme est observée dans des situations telles que l'interaction adsorbat-adsorbant est faible par rapport aux interactions adsorbat-adsorbat, mais suffisante pour accroître la tendance des molécules à s'accumuler à la surface de l'adsorbant. Lorsque la surface est complètement recouverte par l'adsorbat, l'interaction adsorbat-adsorbat conduirait à un processus d'adsorption très rapide, à mesure que la pression partielle augmente.

L'isotherme de Type IV (Figure I-2 (f)) est analogue à l'isotherme de type II elle présente une première inflexion comme si une monocouche tend à se former. Cette isotherme est couramment présentée par de nombreux adsorbants industriels mésoporeux, dont la couverture de surface monocouche des parois des pores est suivie par une condensation capillaire ou un remplissage de pores. L'adsorption cesse, une fois que tous les pores sont complètement remplis.

L'isotherme de Type V (Figure I-2(g)) est communément observée pour les adsorbants qui ont une surface plane et homogène. La partie initiale de cette isotherme est semblable à celle de type III. Dans ce cas, l'adsorbat interagit préférentiellement avec la monocouche qu'avec la surface adsorbante en raison de la faible interaction d'adsorption entre l'adsorbat et la surface

de l'adsorbant. Une isotherme à haute affinité (Figure I-2 (h)) est typique à des interactions d'adsorption très fortes. (Aguedal, 2018)

Modélisation des isothermes

La modélisation des isothermes d'adsorption consiste à décrire dans une plage étendue de concentration et de température, des résultats expérimentaux à l'aide d'équations mathématiques et vise à dégager des paramètres permettant de comparer l'efficacité de différents matériaux. Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption et les principaux modèles sont : décrits dans le Tableau I-2(Foo et Hameed, 2010).

Tableau I-2 : Liste des modèles d'isothermes d'adsorption et leurs expressions linéarisées.

| Isotherme d'adsorption | Equation non linéaire | Equation linéaire | Réf |
|-------------------------------|---|---|--------------------------------|
| Freundlich | $Q_e = K_F (C_e)^{1/n}$ | $\ln Q_e = \ln K_F + n^{-1} \ln C_e$ | (Freundlich 1906) |
| Langmuir | $Q_e = (Q_{max} K_L C_e) / (1 + K_L C_e)$ | $C_e/Q_e = (1/K_L Q_{max}) + (C_e/Q_{max})$ | (Langmuir 1917) |
| Dubinin–Radushkevich | $Q_e = Q_{max} \exp(-D_{DR} \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln(1 + C_e^{-1})$ | $\ln Q_e = \ln Q_{max} - K_{ad} \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln(1 + C_e^{-1})$ | (Dubinin et Radushkevich 1947) |
| BET | $Q_e = \frac{Q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) [1 + (C_{BET}^{-1} - 1) (C_e/C_s)]}$ | $\frac{C_e}{(C_s - C_e)} = \frac{1}{Q_s C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1) C_e}{Q_s C_{BET} C_s}$ | (Ebadi, et al., 2009) |

I.1.6. Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention, la cinétique décrit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase liquide et celui fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi des interactions adsorbant-adsorbant(Fayoud et al. 2015).

Modélisation de la cinétique

La modélisation de la cinétique permet une description des mécanismes de fixation qui contrôlent le processus d'adsorption elle permet aussi de rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre la phase liquide et la phase solide(Osnick, 2009). De nombreux modèles théoriques ont été développés, parmi les plus souvent rencontrés dans la littérature ceux qui sont consignés dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Liste de modèles cinétique d'adsorption et leurs expressions linéarisées.

| Modèle cinétique | Equation non linéaire | Equation linéaire |
|-----------------------------------|---|---|
| Pseudo-premier ordre | $Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_{1p} t)]$ | $\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_{1p} t$ |
| Pseudo-second ordre | $Q_t = k_{2p} Q_e^2 t / (1 + Q_e k_{2p} t)$ | $t/Q_t = 1/ k_{2p} Q_e^2 + t/Q_e$ |
| diffusion Intra-particule | $Q_t = k_p t^{0.5}$ | $Q_t = k_p t^{0.5}$ |
| diffusion Extera-particule | $F(t) = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} = \frac{Q_t}{Q_e} = [1 - \exp(-\frac{\pi^2 D}{r^2} t)]^{\frac{1}{2}}$ | $\ln[1 - F(t)^2] = \frac{\pi^2 D}{r^2} t$ |

I.2 Généralités sur les colorants :

L'utilisation des teintures naturelles est très ancienne. De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour teindre ses vêtements, sa nourriture et la décoration de son habitation. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin, extrait de la cochenille (Arnauld, 1990). Ceci a contribué au développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. Mais ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser la quinine artificielle, afin de soigner la malaria et en utilisant l'allyltoluidine, a réussi à produire l'aniline: un colorant basique. Ce fut la découverte de la première matière colorante synthétique (Universalis, 2003).

I.2.1 Définition

Un colorant est défini comme étant une entité chimique capable de teindre une substance d'une manière durable. Cette molécule colorante possède des groupements, appelés chromophores, qui lui confèrent la couleur et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes chromophores tels que : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques. Plus le groupement chromophore cède facilement ses électrons, plus la couleur est plus intense. Les groupements auxochromes tels que : HO⁻, NH₂ et les halogènes augmentent l'intensité de l'absorption de la couleur, en participant à l'extension de la conjugaison électronique par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils n'absorbent dans le domaine de longueur d'onde du substrat (valette et al. 1993). Un colorant textile doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultante d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou

Chapitre I : Synthèse bibliographique

ADSORPTION & COLORANTS

basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (Pagga et Brown, 1986)

I.2.2 Classification des colorants :

D'une manière générale, les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats en outre : les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette de la molécule nécessaire à la coloration. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables, ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les auxochromes définissent la classe tinctoriale, Les différentes classes tinctoriales sont : (Merouani, 2011)

I.2.2.1 Les colorants à mordants:

Les colorants solubles qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Cependant, le chrome est le métal le plus utilisé, on les note « colorants chromatables ». La figure I.3 représente un colorant à mordant l'alizarine et le complexe insoluble formé avec les fibres du tissu.

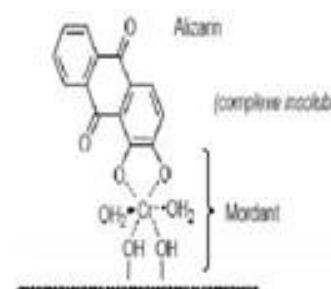


Figure I.3 Complexe-Alizarine

I.2.2.2 Les colorants directs (ou substantifs)

Les colorants solubles dans l'eau présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Ces colorants contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives

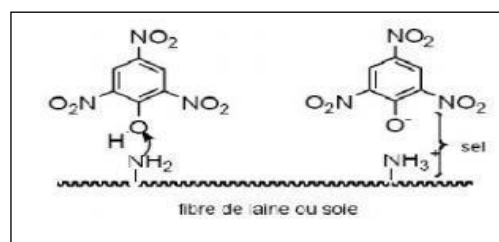


Figure I.4 Fixation du rouge Congo-fibre

électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Leur affinité est due aussi à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Le rouge Congo par exemple (Figure I.4) est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ces colorants permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile.

1.2.2.3 Les colorants dispersés

Les colorants dispersés se caractérisent par l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible. D'un point de vue chimique, plus de 50 % des colorants dispersés sont des composés azoïques simples, environ 25 % sont des anthraquinoniques, le reste consiste en des colorants méthine, nitro et naphthoquinone. Les colorants dispersés comportent des atomes d'hydrogène dans leur molécule, qui ont la faculté de former des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène et d'azote sur la fibre. Les interactions entre les molécules du colorant et la fibre résultent de la structure asymétrique des molécules de colorant, qui rendent possibles les interactions électrostatiques entre les dipôles des colorants et les liaisons polaires de la fibre. Les forces de Van der Waals entrent en jeu quand les molécules de la fibre et du colorant sont alignées et proches l'une de l'autre. Ces forces sont très importantes pour les fibres de polyester car elles peuvent s'établir entre les groupes aromatiques de la fibre et ceux du colorant. Beaucoup de fibres synthétiques ne peuvent pas être colorées avec des colorants directs, puisqu'à cause du caractère non polaire de la fibre ils ne peuvent pas être absorbés. Le truc des colorants de dispersion est de les répartir finement dans l'eau et au moyen de sources les laisser se répandre sur les fibres. Les colorants de dispersion sont hydrophobes, imperméables et donc ainsi très résistants à l'eau.

1.2.2.4 Les colorants azoïques insolubles ou développés

Les colorants générés à partir d'une réaction de diazotations-copulations, permettent d'obtenir, sur les fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, la réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. En effet, cette gamme de colorants est insoluble dans l'eau. Elle est très utilisée dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, elle ne présente aucune affinité pour les fibres textiles. Pour ce, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres tel que l'exemple illustré dans la figure I.5

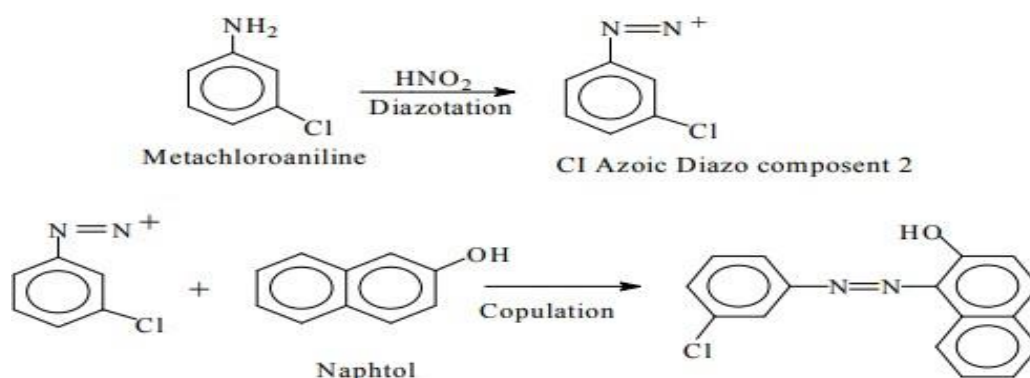


Figure I.5 Synthèse d'un colorant azoïque

1.2.2.5 Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont utilisés en teinturerie sur fibres cellulosiques et sur fibres animales, dans quelques rares cas, ils peuvent également être appliqués sur des fils synthétiques. Ce sont des colorants insolubles rendus solubles avec des agents réducteurs en milieu fortement alcalin. Sous la forme soluble ils ont la capacité de teindre. Après la teinture, il faut oxyder les colorants pour régénérer la forme insoluble du colorant au sein de la fibre. On obtient ainsi des teintures très solides (grand teint).

1.2.2.6 Les colorants réactifs

C'est des colorants qui contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

1.2.2.7 Les colorants acides ou anioniques

Des colorants solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements « amino » des fibres textiles.

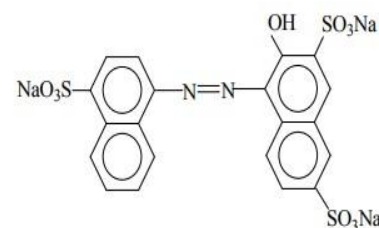


Figure I.6 Colorant acide

1.2.2.8 Les colorants basiques ou cationiques

Ils sont essentiellement constitués de sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne

peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. En phase de disparaître de la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

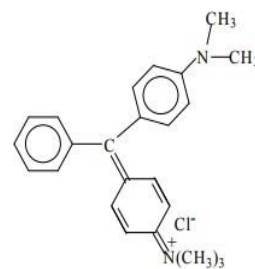


Figure I.7 Colorant basique

I.2.3 Classification chimique des colorants

D'une manière plus générale, les colorants peuvent être classés selon leurs groupements chromophores. Alors un bon nombre de familles chimiques principalement :

I.2.3.1 Les colorants nitrés et nitrosés

Des colorants formant une classe de substances très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait que leur prix est très modéré. Ceci est lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe « intro » (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

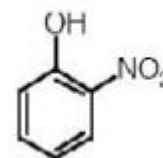


Figure I.8
p- Nitrotoluène

I.2.3.2 Les colorants azoïques

Colorants caractérisés par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (Chikhi, 2013 et Khalfaoui, 2012). Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 à 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents.



Figure I.9. Colorant azoïque

I.2.3.3 Les colorants indigoïdes

Colorants tirant leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les substances indigoïdes sont utilisées comme colorants dans le domaine du textile, comme additifs dans le domaine pharmaceutique, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales.

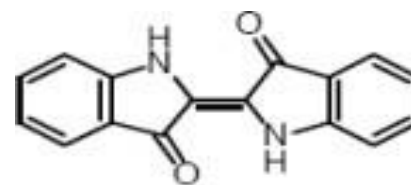


Figure I.10. Colorant indigo

I.2.3.4 Les colorants xanthènes

Colorants constituant les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines et malgré tout, bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression.

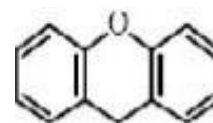


Figure I.11. Colorant xanthène

I.2.3.5 Les colorants triphénylméthanés

Colorants qui dérivent du triphénylméthane, un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On trouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les trouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille.

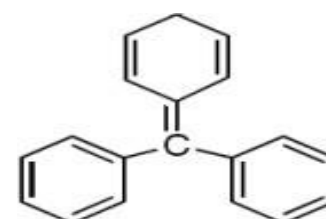


Figure I.12 Triphénylméthane

I.2.3.6 Les colorants phtalocyanines

Colorants ayant une structure complexe et possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, ...).

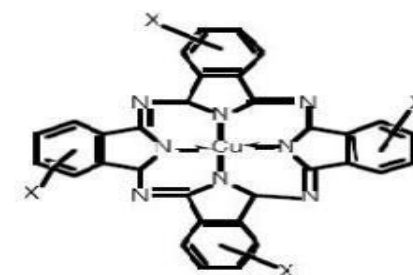


Figure I.13. Colorant phtalocyanine

I.2.3.7 Les colorants anthraquinoniques

Colorants qui sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes « Hydroxyle » ou « amino ». Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

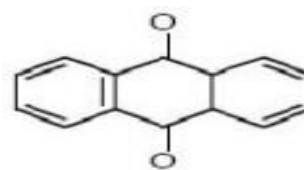


Figure I.14. Colorant anthraquinonique

I.2.4 Toxicité des colorants

Les effluents des industries textiles dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, leurs confère un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant des perturbations dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (diminution du pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (décimation d'une certaine catégorie de poissons, de microorganismes...). Dans ces conditions, la dose létale (DL_{50}) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Une (DL_{50}) signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation. Les dangers liés aux rejets textiles sont pour une part à court terme (dangers évidents) et d'autre part, à long terme. (Merouani, 2011)

Pour la première partie, on distingue :

- **L'eutrophisation** : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de ces derniers et conduit à l'appauvrissement en oxygène, par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.
- **La sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. On estime que la

dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **La couleur, la turbidité, l'odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. 2008 ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5.10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

Les dangers à long terme sont les plus menaçant car moins apparents, on distingue :

- **La persistance** : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles (Kanouri et labide , 2013). Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Notons aussi que par exemple, les composés insaturés sont moins persistants que les saturés, les alcanes sont moins persistants que les aromatiques...
- **La bioaccumulation** : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- **Le cancer** : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (Mellah, 2012). Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous- produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques (Creanga, 2007), leuco- dérivé pour les triphénylméthanes .
- **Les sous-produits de chloration** : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagissant avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) (Cunningham et Al-Sayyed, 1990) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Ils sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (Bacha et Aichiou, 2017)

I.2.5 Traitement d'effluent des colorants

Une technique de traitement d'effluent adaptée aux colorants doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérigènes. Les procédés classiques du traitement ne répondent pas à cette attente car ils sont pour la plupart non destructifs. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après (Zhang et al. 2007) se divisent en trois types:

I.2.5.1 Méthodes de traitement physique:

- **Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)** : processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation, filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (Barclay et Buckley, 2002). Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.
- **Adsorption** : l'adsorption est un transfert de pollution de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs (Raghavacharya, 1997) pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH (Hao et al. 2000) pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures

onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans de remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

- **Osmose inverse, filtration** : La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

1.2.5.2 Méthodes de traitement chimique

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations. Les méthodes chimiques les plus utilisées sont :

- Oxydation (oxygène, ozone, NaOCl, H₂O₂),
- Réduction(Na₂S₂O₄),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

1.2.5.3 Méthodes de traitement biologique

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène. Ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques mais elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants (Ghezzar et al. 2007) ;(Abdelmalek et al. 2006)et (Sano et al. 2008) .Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants(Sani et Banerjee, 1999).

I.3 Généralité sur les boues résiduaires

I.3.1 Définition

Les boues des stations d'épuration sont définies par le Comité Européen de Normalisation (CEN) comme « un mélange d'eau et de matières solides, séparé par des procédés naturels ou artificiels des divers types d'eau qui le contiennent » Elles sont issues du traitement des eaux usées domestiques et/ou industrielles (Belghaouti, 2013). L'épuration de ces eaux usées s'effectue en différentes étapes selon des techniques basées sur des lois physiques, chimiques et biologique. Il en résulte une eau épurée que l'on rejette dans le milieu naturel et un résidu principal : les boues. Ce résidu est constitué de matières minérales inertes, d'azote, de phosphore et de matières organiques. (Jardé, 2002)

Les boues urbaines ou industrielles sont des matériaux relativement complexes d'origines variées constitués de matière minérale, de matière organique ainsi que de microorganismes (Bianchini et al. 2015; Ozdemir et al. 2013; Valdecantose et al. 2011; Albrecht et al. 2010; Romdhana et al. 2009; Robin et al. 2008 et Corn et al. 2001). Leur composition, comme c'est le cas d'ailleurs des eaux épurées, peut varier en fonction de différents paramètres notamment : la provenance des eaux usées à traiter (domestiques / industrielles) entrant dans le système de collecte, les habitudes de vie et l'état sanitaire de la population raccordée au réseau d'assainissement, la taille de l'agglomération, le procédé de traitement employé, le type de réseau (unitaire / séparatif), ainsi que le climat. (Benoudjit, 2016)

I.3.2 Processus d'épuration

Le processus d'épuration des eaux usées comprend trois grandes étapes ; le prétraitement, les traitements primaires et secondaires parfois suivis par un quatrième niveau de traitement, appelé traitement tertiaire.

I.3.2.1 Le prétraitement

Après collecte et acheminement vers les stations d'épuration, le processus d'épuration des eaux usées peut débuter. A ce stade, les boues contiennent de nombreuses matières très hétérogènes. La première étape de traitement consiste en un prétraitement visant à éliminer les déchets volumineux susceptibles d'endommager les équipements, par simples procédés de séparation physique. Ainsi, on y retrouve une étape de dégrillage, retenant ainsi les matières

les plus volumineuses. L'étape de dessablage vient ensuite débarrasser les eaux usées des sables et graviers.

Une étape de dégraissage (ou encore appelée déshuilage) vient parachever ces prétraitements. Elle consiste à racler les particules grasses se trouvant en surfaces des eaux naturellement ou par flottation via une injection d'air au fond de l'ouvrage. (Belghaoui, 2013)

I.3.2.2 Traitement primaire

Après le prétraitement, l'eau contient toujours une charge polluante dissoute et des matières en suspension, les traitements primaires consistent à éliminer partiellement cette charge de l'eau par voie physique ou physico-chimique avec une simple décantation des matières organique et minérale en suspension ; pour ce fait l'eau passe par des bassins décanteurs à faible vitesse (Figure I.14), la charge sédimentaire est ensuite refoulée via des pompes.

Des agents coagulant (sel de fer ou aluminium) sont préalablement introduits dans l'eau provoquant ainsi l'agglomération des particules en suspension et faciliter leur décantation. 90% des matières en suspension peuvent alors être éliminées (ADEME, 2000).

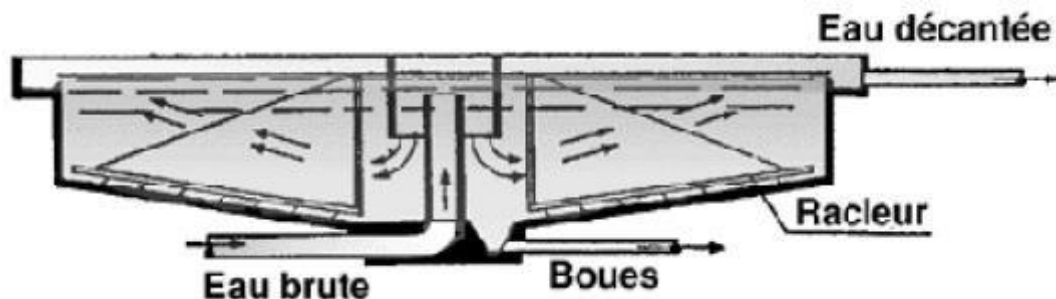


Figure I.15. Principe d'un bassin de décantation (Jardé, 2002)

I.3.2.3 Traitement secondaire:

La décantation du traitement primaire ne fait éliminer qu'une partie de la matière en suspension à grandes tailles (> 50 microns), par contre, la séparation des matières finement dispersées et des colloïdes, qui sont à l'origine de la coloration des eaux, ne peut se faire directement par décantation. Les espèces colloïdales que l'on rencontre dans une eau brute ou une eau résiduaire comprennent de l'argile, de la silice, du fer, métaux lourds et des solides organiques tels que des débris d'organismes morts. Elles ont une taille inférieure à 1 micron.

D'après la loi de Stokes, en régime laminaire leur vitesse de décantation est très faible. (Emilie J, 2002). La décantation naturelle de ses particules est assez difficile, voire impossible ; le traitement secondaire consiste à les éliminer par des procédés physico-chimiques et biologiques.

Les traitements physico-chimiques

Le principe de traitement physicochimique consiste à une agglomération des particules par coagulation-floculation par des agents flocculant (chlorure de fer ou poly-alumino-chlorure PAC). Ces amas de particules ainsi formés seront séparés de l'eau par décantation dans des clarificateurs (élimination des particules formées décantables de taille généralement supérieure à 50 μm). Ce traitement peut être effectué préalablement aux traitements biologiques et s'intègre dans ce cas dans les étapes du traitement primaire. (Jardé, 2002)

Les traitements biologiques

Le principe général du traitement biologique, est d'éliminer la matière organique biodégradable des eaux usées, consiste à cultiver des microorganismes principalement aérobies. Ces derniers, naturellement présents dans l'eau, sont concentrés dans des bassins et mis en contact, en présence d'oxygène, avec les eaux usées contenant la pollution organique. Celle-ci est consommée au sein d'une chaîne alimentaire épuratrice et est oxydée, dégageant de l'énergie ainsi que des sous-produits et conduisant à la multiplication des microorganismes. Il en résulte une eau épurée rejetée dans le milieu naturel ou réutilisée ainsi que des boues (biomasse) facilement décantables riches en microorganismes.

Les techniques de traitements biologiques les plus répandues et les plus largement utilisées :

- Le lagunage dans lequel les eaux sont dirigées dans des bassins étanches en plein air. L'oxygène nécessaire au développement des microorganismes est fourni par les algues photosynthétiques;
- Les boues activées qui sont employées dans des stations de taille moyenne à grande.

I.3.2.3. Traitement tertiaire (Belghaouti, 2013)

A l'issue du traitement secondaire, l'eau traitée est parfois directement rejetée en milieu naturel. Autrement, elle subit un troisième niveau de traitement, visant soit la réutilisation agricole ou industrielle. Ainsi en fonction des processus de traitement d'épuration des eaux usées, trois grandes catégories de boues peuvent être distinguées :

Chapitre I : Synthèse bibliographique

GENERALITES SUR LES BOUES RESIDUAIRES

- Les boues de traitement primaire : Elles sont produites par simple décantation des matières en suspension (MES) contenues dans les eaux usées.
- Les boues de traitement physico-chimique : boues secondaires, sont issues de l'agglomération des matières organiques particulaires ou colloïdales contenues dans les eaux par l'addition d'un réactif coagulant dont les plus courants sont les acides, les bases et les sulfates d'aluminium ou de fer, les chlorures ferreux ou ferriques, etc. Les boues sont ensuite séparées par décantation.
- Les boues de traitement biologique : sont essentiellement formées par les résidus de bactéries « cultivées » dans les ouvrages d'épuration. Ces bactéries se nourrissent des matières organiques contenues dans les eaux usées et les digèrent.

En raison de leur instabilité biologique, les boues doivent faire l'objet de traitements supplémentaires indispensables pour réduire leur teneur en eau, pour stabiliser la matière organique. Une réduction des teneurs en eau des boues est nécessaire pour diminuer la quantité stockée et pour améliorer leurs caractéristiques physiques par épaissement. Cet épaissement peut se faire par voie gravitaire, par voie mécanique (égouttage, flottation, table d'égouttage, centrifugation), par déshydratation (centrifugation, filtre à bande ou sur filtres-presses) ou encore par séchage (évaporation par voie naturelle ou thermique) (ADEME, 2000).

I.3.3 Composition et traitement des boues résiduares

I.3.3.1 Composition des boues résiduares

La composition exacte des boues varie en fonction de l'origine des eaux usées, de la période de l'année et du type de traitement et de conditionnement pratiqué dans la station d'épuration (Werther et Ogada, 1999 ; Jarde et al. 2003). Les boues résiduares se composent principalement d'une matière organique, élément fertilisant tel que l'azote et le phosphore, quelques élément traces métallique et agents pathogènes.

I.3.3.2 Techniques de traitements des boues

Quel que soit le mode d'épuration des eaux, les boues sont initialement constituées d'eau, de matière organique fraîche très fermentescible, et des matières minérales dissoutes ou insolubles (Ati.S, 2010). Ces caractéristiques sont gênantes et posent beaucoup de problèmes techniques pour leur évacuation « quelle que soit la destination », parmi lesquels leur transport et leur stockage qui conduisent souvent à des problèmes de manipulation et des nuisances olfactives. Ceci impose le choix d'une filière de traitement dès l'installation de la STEP. Généralement, selon le but de leur utilisation, des traitements complémentaires sont appliqués pour : (Abdelli et Azzouz, 2016)

La réduction de la teneur en eau

Les boues sont composées de plus 97 % d'eau dont on l'élimine par différents procédés notamment par (Brame et Lefevre, 1977)

- Épaississement : employé pour concentrer les boues et augmenter leur siccité sans pour autant modifier leur caractère liquide. Ce qui permet de réduire le volume à traiter. L'épaississement peut être statique par voie gravitaire (décantation) ou dynamique par des moyens mécaniques (égouttage, flottation ou centrifugation) (Amir, 2005).
- Déshydratation : pour faciliter par la suite leur transport et leur stockage. Elle correspond à une forte augmentation de la siccité (30 à 40 % de matière sèche), et modifier l'état physique des boues, en passant de l'état liquide à l'état pâteux ou solide. Généralement, une boue est jugée apte à être déshydratée lorsque sa concentration est au minimum de 15g/l (Noble, 1997 ; Satin et Selmi, 2001).
- Séchage : permet une élimination quasi-totale de l'eau, les boues obtenues sont pulvérulentes ou en granulés, mais en raison du coût énergétique, ce procédé reste peu utilisé. Deux grands procédés de séchages sont couramment utilisés, un séchage direct ou la boue est séchée par contact avec un gaz chaud et un séchage indirect ou la boue est séchée par contact avec une paroi chauffée par un fluide. (Belghaouti, 2013)

Stabilisation de la matière organique

La stabilisation de la matière organique est nécessaire pour diminuer sa fermentescibilité et éviter ainsi les nuisances olfactives. La stabilisation peut être biologique par voie aérobie

Chapitre I : Synthèse bibliographique

GENERALITES SUR LES BOUES RESIDUAIRES

(compostage) ou anaérobie (méthanisation) ou chimique (chaulage ou autres traitements) (Office International de l'Eau, 2001). La stabilisation biologique présente l'avantage de limiter l'évolution ultérieure de la composition des boues (Amir, 2005)

La stabilisation chimique :

Le chaulage bloque simplement l'activité biologique, donc l'évolution de la boue, par adjonction d'une quantité importante de chaux (10 à 50 % de la matière sèche, en général 30 %), élevant le pH au-delà de 12. La chaux utilisée peut se présenter sous deux formes différentes : Chaux vive (CaO) ou Chaux éteinte (Ca(OH)₂). Ce traitement apporte un appoint en calcium qui peut être bénéfique lors de la valorisation de la boue. Le chaulage suppose généralement une déshydratation préalable des boues (Koller, 2004 ; Gamarasni, 1984).

La stabilisation aux nitrites étant réalisée sur une boue épaissie, les nuisances olfactives sont éliminées dès le début de la filière. La boue peut ensuite être stockée plusieurs mois, sans dégager d'odeurs. Cette technique permet de stabiliser la boue, et de l'hygiéniser de façon plus ou moins importante. (Belghaouti, 2013)

La stabilisation biologique

Elle sert à réduire la teneur des boues en matières fermentescibles. La stabilisation biologique se fait soit par voie aérobie dans des bassins d'aération, jusqu'à l'obtention des boues à une teneur non négligeable en oxygène et biologiquement stable. Le taux de réduction de la matière organique varie entre 20 et 35% (Pérez, 2001) et/ou voie anaérobie dans des digesteurs avec production d'un biogaz riche en méthane, on obtient des boues « Digérées ». Le taux de réduction de la matière organique est de 30 à 50%. (Belghaouti, 2013)

I.3.4 Le compostage

Le compostage est un processus de décomposition et de transformation « contrôlées » de déchets organiques sous l'action de populations microbiennes diversifiées évoluant en milieu aérobie (Sharma et al. 1997). Il se réalise de préférence sur des boues déjà déshydratées de façon à économiser l'approvisionnement en support de compostage, les boues n'étant pas auto-compostables, des communautés différentes de micro-organismes se succèdent lors du compostage, elles sont constituées majoritairement de Bactéries d'Actinomycètes, de Champignons (ou Mycètes), de Protozoaires ou d'Algues (Tuomela et al. 2000) ; (Hassen et al. 2001).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Elles sont déjà présentes dans tous les substrats destinés à être compostés : le processus de compostage démarre donc généralement tout seul. Il reproduit en accéléré les étapes de transformation des résidus végétaux en humus dans un sol : composter correspond donc essentiellement à la production des substances humiques stables dans le produit final et à un recyclage d'une matière organique dont le trajet naturel a été modifié (Mustin, 1987 ;Inbar et al. 1990;Ciavatta et al.1993 ;Chefetz et al. 1998 ; Ouatmane, 2000).

I.3.4.1 Paramètres du compostage

Les conditions de bon développement des activités microbiologiques doivent être optimisées et leur suivi est indispensable pour évaluer la bonne conduite du compostage et l'obtention d'un produit final de bonne qualité. Ces paramètres majeurs interviennent en même temps au cours du compostage et non pas séparément(Iglesias et al. 1991 ; Bernal et al. 1996). La composition chimique du substrat à composter doit avoir un équilibre trophique estimé généralement par le rapport carbone sur azote C/N en début de compostage qui se situe dans l'intervalle 20 à 30, l'optimum étant l'ordre de 30 (Huang et al. 2004). Un rapport élevé lié à une teneur faible en azote (source nutritionnelle) conduit à un ralentissement de l'activité ou de la croissance des populations microbiennes. A l'inverse, un rapport C/N très bas lié à un excès d'azote conduit à une production d'azote ammoniacal caractérisé par une odeur nauséabonde. Le pH est un paramètre qui intervient essentiellement par son rôle sélectif sur la microflore responsable de la décomposition des déchets initiaux. Le pH optimal est de 5,5-8,0 (Zorpas et al. 2003 ; Sundberg et al. 2004)Au cours du compostage, le pH peut subir des modifications, soit une acidification par formation de certains acides organiques liés à la dégradation des sucres simples et la production de CO₂ en début de compostage, soit une alcalinisation par production du gaz ammoniac (Bernal et al. 1996). Une déviation du pH vers des valeurs acides (cas d'anaérobiose) peut être corrigée par aération. L'ajout de chaux ou de magnésie peut contrôler l'acidité, alors que l'ajout de soufre peut corriger l'alcalinité (Roig et al. 2004).La présence d'oxygène à un seuil minimal de l'ordre de 5 % d'oxygène est indispensable au bon déroulement du compostage (Tomati et al. 1995). Il est en effet consommé d'une part par les micro-organismes au cours de leur respiration et d'autre part par les réactions d'oxydation(Tremier et al. 2005). Le taux d'oxygène est directement lié au pourcentage d'espaces lacunaires (porosité ou vides) dans les matières à composter, à la granulométrie des particules présentes et à l'humidité du compost (Van Ginkel et al. 2002). Si la granulométrie est trop fine, elle provoque un « étouffement », si elle est trop grossière

Chapitre I : Synthèse bibliographique

GENERALITES SUR LES BOUES RESIDUAIRES

elle provoque un dessèchement dû à des circulations d'air importantes. Par ailleurs, la texture des matières premières et leur porosité conditionnent la capacité d'un mélange à se composte. Une bonne porosité garantit un processus aérobie, alors qu'une surface de contact maximale (particules fines) permet une attaque microbienne plus complète (Kulcu et Yaldiz, 2004).

La teneur en eau et la nature de sa liaison avec les constituants du compost conditionnent la capacité de démarrage du processus de compostage et la création d'un biotope favorable au déroulement des processus biologiques (Van Ginkel et al. 2002). Une teneur en eau trop faible limite le développement microbien, et dans le cas d'une humidité trop élevée, l'eau sature les espaces lacunaires et étouffe les micro-organismes dans le tas du mélange à composte (Kulcu et Yaldiz, 2004). En règle générale, l'humidité des déchets à composte doit être ajustée à une valeur comprise entre 50 et 70 % selon la nature des déchets.

Un compostage bien mené avec une température élevée située entre 40 et 70° C sur tout le produit pendant un temps suffisant est létal pour la totalité des graines adventices et réduit-la quasi-totalité des pathogènes (Klamer et Bååth, 1998 ; Hassen et al. 2001). Cette «Hygiénisation» du compost est le résultat du contrôle des différentes conditions : retournement, aérobose, durée suffisante et humidité (Liang et al. 2003).

L'Agence de Protection de l'Environnement recommande dans le cas d'un compost conduit en andain et réalisé avec une aération par retournement une température de 55°C pendant au minimum 15 jours : (Bryant, 1993).

Actuellement, il n'existe encore aucun test officiel ou standard pour évaluer chacun des deux critères. Iannotti et al. 1993 ont distingué entre la stabilité du compost estimée en terme d'activité microbienne (taux de respiration ou libération d'énergie) et la maturité du compost qui est déterminée par l'odeur, la germination des plantes tests ou la composition chimique. Herrmann et Shann, 1993 suggèrent qu'un compost stable ne signifie pas nécessairement qu'il soit mature puisqu'il peut encore avoir un effet inhibiteur ou phytotoxique sur la croissance de la plante.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelli, N., et Azzouz, Z. (2016). Effet des boues activées sur quelques paramètres morpho-physiologiques de jeunes plants de vicia faba var minor. *Mémoire de Master. Université A. MIRA, Bejaia.*
- Abdelmalek, F., Ghezzar, M. R., Belhadj, M., Addou, A., & Brisset, J. L. (2006). Bleaching and degradation of textile dyes by nonthermal plasma process at atmospheric pressure. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/ie050058s>
- ADEME. (2000). Les boues d'épuration municipales et leur utilisation en agriculture. *Dossier Documentaire.*
- Aguedal, H. (2018). Etudes des propriétés sorptives d'un matériau naturel. Evaluation de son comportement comme barrière réactive dans un sol. *Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem.*
- Albrecht, R., Petit, J. Le, Calvert, V., Terrom, G., & Périssol, C. (2010). Changes in the level of alkaline and acid phosphatase activities during green wastes and sewage sludge co-composting. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.017>
- Amir, S., Hafidi, M. F., & Merlina, M. G. (2005). Contribution a La Valorisation De Boues De Stations D'Épuration Par Compostage : Devenir Des Micropolluants Metalliques Et Organiques Et Bilan Humique Du Compost. *Institut National Polytechnique de Toulouse.*
- Arnauld, P. (1990). Cours de chimie organique. *Dunod. 15e édition.*
- Ati, S. (2010). Etude de l'effet des boues résiduaires sur sol cultivé : Dynamique du phosphore et son utilisation en zone semi-aride. *Gestion des ressources naturelles et environnement ; Thèse de magister. Université de Batna.*

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Bacha, Aichiou, L. (2017). Etude cinétique et thermodynamique de procédé d'adsorption du NET sur l'argile et modélisation pour une surface de réponse. *Mémoire fin d'étude Master, Université A. MIRA de Bejaïa.*
- Barclay, S., Buckley, C. (2002). Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. *University of Natal Durban, South Africa, for the South African. Water Research Commission, Volume 1.*
- Belghaouti, T. (2013). Caractérisation physico-chimique et valorisation d'une boue de station d'épuration. *Mémoire de Magister. Université d'ORAN Mohamed Boudiaf.*
- Benoudjit, F. (2016). Caractérisation et Valorisation des Boues Issues d'un Office d'Assainissement. *Thèse de Doctorat. Cas ONA Boumerdès (STEP Boumerdès).*
- Bernal, M. P., Navarro, A. F., Roig, A., Cegarra, J., & García, D. (1996). Carbon and nitrogen transformation during composting of sweet sorghum bagasse. *Biology and Fertility of Soils.* <https://doi.org/10.1007/BF00384446>
- Bianchini, A., Bonfiglioli, L., Pellegrini, M., & Saccani, C. (2015). Sewage sludge drying process integration with a waste-to-energy power plant. *Waste Management.* <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.020>
- Bouaziz A. (2009). Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotusmutilus*, *Ecole Nationale Polytechnique.*
- Bougdah, N. (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. *Mémoire de magister, Université de Skikda.*
- Brame, V., & Lefevre, G. (1977). Aspects qualitatifs de l'utilisation agronomique des boues résiduelles des stations d'épuration. *SCI. SOL.*

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E., & Teller, E. (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*.
<https://doi.org/10.1021/ja01864a025>
- Bryant, C. (1993). Sludge standards set numerical limits. *Pollution Engineering*.
- Chefetz, B., Chen, Y., & Hadar, Y. (1998). Purification and characterization of laccase from *Chaetomium thermophilum* and its role in humification. *Applied and Environmental Microbiology*.
- Chikhi K. (2013). Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, *Master Académique, Université Kasdi Merbah. Ouargla*.
- Ciavatta, C., Govi, M., Pasotti, L., & Sequi, P. (1993). Changes in organic matter during stabilization of compost from municipal solid wastes. *Bioresource Technology*.
[https://doi.org/10.1016/0960-8524\(93\)90173-9](https://doi.org/10.1016/0960-8524(93)90173-9)
- Corn, S., Corn, S., Whitehead, P., Neal, C., Neal, M., Ambrosi, J. P., ... Vachier, P. (2001). The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in ferralsols (São Paulo, Brazil). *Science of the Total Environment*. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00814-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00814-7)
- Creanga, C. M. (2007). procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). *These de Doctorat*.
- Cunningham, J., & Al-Sayyed, G. (1990). Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitised photodegradation. Part 1. - Substituted benzoic acids: Discrepancies with dark-adsorption parameters. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*.
<https://doi.org/10.1039/FT9908603935>

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Daoud T. (2007). Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », *Ecole nationale polytechnique ENP. Alger.*
- Ebadi, A., Soltan Mohammadzadeh, J. S., & Khudiev, A. (2009). What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption.*
<https://doi.org/10.1007/s10450-009-9151-3>
- Fayoud, N., Alami Younssi, S., Tahiri, S., & Albizane, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. *Journal of Materials and Environmental Science.*
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal.* <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Freundlich, H. M. F. (1906). Adsorption in solution. *Z. Phys. Chem.*
- Gamarasni, M.A. (1984). Utilisation agricole des boues d'origines urbaines. *Source. Paris (F.R). A F E E, 128p.*
- Gherbi, N. (2008). Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. *Thèse de doctorat en sciences en génie des procédés, Université de Mentouri. Constantine.*
- Ghezzar, M. R., Abdelmalek, F., Belhadj, M., Benderdouche, N., & Addou, A. (2007). Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental.*
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.11.008>
- Giles, C. H., Smith, D., & Huitson, A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid And Interface Science.*
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Hao, O. J., Kim, H., & Chiang, P. C. (2000). Decolorization of wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* .
- Hassen, A., Belguith, K., Jedidi, N., Cherif, A., Cherif, M., & Boudabous, A. (2001). Microbial characterization during composting of municipal solid waste. *Bioresource Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00065-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00065-7)
- Herrmann, R. F., & Shann, J. R. (1993). Enzyme activities as indicators of municipal solid waste compost maturity. *Compost Science and Utilization*. <https://doi.org/10.1080/1065657X.1993.10757904>
- Huang, G.F., Wong, J.W., Wu, Q.T., Nagar, B.B., (2004). Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. *Waste Management*. 24, 8, 805-813.
- Iannotti, D. A., Pang, T., Toth, B. L., Elwell, D. L., & Keener, H. M. (1993). A quantitative respirometric method for monitoring compost stability. *Compost Science and Utilization*. <https://doi.org/10.1080/1065657X.1993.10757890>
- Iglesias Jiménez, E., & Pérez García, V. (1991). Composting of domestic refuse and sewage sludge. I. Evolution of temperature, pH, C/N ratio and cation-exchange capacity. *Resources, Conservation and Recycling*. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(91\)90005-9](https://doi.org/10.1016/0921-3449(91)90005-9)
- Inbar, Y., Chen, Y., & Hadar, Y. (1990). Humic substances formed during the composting of organic matter. *Soil Science Society of America Journal*. <https://doi.org/10.2136/sssaj1990.03615995005400050019x>
- Jardé, E. (2002). Composition organique de boues résiduares de stations d'épuration lorraines : Caractérisation moléculaire et effets de la biodégradation. In *Géochimie*. <https://doi.org/<tel-00007882>>

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Jarde, E., Mansuy, L., & Faure, P. (2003). Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography-mass spectrometer (THM-GC/MS). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00053-6](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00053-6)
- Kanouri R. Labide A. (2012/2013). Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, *Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah. Ouargla.*
- Khalfaoui, A. (2012). Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane. *Thèse de Doctorat, Université Mentouri. Constantine*
- Klamer, M., & Bååth, E. (1998). Microbial community dynamics during composting of straw material studied using phospholipid fatty acid analysis. *FEMS Microbiology Ecology*. [https://doi.org/10.1016/S0168-6496\(98\)00051-8](https://doi.org/10.1016/S0168-6496(98)00051-8)
- Koller, E. (2004). Traitement des pollutions industrielles eau, air, sols, boues. *Ed. Dunod. 424p.*
- Kulcu, R., & Yaldiz, O. (2004). Determination of aeration rate and kinetics of composting some agricultural wastes. *Bioresource Technology*.
- Langmuir, I. (1917). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids. *Journal of the American Chemical Society*.
- Liang, C., Das, K. C., & McClendon, R. W. (2003). The influence of temperature and moisture contents regimes on the aerobic microbial activity of a biosolids composting blend. *Bioresource Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00153-0](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00153-0)
- Mellah A.K. (2012). Adsorption de produits pharmaceutiques sur le charbon actif en poudre en vue de leur élimination. *Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique,*

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Alger.

Merouani D.Redha (2011) . Traitement De Colorants Azoïque Et Anthraquinonique Par Procèdes D'oxydation Avancée (POA). *Thèse de Doctorat, Université de Mostaganem.*

Mustin, M. (1987). Le Compost, gestion de la matière organique. *Ed. François Dubusc, Paris, 954 p.*

Naderi, M. (2014). Surface Area : Brunauer-Emmett-Teller (BET). *Progress in Filtration and Seperation 585–608.*

Noble, C. 1997. Traiter et valoriser les boues. *Omnium de traitement et de valorisation.*

Office International de l'Eau. (2001). Développer les compétences pour mieux gérer l'eau la stabilisation des boues de station d'épuration. *Techniques de mesure du procédé.*

Osnick, J. (2009). Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. *Thèse de Doctorat en Sciences de l'Environnement Industriels et Urbains, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.*

Ouatmane, A. (2000). Etude du compostage de quelques déchets organiques : I- Approche physico-chimique, calorimétriques et spectroscopique de l'étude de l'état de maturation des composts. II- Analyse qualitative et quantitative de la fraction humique, *Thèse de Doctorat d'Etat es-science, Faculté de Sciences Semlalia, Marrakech, Maroc, 170 p.*

Ozdemir, S., Aslan, T., Celebi, A., Dede, G., & Dede, O. H. (2013). Effect of solarization on the removal of indicator microorganisms from municipal sewage sludge. *Environmental Technology (United Kingdom).*
<https://doi.org/10.1080/09593330.2012.758660>

Pagga, U., & Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere.* [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(86\)90542-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(86)90542-4)

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Philippe, C., Vandevivere, R.B., Willy, V. (1998). Treatment and reuse from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 302.
- Puri, R. (1980). Carbon adsorption of pure compounds and mixtures from solution phase, in Activated Carbon Adsorption of Organics from aqueous solutions phase. *Ann. Arbor. Science. Publishers., 1, 353,*
- Raghavacharya. (1997). Color removal from industrial effluents: a comparative review of available technologies. *Chem. Eng. World, 32,53-54.*
- Robin, P., Ablain, F., Yulipriyanto, H., Pourcher, A. M., Morvan, T., Cluzeau, D., & Morand, P. (2008). Evolution of non-dissolved particulate organic matter during composting of sludge with straw. *Bioresource Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.002>
- Roig, A., Cayuela, M. L., & Sánchez-Monedero, M. A. (2004). The use of elemental sulphur as organic alternative to control pH during composting of olive mill wastes. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.024>
- Romdhana, M. H., Lecomte, D., Ladevie, B., & Sablayrolles, C. (2009). Monitoring of pathogenic microorganisms contamination during heat drying process of sewage sludge. *Process Safety and Environmental Protection*.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2009.08.003>
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Maurin, G., & Llewellyn, P. (2014). Introduction. In *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00001-2>

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Sani, R. K., & Banerjee, U. C. (1999). Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp. *Enzyme and Microbial Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(98\)00159-8](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(98)00159-8)
- Sano, T., Puzenat, E., Guillard, C., Geantet, C., & Matsuzawa, S. (2008). Degradation of C₂H₂ with modified-TiO₂ photocatalysts under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.01.014>
- Satin, M., Selmi, B. (2002). *Guide technique de l'assainissement*. 479p.
- Sedira, N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, *Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras*
- Sun, L., & Meunier, F. (2016). Adsorption - Aspects théoriques. In *Techniques de l'Ingénieur*.
- Sundberg, C., Smårs, S., & Jönsson, H. (2004). Low pH as an inhibiting factor in the transition from mesophilic to thermophilic phase in composting. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.01.016>
- Tomati, U., Galli, E., Pasetti, L., & Volterra, E. (1995). Bioremediation of olive-mill wastewaters by composting. *Waste Management & Research*. <https://doi.org/10.1177/0734242X9501300602>
- Tremier, A., De Guardia, A., Massiani, C., Paul, E., & Martel, J. L. (2005). A respirometric method for characterising the organic composition and biodegradation kinetics and the temperature influence on the biodegradation kinetics, for a mixture of sludge and bulking agent to be co-composted. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.05.005>

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A., & Itävaara, M. (2000). Biodegradation of lignin in a compost environment: A review. *Bioresource Technology*.
[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00104-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00104-2)
- Universalis, Encyclopédie. Les colorants. 2003.
- Valdecantos, A., Cortina, J., & Vallejo, V. R. (2011). Differential field response of two Mediterranean tree species to inputs of sewage sludge at the seedling stage. *Ecological Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.03.017>
- Valette, C., Capon, M., Courilleau-Haverlant, V. (1993). Chimie des couleurs et des odeurs. *Culture et technique, Nantes*.
- Van Ginkel, J. T., Van Haneghem, I. A., & Raats, P. A. C. (2002). Physical properties of composting material: Gas permeability, oxygen diffusion coefficient and thermal conductivity. *Biosystems Engineering*. <https://doi.org/10.1006/bioe.2001.0009>
- Werther, J., & Ogada, T. (1999). Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(98\)00020-3](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(98)00020-3)
- Willmott, N., Guthrie, J., & Nelson, G. (2008). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*.
<https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1998.tb01943.x>
- Worch, E. (2012). Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling. In *Adsorption Technology in Water Treatment*.
<https://doi.org/10.1515/9783110240238>
- Yahiaoui, N. (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olivesur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. *Mémoire de Magister, Université de TiziOuzou*.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Zhang, J., Zamudio, B., José, G., Xie, J., Song, X. M., Stringfellow, A., ... Ead, F. T. C. (2007). Iniciação à história da filosofia (1).pdf. *Strategic Management Journal*.
<https://doi.org/10.1111/1468-0432.00044>

Zorpas, A. A., Arapoglou, D., & Panagiotis, K. (2003). Waste paper and clinoptilolite as a bulking material with dewatered anaerobically stabilized primary sewage sludge (DASPSS) for compost production. *Waste Management*.
[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00042-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00042-9)

II.1 Introduction

Les lagunes sont l'un des plus anciens systèmes de traitement des eaux usées connus par l'homme, Ils sont constitués de bassins de terre enterrés dans lesquels les eaux usées sont retenues pendant un temps spécifié, puis évacuées, La taille et la profondeur des bassins lagunaires peuvent varier, ainsi que le degré de traitement et la nature des eaux usées rejetées. Mostaganem dispose de 06 stations-lagunes d'une capacité de traitement de 12300 m³/ jour. Les stations traitent environ 11500 m³/ jour d'eaux usées urbaines, Comme beaucoup de lagunes d'eaux usées, les lagunes de Mostaganem souffrent d'une accumulation excessive de boues, L'excès de boues peut entraîner une augmentation des niveaux de DBO, de DCO, de teneur en sel et d'ammonium dans les effluents, ainsi que des odeurs nauséabondes.

Les travaux en question proposent de valoriser les boues de lagunage en supports adsorbants. Les boues sont déshydratées et caractérisées, puis mélangées avec des déchets du marché municipal des légumes et de fruits verts pour un processus d'humification. Au bout de 250 jours, les substances humiques obtenues ont été séchées, broyées, tamisées, caractérisées et utilisées pour l'absorption de deux colorants industriels récalcitrants Orange Bezaktiv (SRL) et de Marine Bezaktiv (SBL) et des métaux lourds notamment le Plomb, Cadmium et l'Aluminium.

II.2 Humifications des boues/ Méthodes analytique

Les boues de lagunage ont été recueillies lors de deux traitements d'épuration aérobie des lagunes de Mostaganem, L'humification a été réalisée sur le mélange de la boue séchée, de déchets verts et de la sciure de bois avec un rapport volumique respectif de 5:3:1 pendant 6 mois, Le mélange a été brassé quotidiennement durant le premier mois et hebdomadairement le reste du temps d'humification afin de fournir des conditions aérobies pour le traitement, Nous avons réalisé l'ensemble des analyses physico-chimiques suivantes: pH, densité, conductivité, taux de cendres, humidité, azote kjeldahl, carbone organique, et métaux lourds. Les échantillons de boues ont été séchés à l'air ambiant, broyés et passés à travers un tamis de 1 mm. La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre électronique (thermocouple) équipé d'une sonde de pénétration.

Le pH a été mesuré en suspension de boue dans de l'eau (1 : 3 poids / volume) après une agitation pendant 20 minutes. Selon la norme AFNOR NF EN 15933.

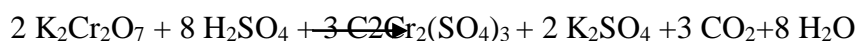
Immédiatement après l'échantillonnage, les échantillons sont séchés dans une étuve à 105°C afin de déterminer le taux d'humidité suivant la norme **AFNOR NF EN 15934**. Le séchage est considéré comme complet lorsque la masse est constante (environ 24 heures), Le taux de matière sèche (MS%) est le taux complémentaire du degré d'humidité.

La densité apparente est calculée afin de déterminer l'évolution de la dégradation et le volume occupé, Un bécher de 1L est pesé vide, puis rempli avec le mélange à humifier sans tassement, Les pesées sont effectuées avec une balance de précision $\pm 0,1g$, La densité d correspond au rapport masse volume. (La valeur de densité prise correspond à une moyenne de 10 essais).

La détermination de la conductivité nous informe sur la teneur en sels minéraux dans le compost, 20 g de matière sèche est mise en solution dans 100 ml d'eau distillée. La suspension est homogénéisée par agitation magnétique pendant 15 minutes. La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre selon la norme **NF ISO 11265**.

La teneur en cendres ou la perte au feu a été déterminée par calcination de 50 g du mélange des boues à 600 °C pendant six heures selon la norme **AFNOR NF EN 15935**.

Le dosage du carbone organique total a été mesuré avec la méthode au bichromate de potassium dite *méthode Anne* (Amir et al. 2005 et Aubert, 1978), elle consiste à oxyder le carbone organique contenu dans l'échantillon par un excès de bichromate de potassium en milieu d'acide sulfurique concentré. Une masse de 0,25g de l'échantillon est mélangé à 10 ml de bichromate de potassium (1N) et 20 ml de H₂SO₄ pur, le tout est porté au chauffage sous reflux, Suite à la chute de la première goutte de condensation, nous poursuivons l'ébullition durant 5 minutes, 10 ml de la solution chauffée est prélevée à laquelle 200 ml de l'eau distillée et trois gouttes de Ferroïne sont additionnés. L'excès de bichromate est titré à l'aide d'une solution de Mohr à 0,2 N, la quantité de bichromate réduite est proportionnelle à la teneur en carbone organique. Le taux du carbone organique est déterminé en se basant sur la réaction globale suivante :



Le taux de carbone C exprimé en % contenu dans ce dernier est égale à :

$$\%C = \frac{m_{\text{dichromate de potassium 1N en excès}} * 0,004 * 100}{\text{masse de l'échantillon (g)}}$$

Méthodes d'analyses & Caractérisation et suivi des boues humifiées

L'azote total est déterminé en utilisant la méthode de Kjeldhal modifiée (Norman et Bremner, 1965) via l'appareil Büchi 4 ou 1 gde l'échantillon est mélangé à 2 g de catalyseur de sélénium, nous ajoutant 7,5 ml de mélange sulfosalicylique (20 g d'acide salicylique dans un litre d'acide sulfurique) et le tout est porté à l'ébullition durant 1 h 30 dans le poste de minéralisation. Après refroidissement, le mélange déminéralisé est porté au poste de distillation ou on y ajoute 30 ml de la soude à 12N, le temps de distillation est estimé à 05 minutes. Le distillat est piégé dans une solution contenant 20 ml de l'acide borique puis le tout est titré avec une solution d'acide sulfurique de N/20. Le taux d'azote est estimé selon la formule ci-dessous :

$$N \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{(V_b - V_t) * t * 14 * F}{\text{massedelad'échantillon (g)}}$$

V_t : Volume d'acide sulfurique nécessaire pour titrer un échantillon

V_b : Volume d'acide sulfurique nécessaire pour titrer le blanc

T : Titre de l'acide sulfurique (N/20)

F : Facteur de correction de l'humidité [$F = (100 + H\%)/100$]

Les teneurs totales en métaux lourds dans les échantillons ont été analysées à l'aide de l'ICP-MS Thermo X Séries au niveau du laboratoire de chimie marine de l'université des sciences et technologie Lille 1, après une digestion en milieu acide (50% HNO_3 +50% HCl) d'un gramme d'échantillon humifié durant 4 h sous une température de 550°C selon la norme **AFNOR NF X 31-151**,

La spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier est réalisée en mélangeant 2 mg de mélange de boues fines avec 400 mg de KBr pur, Les spectres Thr FTIR ont ensuite été enregistrés sur les pastilles de KBr entre 4000 et 400 cm^{-1} en utilisant un spectromètre Shimadzu 1240 FT-IR (résolution 2 cm^{-1}) au niveau du laboratoire SEA2M de UMAB Mostaganem,

L'analyse UV Visible est adaptée de celle de (Zbytniewski et Buszewski, 2005). Une solution de 1 g d'échantillon et 50 ml de NaOH 0,5 M est agitée pendant 2 heures, centrifugée et suivie d'un spectre d'absorption de 200 à 800 nm. Plusieurs absorbances spécifiques (280, 472 et 664 nm) permettent de calculer trois rapports : $Q_{2/6} (A_{280}/A_{664})$, $Q_{4/6} (A_{472}/A_{664})$ et $Q_{2/4} (A_{280}/A_{472})$, utilisés dans la littérature pour décrire les matières organiques (Swift, 1989 ; Zbytniewski et Buszewski, 2005)

Chapitre II Matériels & Méthodes

Méthodes d'analyses & Caractérisation et suivi des boues humifiées

Teneur en acides humiques et fulviques (Albrecht et al. 2007). Le fractionnement réalisé a été adapté de celui utilisé par l'International Humic Substances Society (IHSS). Les acides humiques (AH) et fulviques (AF) sont extraits par agitation à l'aide d'un agitateur rotatif, durant 2 heures à partir de 10 g de compost additionnés à 100 mL de NaOH 0,1 M. Cette fraction soluble en milieu alcalin (AH+AF) est récupérée par centrifugation à 2500 rpm durant 25 min. La solution est alors acidifiée à pH 1 par ajout d'acide chlorhydrique HCl 6M, après une nuit à 4°C, la fraction soluble en milieu acide (AF) d'acides fulviques est séparée de la fraction insoluble d'acides humiques (AH) par centrifugation durant 10 min, Les deux fractions sont séchées dans une étuve à 105°C pendant 48 heures.

II.3 Caractérisation des boues de lagunes

Les boues de lagunage déshydratées fraîchement prélevées ont une texture pâteuse avec une couleur noirâtre ainsi qu'une odeur nauséabonde, Après séchage à l'étuve le volume des boues s'en trouve significativement réduit. Les boues séchées puis broyées se présentent sous forme d'une poudre de couleur grise. Les paramètres physicochimiques sont présentés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : caractéristiques des boues de lagune

| Paramètres | Valeurs |
|---|-----------|
| Matières Organique (MO), % | 60 |
| Matières sèche (MS), % | 10 |
| Demande chimique en oxygène (DCO), mgO ₂ /l | 1050 |
| Demande biochimique en oxygène (DBO ₅), mgO ₂ /l | 840 |
| pH | 7,02 |
| Conductivité μS/cm | 395 |
| Azote Kjeldahl, (NTK), mg N-NTK/kgMS | 6,1 |
| Ammonium (NH ₄ ⁺), mg/l | 1568 |
| Phosphore (P), mg/kgMS | 30 |
| Fer (Fe), mg/l | 02 |
| Nickel (Ni), mg/l | 0,31 |
| Manganèse (Mn), mg/l | 2,05 |
| Zinc (Zn), mg/l | 4,00 |
| Cuivre (Cu), mg/l | 4,78 |
| Plomb (Pb); Chrome (Cr) ; Arsenic (As); Mercure (Hg); Cadmium (Cd), | <Limite D |

Méthodes d'analyses & Caractérisation et suivi des boues humifiées

Le tableau II.1 montre que les boues des lagunes sont un mélange complexe de matières organiques caractérisé par une valeur élevée de DCO de 1050 mg_{O2} / l et une DBO₅ de 840 mg_{O2}/l, avec teneur en N-NTK de 6,1 mg et une concentration élevée en ammonium en raison d'une activité biologique élevée. Les boues déshydratées analysées possèdent un pH neutre de 7,02 avec une faible conductivité de 395 us/cm. La partie restante est de la matière minérale constituée d'éléments minéraux tels que le phosphore et des traces de zinc et de cuivre. Aucune présence de métaux lourds toxiques n'est détectée dans la boue brute,

II.4 Analyse du processus d'humification

I.4.1 Caractéristiques physicochimiques du processus d'humification

L'évolution de la température traduit une bonne évolution du processus de d'humification par succession de deux phases d'activité microbologique. La variation de température observée au cours du processus d'humification est présentée dans la figure II.1

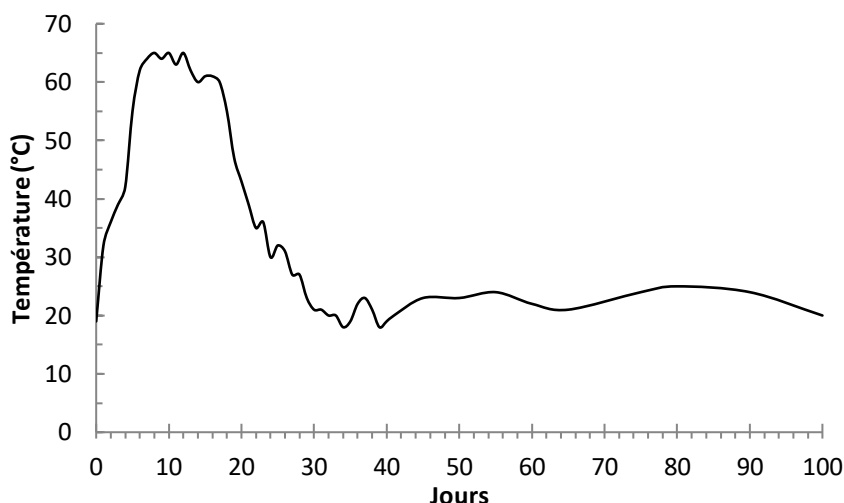


Figure II.1 Variation de la température pendant l'humification des boues de lagune

L'évolution de la température peut être divisée en deux étapes et quatre phases (Amir, 2005):

- 1- L'étape de fermentation du premier au 30^{ème} jour, se compose de deux phases :
 - Phase mésophile (de 19 °C à 65 °C), phase initiale d'humification. La présence de matières organiques facilement biodégradables se traduit par une forte activité microbienne (bactéries et champignons) générant une forte production de chaleur et une montée rapide en température.

Chapitre II Matériels & Méthodes

Méthodes d'analyses & Caractérisation et suivi des boues humifiées

- Phase thermophile comprise entre 65 °C et 60 °C correspondant à la phase où seuls des microorganismes résistant à la chaleur (essentiellement des bactéries) peuvent survivre. Une grande partie de la matière organique est perdue sous forme de CO₂ et de matière desséchante, du fait de l'évaporation.
- 2- L'étape de maturation au-delà du 30^{ème} jour est composée à son tour de deux phases :
- La phase de refroidissement comprise entre 60° C et 20° C, succède à la phase thermophile, elle est caractérisée par une baisse de température et un épuisement de la matière organique facilement biodégradable provoquant un ralentissement de l'activité microbologique. Le refroidissement peut être très progressif ou rapide en fonction de la température ambiante de l'environnement et de la taille du mélange d'humification.
 - La phase de maturation, la dernière étape du processus d'humification prédominant, ainsi que la lente dégradation de la matière organique résistante.(Bernal et al. 1996 ; Echab, 1998 et Ouatmane et al. 2000)

Les caractéristiques physicochimiques des boues lors de l'humification sont rapportées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 Caractéristiques physicochimiques du processus d'humification

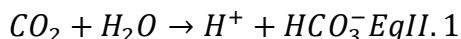
| Jours | pH | C/N | N (%) | Matière organique (%) | Conductivité (µS/cm) | Densité apparente | AH/AF |
|-------|------|------|-------|-----------------------|----------------------|-------------------|-------|
| 1 | 7,02 | 26,2 | 1,6 | 60 | | 0,660 | 0,55 |
| 2 | 5,69 | - | - | - | - | - | - |
| 3 | 4,83 | 23,3 | 1,8 | 54,0 | 86 | 0,398 | - |
| 4 | 6,79 | - | - | - | 120 | - | - |
| 5 | 6,88 | 22,1 | 1,9 | 49,9 | 1466 | 0,288 | - |
| 20 | 7,31 | 21,5 | 1,9 | 48,5 | 1900 | 0,242 | 0,58 |
| 40 | 7,56 | 18,8 | 2,1 | 46,7 | 1565 | 0,262 | 0,82 |
| 60 | 7,80 | 16,8 | 2,3 | 45,1 | 1066 | 0,312 | 0,92 |
| 100 | 8,10 | 15,5 | 2,4 | 43,3 | 902 | 0,420 | 1,20 |
| 200 | 8,05 | 15,2 | 2,44 | 42,0 | 896 | 0,434 | 1,50 |

Le suivi du pH est un indicateur du degré de décomposition biologique et biochimique. Dans l'évolution du pH du compostage dans le temps on note deux phases distinctes ; Une phase acidogène se produit au début du processus de dégradation : production d'acides organiques

Chapitre II Matériels & Méthodes

Méthodes d'analyses & Caractérisation et suivi des boues humifiées

carboxyliques et de dioxyde de carbone (CO₂) par les bactéries acidogènes (Eq II.1), décomposeurs du matériel carbone complexe, provoquant ainsi une diminution du pH initial,



La seconde phase correspond à une alcalinisation : hydrolyse bactérienne de l'azote avec production d'ammoniac (NH₃) associée à la dégradation de protéines et à la décomposition d'acides organiques (Albrecht et al. 2007). Cette décomposition se présente par réduction du carbone organique et du rapport C/N. Le pourcentage de carbone organique et de matière organique diminue considérablement au début de l'humification, pour atteindre respectivement 40 et 48,5% de la matière sèche après 20 jours d'humification, tandis que le pourcentage d'azote augmente de 66% à la fin de l'humification. Ces résultats sont caractéristiques de la dégradation de la matière organique par les microorganismes (M. P. Bernal et al. 1998; Laos et al. 2002; Grigatti et al. 2004 et Hernández et al. 2006).

Les 40 premiers jours d'humification sont caractérisés par une forte diminution du rapport C/N de 26,2 à 18,8 en raison d'une activité biologique élevée; le reste du processus d'humification est caractérisé par une phase de stabilité due au ralentissement de la minéralisation, indiquant le début de la phase de maturité.

Initialement, la densité apparente de la mixture boue déchets ménager organique est de 0,660 Kg/l, dès les premières heures d'humification la courbe de densité chute de plus de 50% jusqu'au 25^{ème} jour d'humification (phase mésophile), Cette diminution peut s'expliquer la décomposition de la matière organique par les microorganismes. La densité se stabilise quelques jours puis augmente progressivement le reste des jours de maturation pour atteindre vers la fin une densité de 0,53. Cette augmentation est obtenue suite à la perte de volume due à la libération du carbone des composés organiques sous forme de CO₂ ainsi que la polymérisation des substances fulviques en substances humiques lors de la maturité. (Mathur et al. 2015).

Le fractionnement chimique des acides humiques et fulviques a permis de suivre l'évolution de l'humification des matières organiques pendant l'humification. Les résultats présentés par le Tableau II.2 indique l'augmentation du rapport AH/AF de 0,55 à 1,5. Plusieurs études ont

Chapitre II Matériels & Méthodes

Méthodes d'analyses & Caractérisation et suivi des boues humifiées

montré que l'augmentation de AH est un indicateur du degré d'humification des matières organiques et donc du degré de maturité des composts (Veecken et al.2000et Huang et al. 2006) ont aussi expliqué que l'humification des matières organiques se produit principalement à travers la fraction AH et peu à travers la fraction AF.

Ainsi, le rapport AH/AF a souvent été proposé comme indicateur des processus d'humification et comme indice de maturité (Sánchez-Monedero et al. 1999) ;(Tomati et al. 2000). Pour (Jouraiphy et al. 2005), l'augmentation du rapport AH/AF provient de la formation d'AH par la polymérisation d'AF ou par la dégradation de substances non humiques de la fraction AF, suivie par la formation de structures humiques polycondensées AH (Albrecht et al. 2007).

Selon la littérature, l'humification des matières organiques peut concentrer ou diluer les métaux lourds présents dans le mélange de boues.(Chikae et al. 2007) et(Déportes et al. 1995) rapportent que l'accessibilité des métaux lourds diminue avec l'avancement de la maturité du compost. Pour (Iglesias Jiménez et Perez Garci, 1989) et (Iglesias Jiménez et Pérez García, 1991), la création de ces zones réductrices augmente la solubilité de plusieurs métaux lourds car les formes réduites sont plus solubles que leurs formes oxydées. Le tableau II.3 montre la différence de concentration de certains métaux après 100 et 200 jours d'humification.

Tableau II.3. Analyse des éléments métalliques avant et après l'humification

| Metal | Hg | Fe | Ag | Ti | Ni | Al | Mn | Pb | Cr | Cu | Se | As | Cd |
|--|-----|------|-----|-----|------|----|------|------|-----|------|-----|-----|-----|
| C₀ mg/Kg | <LD | 38,0 | <LD | 0,3 | 0,31 | 82 | 2,13 | 1,45 | <LD | 4,38 | <LD | <LD | <LD |
| C₁₀₀ mg/Kg | <LD | 2,0 | <LD | <LD | 0,13 | 33 | 2,05 | <LD | <LD | 3,78 | <LD | <LD | <LD |
| C₂₀₀ mg/Kg | <LD | 2,1 | <LD | <LD | 0,10 | 30 | 1,95 | <LD | <LD | 3,80 | <LD | <LD | <LD |

L'analyse des éléments métalliques a montré des teneurs totales faibles en Ni, Cu, et Pb néanmoins ces valeurs demeurent nettement inférieures aux valeurs autorisées par la norme **NF U44 095** estimées respectivement 60 ; 300 et 180 mg/Kg_{MS}. Ces teneurs présentent une diminution au cours de l'humification attribuée à un lessivage de suite à leur libération par décomposition de structures organiques durant la phase thermophile, favorisé par une

Méthodes d'analyses & Caractérisation et suivi des boues humifiées

augmentation de l'humidité ainsi augmentant la solubilité des métaux (Amir et al. 2005)(Fang et al. 2016).

Les teneurs totales se stabilisent en phase de maturation et à fin d'humification indiquant une forme stabilisée des métaux, (Amir, 2005) a rapporté que 70 à 80 % des éléments de traces métalliques sont présents dans les substances humiques sous des formes non extractibles liés principalement aux silicates et nommée fraction résiduelle, 12-29 % sont sous des formes résistantes X-NaOH, X-EDTA, X-HNO₃, ce qui implique que la quasi-totalité des métaux sont sous des formes stables, et seulement moins de 2 % des métaux pourrait être biodisponibles X-(KNO₃+H₂O).

II.4.2 Analyse spectrale du processus d'humification

Les spectres infrarouges de substances humiques de différentes durées d'humification sont rapportés à la figure 2, Aucun changement significatif des bandes caractéristiques n'a été observé, ces bandes peuvent être interprétées en fonction de la lettre (Amir et al. 2010 ; Bruckert et M. Gaiffe, 1994):

- Une large bande d'environ 3400 cm⁻¹ due à une liaison C-H et à des groupes OH du type alcool, phénol ou carboxyle OH et à la vibration de l'hydrogène de la fonction amine N-H.
- Des bandes significatives dans la région 2920 cm⁻¹ dues au C-H aliphatique, une bande de vibration asymétrique pour les groupes méthyle et méthylène indiquent la présence de chaînes aliphatiques dans les acides humiques.
- A des épaules autour de 1650 et 1500 cm⁻¹ en raison de groupes COOH respectifs, de vibrations aromatiques C = C en plus des cétones et d'étirement de C = C dans les groupes aromatiques plus N-H and C = H.
- Présence d'un pic important d'environ 1050 cm⁻¹ dû aux glucides, aux aromatiques, aux éthers et aux polysaccharides,

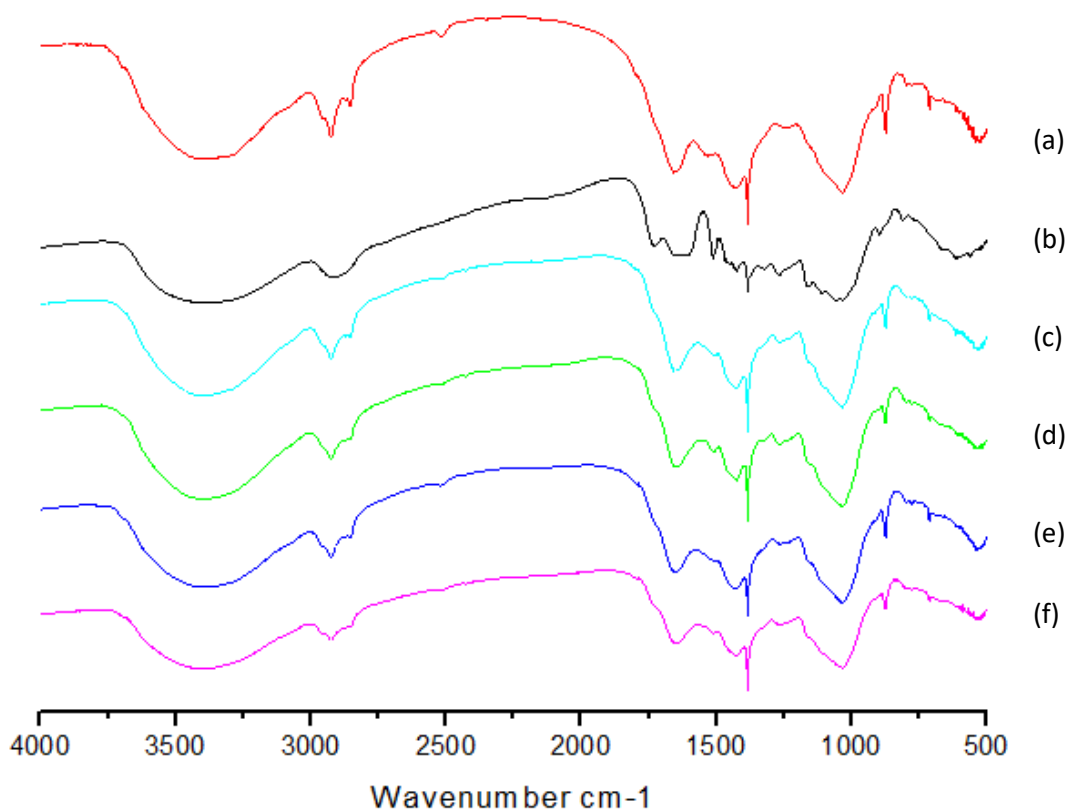


Figure II.2 Spectres infrarouges du processus d'humification: (a) Boue brute; (b) Mélange de boues, (c) 30^{ème} journée d'humification (d) 50^{ème} journée d'humification (e) 100^{ème} journée d'humification (f) 200^{ème} journée d'humification

Au cours de l'humification, les spectres ont montré une diminution des absorbances autour de 2910 cm^{-1} , la zone entre 1000 et 1600 cm^{-1} correspond respectivement à des structures aliphatiques, lipidiques, peptidiques et carbohydrates. D'autre part, une augmentation de l'intensité des pics des structures aromatiques riche en groupements fonctionnels phénoliques ou carboxylates vers 1380 cm^{-1} ou estérifiés (autour de 1030 cm^{-1}) est notée. Cela peut s'expliquer par le fait que les populations microbiennes dégradent en premier lieu les structures facilement assimilables tels les lipides, les protéines et les carbohydrates, ce qui a contribué à une augmentation relative de l'intensité de structures aromatiques et oxydées stables et plus résistantes à la décomposition microbienne (Amir, 2005).

II.4.3 Spectroscopie UV - visible

La spectroscopie UV - visible est une technique utilisée par de nombreux auteurs pour caractériser les substances humiques (Swift, 1989; Thomsen et al. 2002; Domeizel et al. 2004 et Zbytniewski et Buszewski, 2005). Dans les composés organiques, les transitions électroniques correspondent à des changements d'orbitales moléculaires de groupes fonctionnels spécifiques (chromophores). Ainsi, les spectres d'absorption d'un composé peuvent être utilisés pour son identification. Les substances humiques présentent ainsi des pics d'absorption relativement larges, ce qui empêche l'identification d'un composé particulier au sein d'un mélange complexe. Pour (Swift, 1989), les spectres d'absorption des substances humiques ressemblent à une « courbe lissée » consistant en une augmentation de l'absorption corrélée à l'augmentation des longueurs d'onde. Pour nos différents échantillons, les spectres correspondants sont illustrés dans la figure II.3

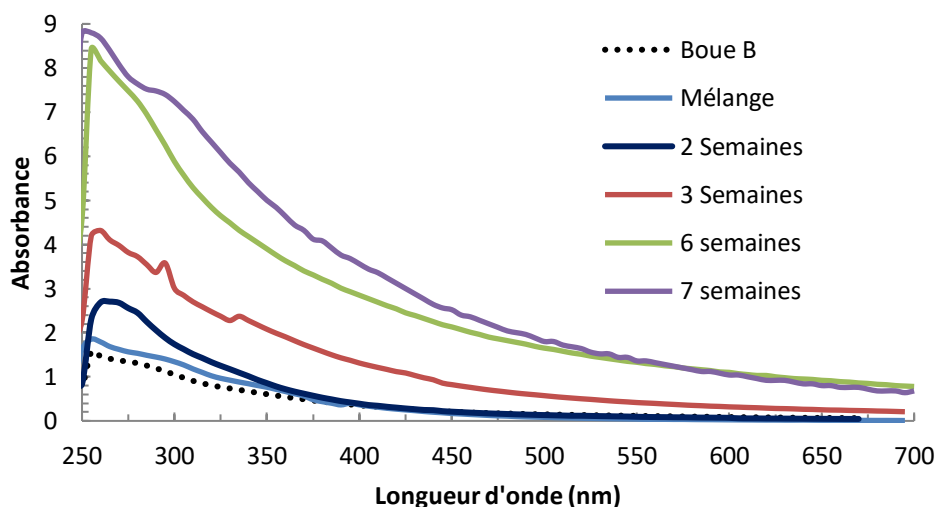


Figure II.3 Spectres UV Visible des boues brute et humifiées

Les spectres présentés dans la figure II.3 ne donnent pas assez d'informations quantitatives sur les substances humiques, néanmoins, certaines variations d'absorption peuvent être mesurées à des fractions de substances humiques. (Swift, 1996) a rapporté que (Chen et al. 1977 et Stevenson, 1994) ont utilisé un rapport Q_4/Q_6 , (Abs à 472 nm/ Abs à 664 nm) comme indice d'humification. Un rapport inférieur à 5 indique la présence d'acide humique, donc une décomposition avancée alors qu'un rapport supérieur à 5 indique la présence d'acide fulviques,

Chapitre II Matériels & Méthodes

Méthodes d'analyses & Caractérisation et suivi des boues humifiées

donc une décomposition moins avancée. Un rapport faible, indique plus de maturité alors les particules d'humus sont grosses et complexes. (Zbytniewski et Buszewski, 2005) ont relevé trois régions principales à l'intérieur des spectres d'extraits alcalins des échantillons :

- La région 260 -280 nm (Q_2) correspond à la lignine et aux quinones, *i.e.*, les matières en début de transformation,
- Les absorbances entre 460 et 480 nm (Q_4) correspondent aux matières organiques en début d'humification
- la région 600 - 670 nm (Q_6) correspond à des matières fortement humifiées et condensées avec d'abondants groupes aromatiques,

Le Tableau II.4 présente les rapports Q_2/Q_4 , Q_2/Q_6 et Q_4/Q_6 durant les 20 premières semaines d'humification.

Tableau II.4 Absorbances UV- visible d'extraits alcalins des substances humifiées à différentes semaines

| Rapport | $Q_{2/6}$ | $Q_{4/6}$ | $Q_{2/4}$ |
|--------------------|-----------|-------------|-----------|
| Initial | 109,43 | 9,25 | 11,83 |
| 3 semaines | 54,47 | 3,88 | 14,05 |
| 6 semaines | 15,26 | 2,93 | 5,2 |
| 7 semaines | 9,89 | 2,84 | 3,81 |
| 10 semaines | 8,15 | 2,17 | 3,75 |
| 15 semaines | 7,23 | 1,93 | 3,76 |
| 20 semaines | 5 | 1,31 | 3,48 |

Les résultats du tableau II.4 montrent une augmentation des matières organiques fortement humifiées révélant l'humification des matières organiques. Selon (Chin et al. 1994), l'absorbance à 280 nm est une mesure approximative du degré d'aromaticité des matières organiques dissoutes et, selon (Senesi et al. 1989), l'humification est décrite par le degré de polycondensation des structures aromatiques, Dans cette optique, (Kalbitz, 2001) a utilisé l'absorption à 285 nm des matières organiques dissoutes pour estimer le degré d'humification

Méthodes d'analyses & Caractérisation et suivi des boues humifiées

d'un sol en fonction de sa profondeur. Cet auteur a assimilé une augmentation de l'absorbance à une plus importante humification (Albrecht et al. 2007).

II.5 Caractérisation des substances humiques « HS » mature

A ce stade, nous sommes arrivés à avoir à partir des boues de lagunage et des déchets verts du marché de légume et fruit des substances humiques bien mures dont nous allons les caractériser autant que biosorbants pour l'élimination des colorants synthétiques (chapitre III) et les métaux lourds (chapitre IV).

Les propriétés liées à ces applications ont été déterminées après une année de maturation en utilisant diverses techniques :

II.5.1 Morphologie et composition chimique

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Des images de haute résolution de la surface des échantillons analysés peuvent être reproduites par la réémission des électrons appliqués, fournissant de ce fait des informations au niveau de la morphologie et de la topographie de la surface des matériaux. La morphologie et la microstructure superficielle des matériaux ont été observées par microscopie électronique à balayage par émission d'électrons. Des micrographies MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage (SEM, Tescan Mira/LMU). Avant l'analyse, les échantillons ont été préalablement mis sur un ruban de carbone conducteur et enduits d'un film mince (2 à 3 μm) de l'or afin d'éviter l'influence des effets de charge pendant l'analyse (la tension d'accélération était 20 kV), ce qui permet d'avoir une bonne visualisation. Les images obtenues sont présentées dans la figure II.4

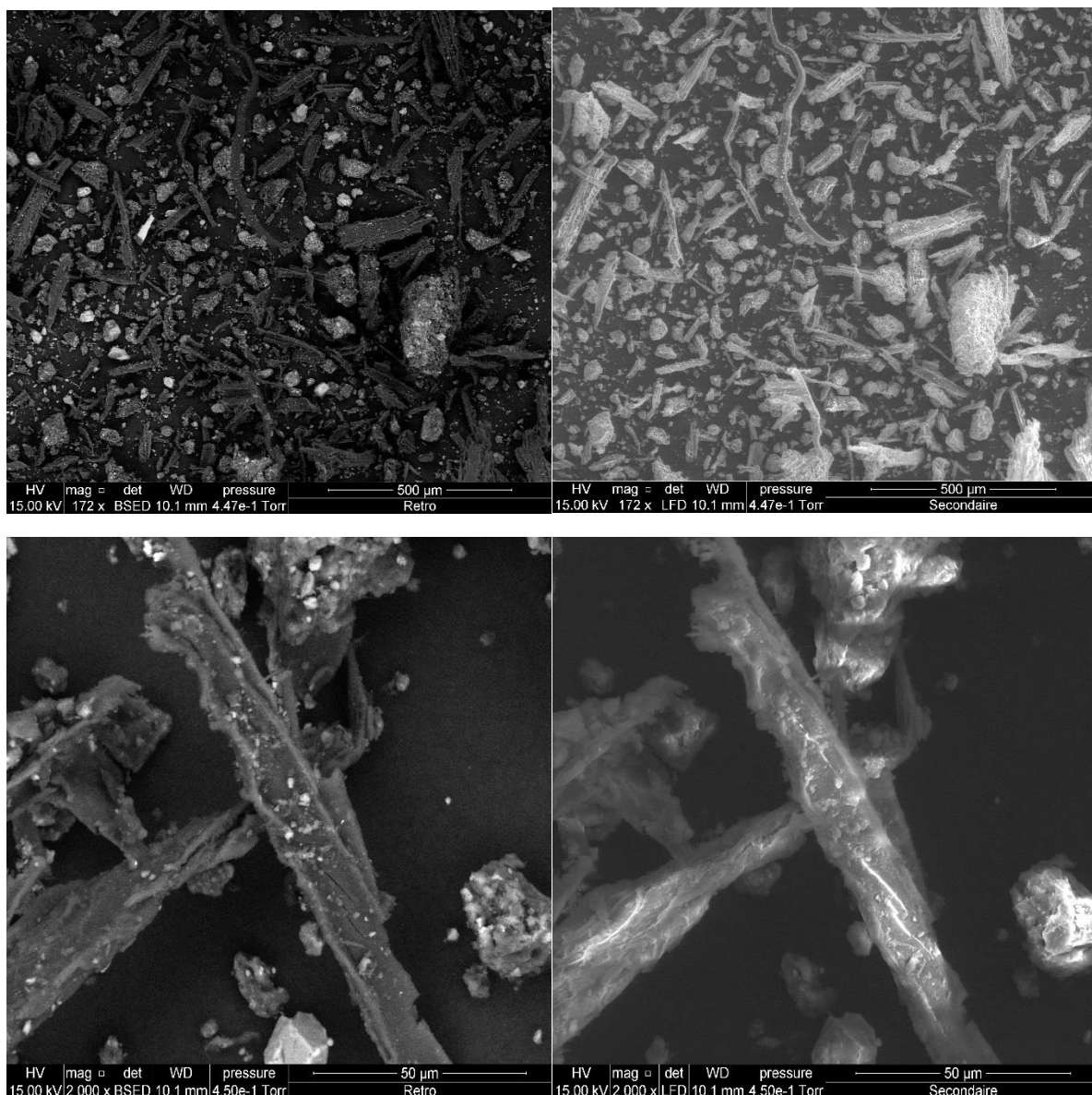


Figure II.4 Micrographie électronique à balayage des substances humiques

Comme montré sur la Figure II.4, la forme des substances humiques est fortement hétérogène, on y retrouve des familles de bâtonnets à différentes dimensions ainsi que des familles pseudo-sphériques et/ou ovales. Malheureusement, la micrographie ne donne pas plus d'information sur les pores ni la structuration vu la complexité de la matrice des substances humiques.

II.5.2. Détermination des groupements fonctionnels

Les groupes fonctionnels superficiels de notre biosorbant ont été caractérisés par un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR, Varian 800 ScimitarSeries, Australie).

Des pastilles d'environ de 13 mm de diamètre ont été préparé pour chaque échantillon en mixant et broyant 1 mg de l'échantillon avec le KBr, préalablement séchée à 105°C. Des spectres FTIR ont été enregistrés entre 400-4000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} . Le spectre obtenu est illustré dans la figure II.5

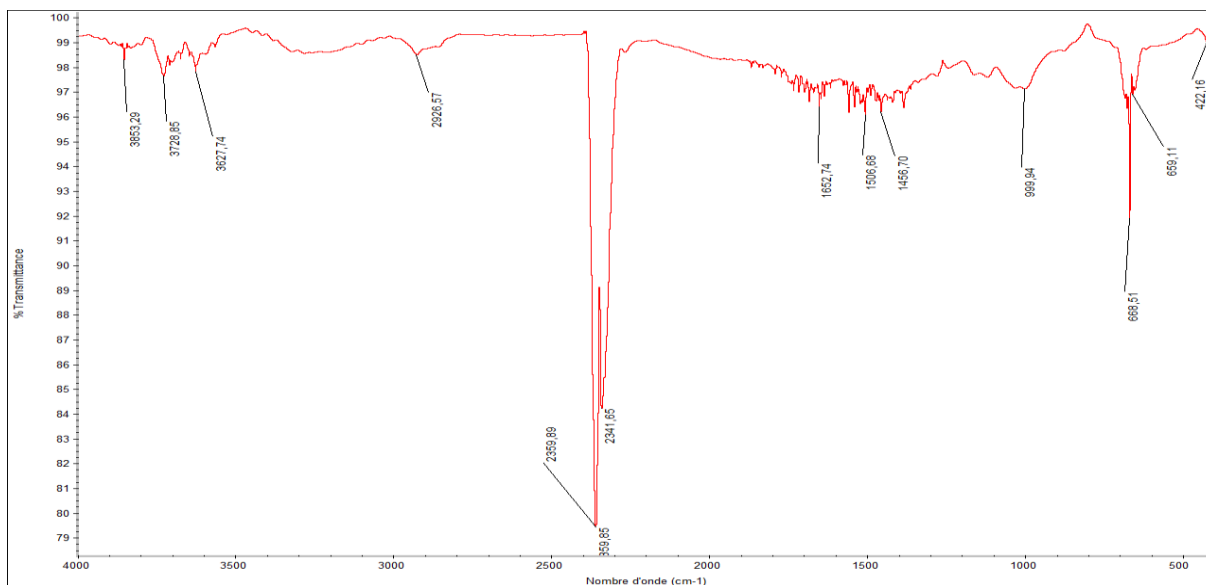


Figure II.5 Spectre IRTF du biosorbant HS

Le spectre de la figure II.5 montre plusieurs bandes et pics caractéristiques aux groupements des substances humiques après plus d'une année, on y retrouve deux bandes similaires à ceux présentes le long d'humification : autour de la région 2920 cm^{-1} dues au C-H aliphatique indiquent la présence de chaînes aliphatiques et de la zone 1650 et 1500 cm^{-1} attribuée aux groupes COOH respectifs, de vibrations aromatiques C = C en plus des cétones et d'étirement de C = C dans les groupes aromatiques plus N-H and C = H. par ailleurs, de nouvelles bandes apparaissent :

Une large bande, à pic caractéristique de 3690 cm^{-1} et 3800 cm^{-1} liée à une vibration d'élongation asymétrique des groupements OH spécifiquement O-H phénols ; vers 2927 cm^{-1} une bande attribuée au groupe CH₂ et vers 1450 cm^{-1} pour la liaison CH substitué sur un aromatique. Les bandes vers 2400 cm^{-1} et 666 cm^{-1} correspondent à l'empreinte du CO₂.

Les pics vers 1650 cm^{-1} sont attribués aux doubles liaisons C=C aromatiques et/ou C=O carboxyliques (Amir, 2005).

II.5.3 Détermination des phases cristallines

La structure et les différentes phases cristallines ont été déterminées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX), Panalytical X'Pert PRO MPD équipé d'un détecteur linéaire X'Celerator, utilisant une radiation Cu-K α_1 ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$), 40 kV et un courant de 30 mA. Les pictogrammes ont été enregistrés entre 5 et 80° (2θ) avec un intervalle angulaire de $0,0334^\circ$ et une vitesse de scanne de $1^\circ/\text{min}$.

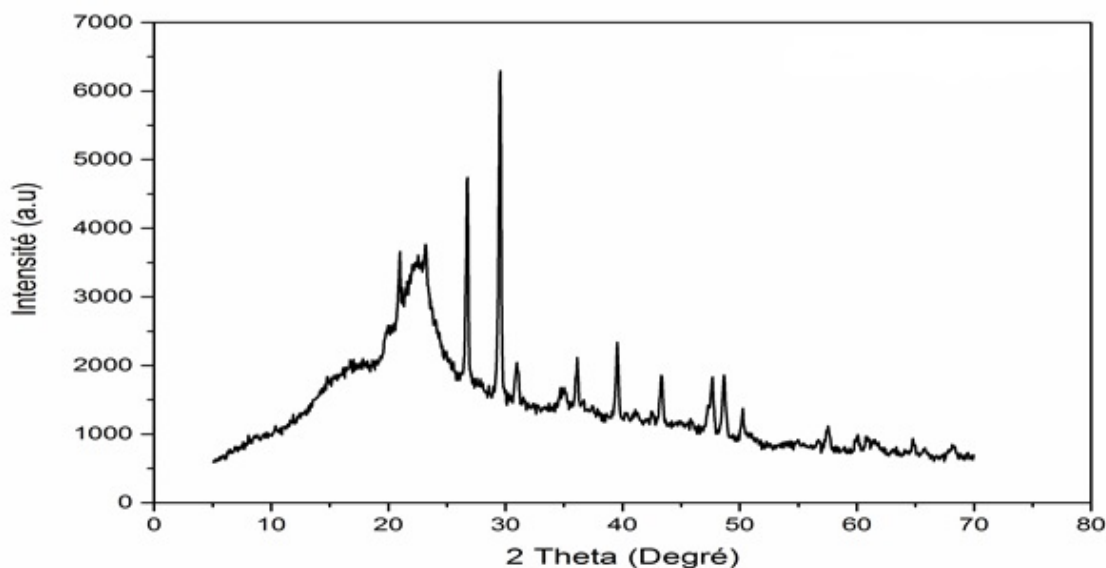


Figure II.6 : Analyse de diffraction des Rayons X du biosorbent

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) du biosorbant présentée dans la Figure II.6. On observe une large bande dans la section entre 18° et 25° de l'angle 2-theta qui est caractéristique d'une structure amorphe non cristalline et qui peut être identifiée comme la silice amorphe hydratée (Sun et al., 2013). En outre, nous avons remarqué la présence de différents pictogrammes dont les principaux sont attribués au quartz à $2\theta = 21^\circ$ et 26° , à la calcite à $2\theta = 29^\circ$, 36° et 40° (Aguedal, 2018). Cette partie minérale présente dans les boues initialement suite aux opérations de décantation ou dessablage.

II.5.4 Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG)

L'ATG du biosorbant a été effectuée sur TGA/DSC 1, STARE System (Mettler Toledo). Les mesures ont été effectuées, en présence d'air atmosphérique, de la température ambiante jusqu'à 900 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min. les variations de la perte de masse en fonction de la température sont regroupées dans le tracé de la figure II.7

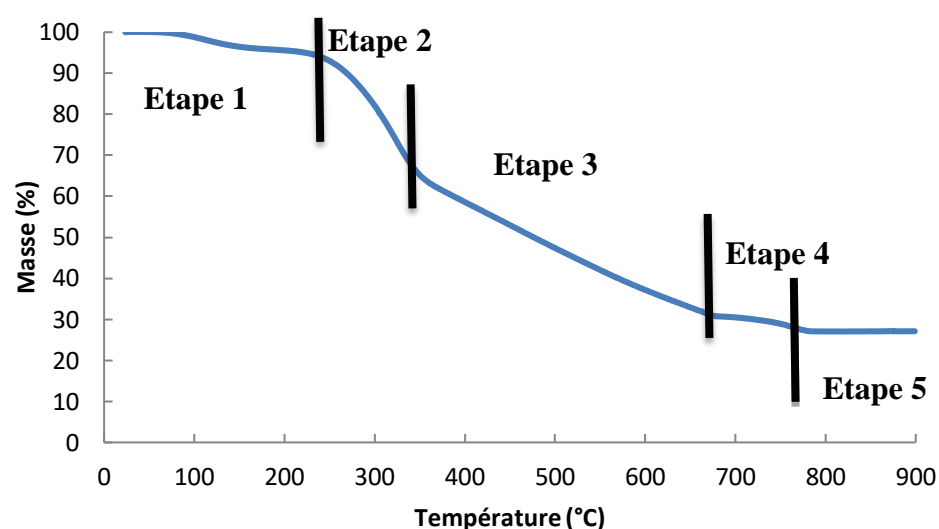


Figure II.7: Analyse Thermo-Gravimétrique du biosorbant

Nous pouvons dire à partir de l'analyse ATG présentée dans la figure II.7 ; différentes tendances thermiques révélées à certains comportements chimiques et minéralogiques des biosorbants. L'ATG présente quatre étapes distinctes de perte de masse. Dans la première étape, les substances humiques montrent une perte de poids d'environ 7 % jusqu'à 245 °C en raison de la déshydratation de l'eau adsorbée à la surface (Bretcanu et al. 2009). La deuxième perte de poids d'environ 28 % à 364 °C puis 34% jusqu'à 680°C signifiant le départ de toutes les matières organiques présentes facilement dégradables et volatiles dans la première tranche et toute la structure carbonée récalcitrante restante dans la seconde partie (Mohamedbaker et Burkitbaev, 2009). Dans la quatrième étape, une perte de poids autour de 2,7% a été enregistrée à 770 °C indiquant les processus de décomposition et de fusion de la partie minérale essentiellement de la calcite et du quartz. Au-delà de cette température, une légère perte de 1 % est notée jusqu'à 900°C (Aguedal, 2018).

II.5.5 La surface spécifique et le volume des pores

La surface spécifique des échantillons du biosorbant a été déterminée à la température de l'azote liquide (77 K) en utilisant la méthode d'adsorption des gaz de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Les échantillons ont été dégazés à 100 °C pendant 24 h sous vide avant l'analyse. Les mesures ont été effectuées sur Surface Area and Pore Size Analyzer Instruments. Le volume des pores a été calculé en fonction de l'adsorption-désorption de N₂. La distribution de la taille des pores a été calculée à partir de la branche d'adsorption de l'isotherme, selon le modèle de Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Le résultat de la BET est noté dans la figure II.8

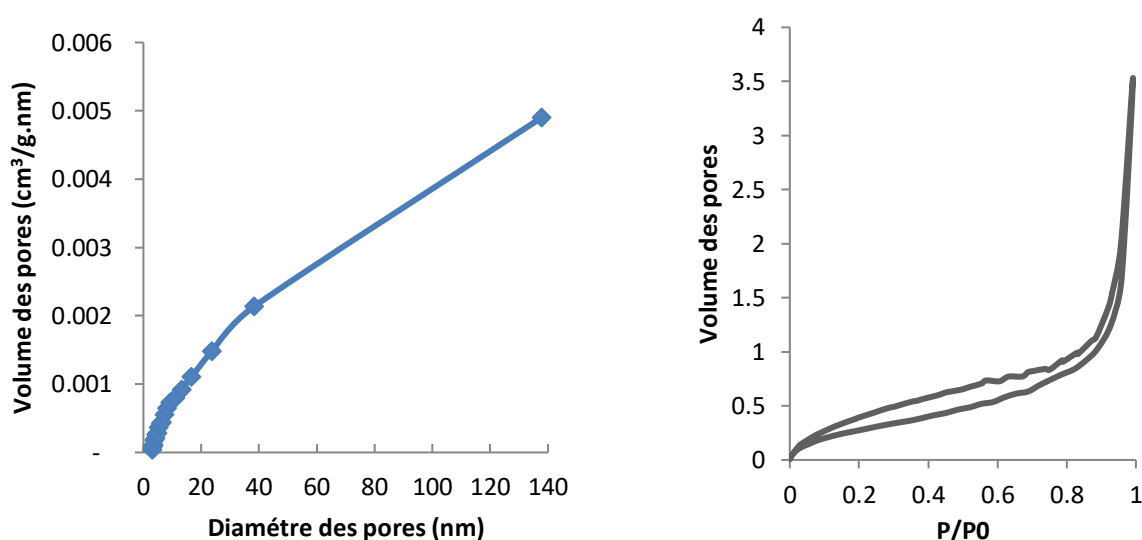


Figure II.8 Courbes de distribution de la taille des pores et les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote (insérer)

Nous concluons de l'analyse BET les principaux paramètres des pores suivants :

la surface spécifique (S_{BET}) = 1.056 m²/g

le volume des pores (V_{pore}) = 4.982 10⁻³cm³/g

la taille moyenne des pores (T_{pore}) = 1.888 nm

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AGUEDAL, H (2018). Etudes des propriétés sorptives d'un matériau naturel. Evaluation de son comportement comme barrière réactive dans un sol. *Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.*
- Albrecht, R., Terrom, G., & Perissol, C. (2007). Co-compostage de boues de station d'épuration et de déchets verts : Nouvelle méthodologie du suivi des transformations de la matière organique. *Doctorat En Biosciences de l'Environnement.*
- Amir, S., Hafidi, M. F., & Merlina, M. G. (2005). Contribution a La Valorisation De Boues De Stations D'Épuration Par Compostage : Devenir Des Micropolluants Metalliques Et Organiques Et Bilan Humique Du Compost. *Institut National Polytechnique de Toulouse.*
- Bernal, M. P., Paredes, C., Sánchez-Monedero, M. A., & Cegarra, J. (1998). Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. *Bioresource Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(97\)00084-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(97)00084-9)
- Bernal, M. Pilar, Navarro, A. F., Roig, A., Cegarra, J., & García, D. (1996). Carbon and nitrogen transformation during composting of sweet sorghum bagasse. *Biology and Fertility of Soils*. <https://doi.org/10.1007/BF00384446>
- Bretcanu, O., Chatzistavrou, X., Paraskevopoulos, K., Conradt, R., Thompson, I., & Boccaccini, A. R. (2009). Sintering and crystallisation of 45S5 Bioglass (R) powder. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(16), 3299–3306. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.035>
- Chen, Y., Senesi, N., & Schnitzer, M. (1977). Information Provided on Humic Substances by E4/E6 Ratios. *Soil Science Society of America Journal*. <https://doi.org/10.2136/sssaj1977.03615995004100020037x>
- Chikae, M., Kerman, K., Nagatani, N., Takamura, Y., & Tamiya, E. (2007). An electrochemical on-field sensor system for the detection of compost maturity. *Analytica Chimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.08.030>

- Chin, Y. P., Alken, G., & O'Loughlin, E. (1994). Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances. *Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1021/es00060a015>
- Déportes, I., Benoit-Guyod, J. L., & Zmirou, D. (1995). Hazard to man and the environment posed by the use of urban waste compost: a review. *Science of the Total Environment*. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04808-1](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04808-1)
- Domeizel, M., Khalil, A., & Prudent, P. (2004). UV spectroscopy: A tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.11.026>
- Echab A. (1998). Réutilisation des boues de stations d'épuration des eaux usées en agriculture: Impact des métaux lourds. *Thèse de Doctorat. Université Cadi Ayyad, Marrakech*.
- Fang, W., Wei, Y., & Liu, J. (2016). Comparative characterization of sewage sludge compost and soil: Heavy metal leaching characteristics. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.025>
- Grigatti, M., Ciavatta, C., & Gessa, C. (2004). Evolution of organic matter from sewage sludge and garden trimming during composting. *Bioresource Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00170-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00170-6)
- Guy, Aubert. (1978). Méthodes d'analyse des sols. *Edition C.R.D.P, Marseille, 360 p.*
- Hernández, T., Masciandaro, G., Moreno, J. I., & García, C. (2006). Changes in organic matter composition during composting of two digested sewage sludges. *Waste Management*. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.10.006>
- Huang, G. F., Wu, Q. T., Wong, J. W. C., & Nagar, B. B. (2006). Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.08.024>
- Iglesias Jiménez, E., & Perez Garcia, V. (1989). Evaluation of city refuse compost maturity: a review. *Biological Wastes*. [https://doi.org/10.1016/0269-7483\(89\)90039-6](https://doi.org/10.1016/0269-7483(89)90039-6)

Méthodes d'analyses & Caractérisation et suivi des boues humifiées

- Iglesias Jiménez, E., & Pérez García, V. (1991). Composting of domestic refuse and sewage sludge. I. Evolution of temperature, pH, C/N ratio and cation-exchange capacity. *Resources, Conservation and Recycling*. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(91\)90005-9](https://doi.org/10.1016/0921-3449(91)90005-9)
- Jouraiphy, A., Amir, S., El Gharous, M., Revel, J. C., & Hafidi, M. (2005). Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *International Biodeterioration and Biodegradation*. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2005.06.002>
- Kalbitz, K. (2001). Properties of organic matter in soil solution in a German fen area as dependent on land use and depth. *Geoderma*. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00081-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00081-7)
- Laos, F., Mazzarino, M. J., Walter, I., Roselli, L., Satti, P., & Moyano, S. (2002). Composting of fish offal and biosolids in northwestern Patagonia. *Bioresource Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00150-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00150-X)
- Mohamedbaker, H., & Burkitbaev, M. (2009). Elaboration and Characterization of Natural Diatomite in Aktyubinsk/Kazakhstan. *The Open Mineralogy Journal*. <https://doi.org/10.2174/1874456700903010012>
- Norman, A. G., & Bremner, J. M. (1965). *Inorganic Forms of Nitrogen*. <https://doi.org/10.2134/agronmonogr9.2.c33>
- Ouatmane, A., Provenzano, M. R., Hafidi, M., & Senesi, N. (2000). Compost maturity assessment using calorimetry, spectroscopy and chemical analysis. *Compost Science and Utilization*. <https://doi.org/10.1080/1065657X.2000.10701758>
- Sánchez-Monedero, M. A., Roig, A., Cegarra, J., & Bernal, M. P. (1999). Relationships between water-soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting. *Bioresource Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00018-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00018-8)
- Senesi, N., Miano, T. M., Provenzano, M. R., & Brunetti, G. (1989). Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin. *Science of the Total Environment, The*.

Méthodes d'analyses & Caractérisation et suivi des boues humifiées

[https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90120-4](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90120-4)

Stevenson, F. J. (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. (Second ed.)*, John Wiley & Sons eds, pp. 521, New York.

Sun, Z., Zhang, Y., Zheng, S., Park, Y., & Frost, R. L. (2013). Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/calcined diatomite composites as form-stable phase change materials. *Thermochimica Acta*. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.02.005>

Swift, R.S., (1989). Molecular weight, size, shape and charge characteristics of humic substances: some basic considerations. *In: M.H.B.*

Thomsen, M., Lassen, P., Dobel, S., Hansen, P. E., Carlsen, L., & Mogensen, B. B. (2002). Characterisation of humic materials of different origin: A multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter. *Chemosphere*. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00335-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00335-1)

Tomati, U., Madejon, E., & Galli, E. (2000). Evolution of humic acid molecular weight as an index of compost stability. *Compost Science and Utilization*. <https://doi.org/10.1080/1065657X.2000.10701756>

Veeken, A., Nierop, K., Wilde, V. De, & Hamelers, B. (2000). Characterisation of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste. *Bioresource Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)90096-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)90096-2)

Zbytniewski, R., & Buszewski, B. (2005). Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1: Chemical and spectroscopic properties. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.05.018>

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier la capacité d'adsorption des substances humiques naturelles sur les colorants SRL et SBL. Cette étude comprendra l'influence de plusieurs paramètres sur l'adsorption, tel que l'effet du pH, le temps de contacts, la force ionique, la concentration initiale des colorants et la température. Après l'étude expérimentale nous avons tenté à modéliser les résultats en appliquant trois modèles cinétiques : équations de vitesse du pseudo premier-ordre, du pseudo second-ordre, et le modèle de diffusion intra particulaire, ensuite nous allons simuler les résultats expérimentaux de l'étude des isothermes d'adsorption aux modèles théorique de Freundlich, Langmuir et Redlich-Peterson. Une étude supplémentaire de co-adsorption en solution binaire a été aussi réalisée pour l'élimination simultanée des deux colorants ; Orange bezaktiv (SRL) et Marine Bezaktiv (SBL).

III.2 Caractéristiques des colorants

La gamme des colorants BEZAKTIV GO est largement utilisée dans l'industrie textile algérienne, elle est développée par le groupe suisse CHT BEZEMA, groupe spécialisé dans la production des produits chimiques industriels y compris les différentes gammes des colorants textiles. Les colorants BEZAKTIV GO sont appropriés pour la teinture de la cellulose, des fibres régénérées de cellulose et de leurs mélanges. Colorants réactifs respectant l'environnement lors des processus de teinture en économisant l'eau et l'énergie avec des degrés de fixation plus hauts aux basses températures de teinture et de rinçage (40°C) dans un temps de processus réduits. Pour notre étude, nous nous sommes intéressés à deux colorants de la gamme : l'orange bezaktiv (SRL) et le marine Bezaktiv (SBL), malheureusement la firme ne donne aucun détail sur la structure des deux colorants industriels et aucune indication n'est citée dans la bibliographie. Néanmoins, les solutions des deux colorants affichent un pH acide voisin du 4,5 à 5, alors nous pouvons conclure que les deux colorants possèdent au minimum un groupement auxochrome ayant une charge négative qui les classe dans la catégorie des colorants anioniques.

III.3 Spectres d'absorption en UV-visible

Les spectres d'adsorption en UV-Visible ont été obtenus par un balayage spectral entre 400 et 700 nm, d'une solution de 10mg. L⁻¹ pour chaque colorant.

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

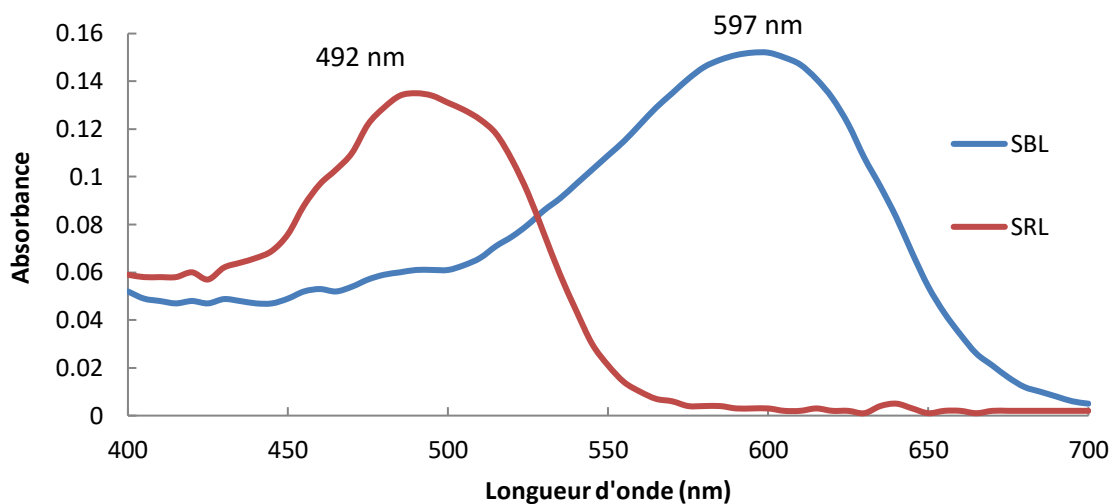


Figure III.1 Spectres d'adsorption des deux colorants « SRL » et « SBL »

D'après les spectres obtenus dans la figure III.1, les longueurs d'onde d'une adsorption maximale sont 492 et 597 nm pour SRL et SBL respectivement.

III.4 Préparation des solutions de colorants SRL et SBL-Courbes d'étalonnage

Une solution mère de 1000 mg. L⁻¹ de chaque colorant a été préparée en mélangeant des quantités appropriées avec de l'eau distillée, les solutions mères ont été adéquatement diluées à des concentrations initiales désirées. L'analyse spectrophotométrique UV Visible nous a permis d'établir les courbes d'étalonnage présentées dans la figure III.2.

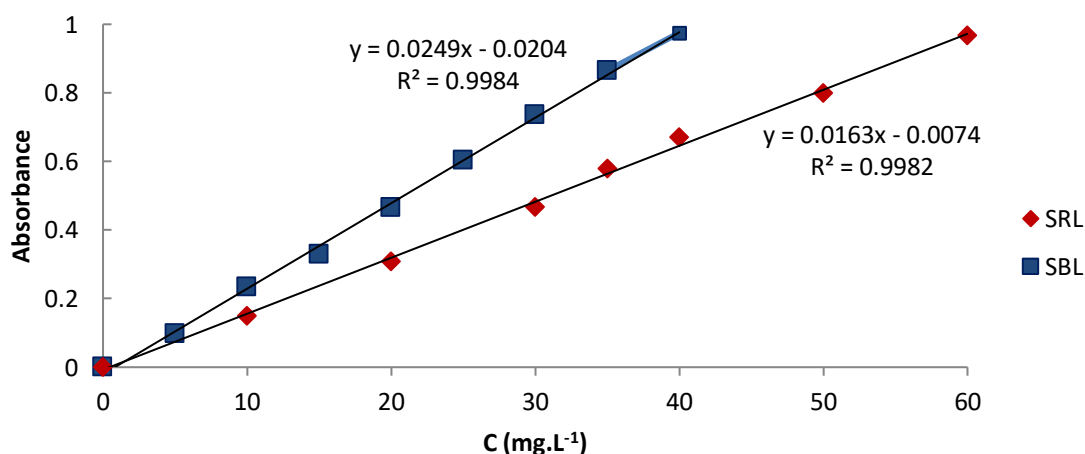


Figure III.2. Courbes d'étalonnage du SRL et SBL

Les coefficients de détermination élevés des deux courbes de la figure III.2 nous permet d'utiliser la loi de Beer LAMBERT pour le calcul des concentrations des deux colorants.

III.5 Essais d'adsorption des deux colorants

Dans la partie qui suit nous avons étudié l'adsorption des deux colorants cités ci-dessus par un biosorbant naturel noté *HS* « les substances humiques » caractérisés dans le chapitre II.

III.5.1 Effet du pH de la solution :

Le pH de la solution est l'un des facteurs les plus importants influençant le processus d'adsorption. L'adsorption de colorants à différents pH aurait une forte corrélation avec la nature du mécanisme de contrôle, qu'il s'agisse d'un mécanisme d'interaction électrostatique ou non électrostatique (Bessaha et al. 2016). L'élimination des colorants SRL et SBL a été effectuée en variant le pH de la solution de 2 à 10. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.3.

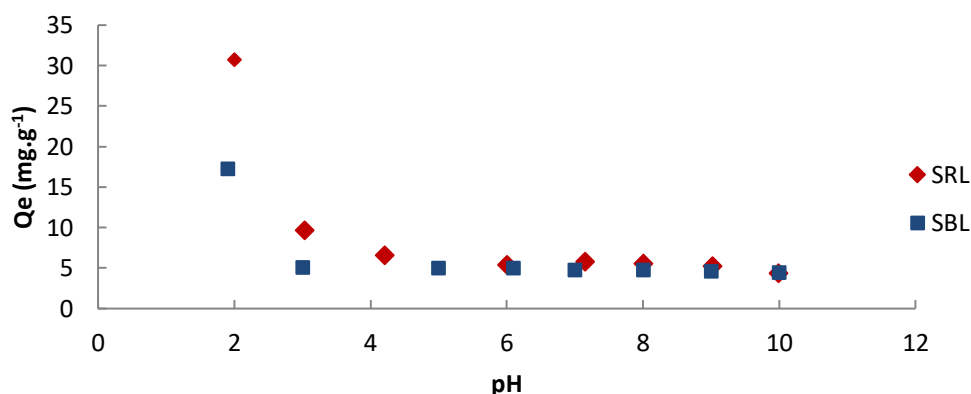


Figure III.3 Influence du pH de la solution sur l'adsorption du SRL/SBL par le « HS »

L'élimination maximale des colorants est obtenue à pH 2 selon la figure III.3, où des capacités d'adsorption de 30 et 17 mg.g⁻¹ sont enregistrées respectivement pour SRL et SBL. Les quantités d'adsorption diminuaient avec l'augmentation du pH de la solution pour atteindre des valeurs plus basses à pH 10. A pH acide, les différents groupes fonctionnels présents à la surface des HS, tels que les groupes amino, hydroxyle et carbonyle, sont protonés et acquièrent une charge superficielle positive. Par conséquent, une forte attraction électrostatique pourrait se produire entre la surface de HS et la molécule de colorant en raison de l'ionisation des groupes fonctionnels HS et des molécules de colorant anioniques chargées négativement (Panić et al. 2013). Les faibles capacités d'adsorption à pH basique sont dues à l'excès d'ions HO⁻ qui déprotonent la surface de HS. Une répulsion électrostatique se produit entre les groupes fonctionnels chargés négativement des colorants anioniques et les sites

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

d'adsorption(Seey et al. 2012).Ces observations ont été rapportées par de nombreux auteurs (Aguedal et al. 2019)(Mao et al. 2009) et(Özcan et al. 2007) en utilisant respectivement la diatomite, la biomasse de *Corynebacteriumglutamicum* et la bentonite.

III.5.2 Effet de la force ionique

Afin d'étudier l'effet des sels sur la sorption du SRL et du SBL par le HS, deux sels ont été utilisés, le NaCl et le Na₂SO₄ pour des concentrations allant de 0.5 à 5 g/l dans un volume de 20ml d'une concentration de 50mg/L pour chaque colorant avec une masse de 20 mg d'adsorbant pendant 2h à une température de 298 K.

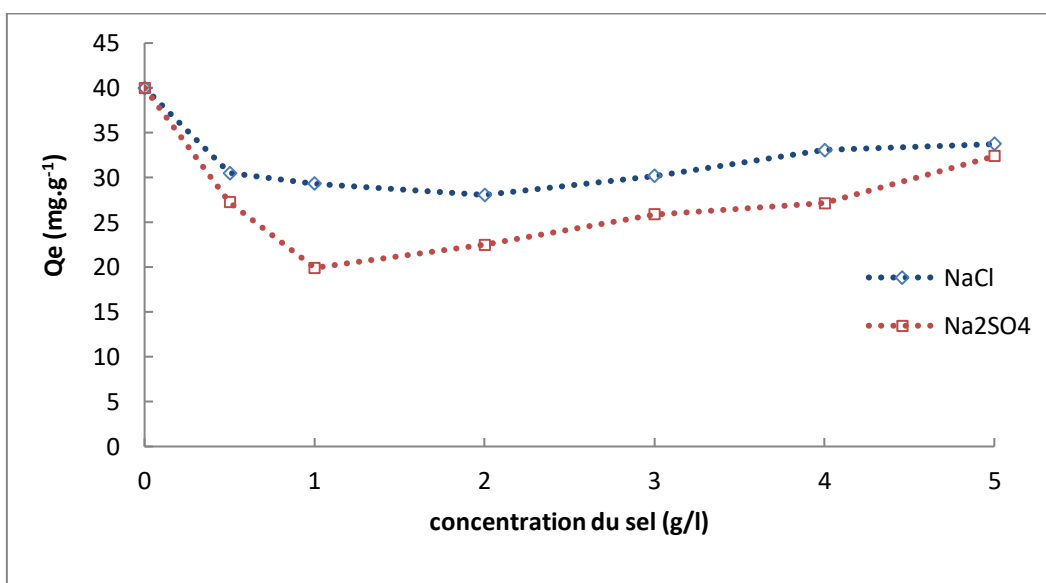


Figure III.4: Effet de concentration des sels « NaCl » et « Na₂SO₄ » sur l'adsorption du SRL par le HS a 298 K

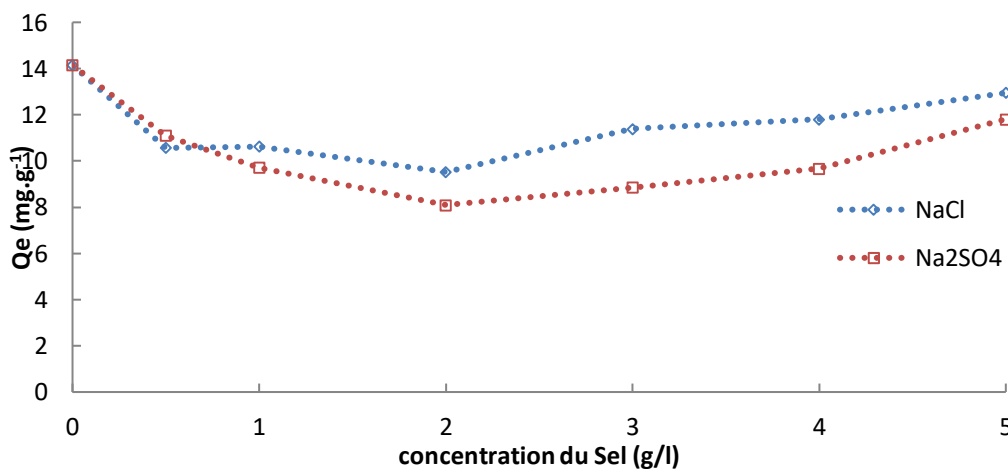


Figure III.5 : Effet de concentration des sels « NaCl » et « Na₂SO₄ » sur l'adsorption du SBL par le HS a 298 K

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

D'après les figures III.4 et III.5 nous remarquons que les deux anions étudiés ont le même effet sur les deux colorants SRL et SBL avec un effet plus accentué pour les sulfates bivalents. Pour le colorant SBL jusqu'à une concentration de 2 g/L en anions la quantité adsorbée est en nette diminution où un taux optimal de diminution de 43 % pour les sulfates et 32% pour les chlorures est atteint. Quant au colorant SRL ou à une concentration de 1 g/L en sulfates la quantité adsorbée diminue de 50 % et pour 2 g/L de chlorures le taux optimal de diminution est de 30%. Cette diminution peut être expliquée par le fait qu'à pH = 2, les substances humiques se trouvent sous la forme protonée, c'est-à-dire qu'elle présente des groupements acides carboxyliques -COOH et amines -NH₃⁺, ces derniers pouvant jouer le rôle de sites d'interaction avec les colorants anioniques, la présence des sels a pour effet de perturber la sorption des colorants en réduisant la force ionique entre les fibres et les colorants acides jusqu'à un optimum de concentration. Au-delà de cette concentration probablement équivalente à la neutralisation des sites actifs d'attractions, les sels en excès favorisent le rapprochement-association des particules par la formation de nouveaux sites de surface où les molécules et agrégat de colorants seraient piégés (Aarfane et al. 2014).

III.5.3 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants

L'effet du temps de contact (temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat) à différentes températures sur l'adsorption des colorants SRL et SBL est illustré dans la figure III.6 et III.7.

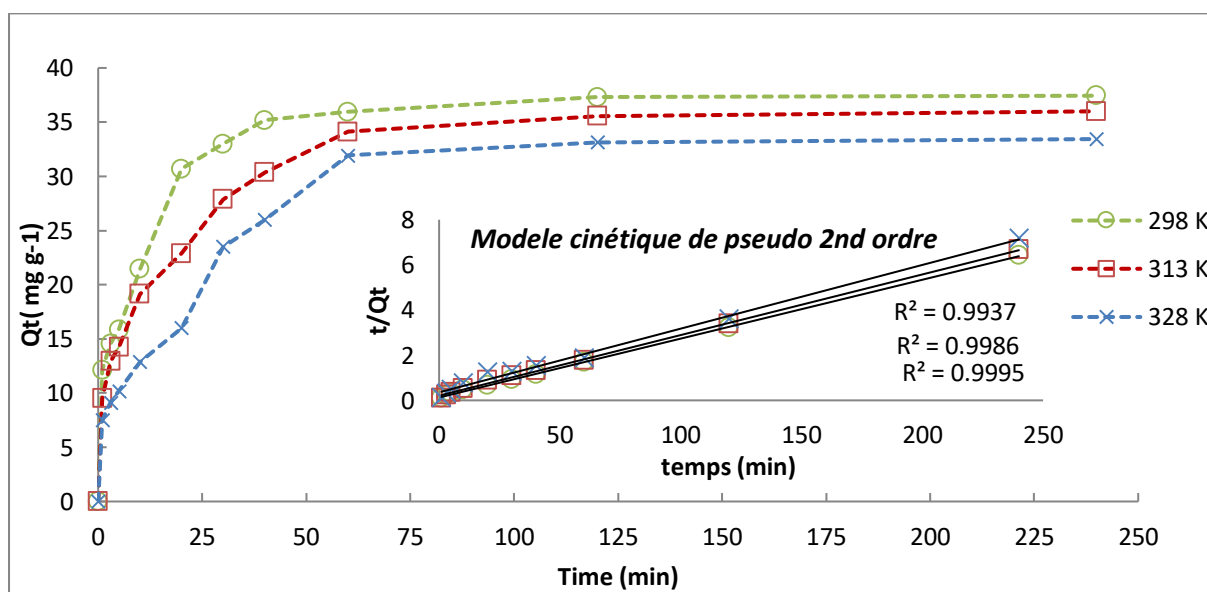


Figure III.6 Effet du temps de contact sur l'élimination du SRL par le HS à 298, 313 et 328K

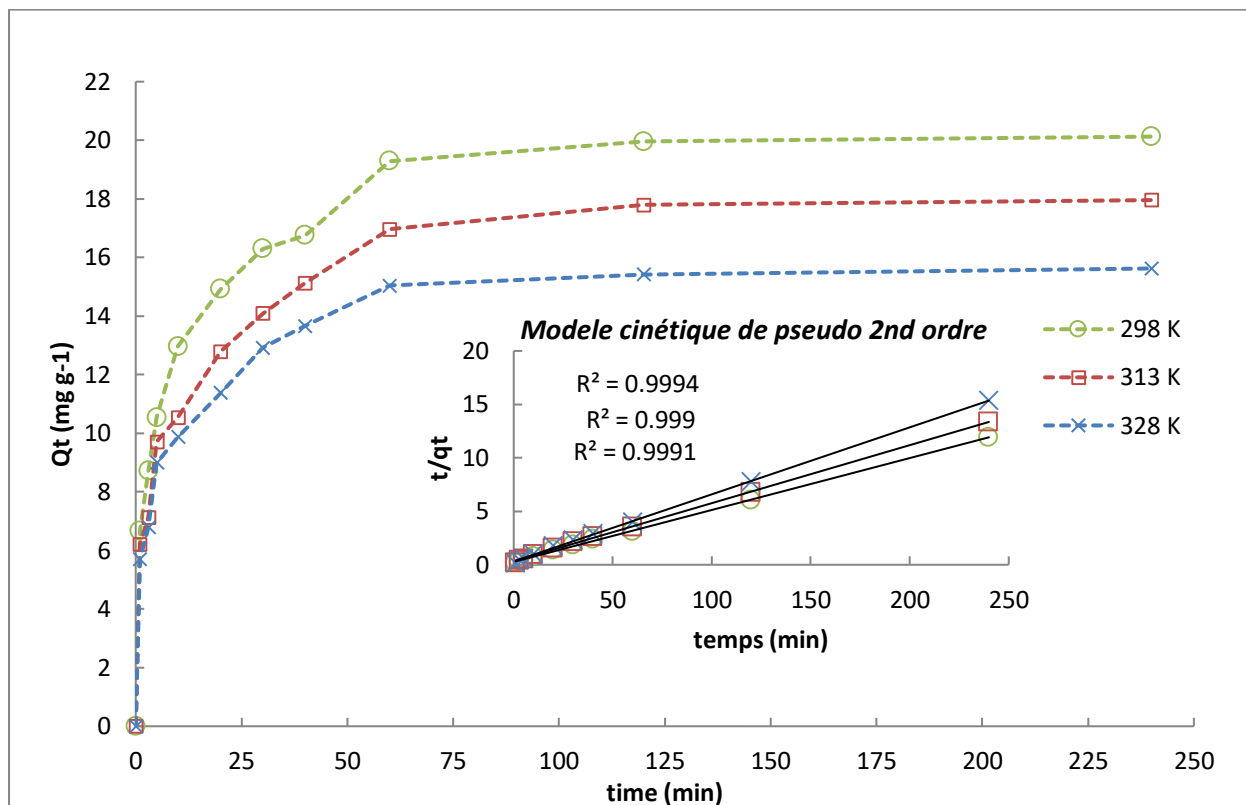


Figure III.7 Effet du temps de contact sur l'élimination du SBL par le HS à 298, 313 et 328K

Nous notons sur les figures III.6 et III.7 que les capacités d'adsorption des deux colorants augmentent rapidement de 0 à 40 min où une grande quantité du SBL et SRL est éliminée, avec un maximum atteint après 60 min indiquant un état d'équilibre, la cinétique d'adsorption ralentit et aucune amélioration n'est observée.

Lorsque la température augmente de 298 à 328 K, nous observons que la capacité d'adsorption des HS pour les deux colorants est favorable à des basses températures et que les quantités adsorbées à l'équilibre ont été réduites de 35,9 (298 K) à 31,9 (328 K) $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le SRL et de 19,3 à 15,04 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour SBL.

Nous suggérons que l'adsorption de SRL et SBL sur les substances humiques est contrôlée par un processus exothermique, un phénomène qui est également caractéristique de l'adsorption physique. Les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et de la diffusion intra-particulaire sont appliqués aux données expérimentales dynamiques afin de déterminer le comportement cinétique des colorants SRL et SBL. Les paramètres cinétiques calculés pour chaque modèle sont indiqués dans les tableaux III.1, III.2 et III.3

Chapitre III Partie expérimentale

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

Tableau III.1 : Les paramètres cinétiques de Modèle de pseudo premier ordre de l'élimination du SRL/SBL par le HS

| Modèle de pseudo premier ordre | | | | | |
|--------------------------------|-----------------|--|--|-------------------------------------|----------------|
| | Temperature (K) | Q _t (exp) (mg g ⁻¹) | Q _t (cal) (mg g ⁻¹) | K ₁ (min ⁻¹) | R ² |
| SRL | 298 | 37,437 | 21,736 | 0,044 | 0,977 |
| | 313 | 36,000 | 24,410 | 0,035 | 0,981 |
| | 328 | 33,437 | 29,137 | 0,039 | 0,970 |
| SBL | 298 | 20,125 | 11,681 | 0,036 | 0,979 |
| | 313 | 17,958 | 10,979 | 0,036 | 0,993 |
| | 328 | 15,625 | 8,036 | 0,033 | 0,954 |

Tableau III.2 : Les paramètres cinétiques de Modèle de pseudo second ordre de l'élimination du SRL/SBL par le HS

| Modèle de pseudo second ordre | | | | | |
|-------------------------------|-----------------|---|--|---|----------------|
| | Température (K) | Q _{e(cal)} (mg g ⁻¹) | K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | h (mg g ⁻¹ min ⁻¹) | R ² |
| SRL | 298 | 38,462 | 0,0053 | 7,874 | 0,999 |
| | 313 | 38,461 | 0,0032 | 4,831 | 0,998 |
| | 328 | 35,714 | 0,0022 | 2,824 | 0,993 |
| SBL | 298 | 20,833 | 0,0086 | 3,745 | 0,999 |
| | 313 | 18,518 | 0,0087 | 3,012 | 0,999 |
| | 328 | 16,129 | 0,0121 | 3,154 | 0,999 |

Tableau III.3 : Les paramètres cinétiques de Modèle de diffusion intra-particulaire de l'élimination du SRL/SBL par le HS

| Modèle de diffusion intra-particulaire | | | | | | | |
|--|-----------------|---|--------------------------------------|----------------|---|--------------------------------------|----------------|
| | Température (K) | K _{id 1} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2}) | C ₁ (mg.g ⁻¹) | R ² | K _{id 2} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2}) | C ₂ (mg.g ⁻¹) | R ² |
| SRL | 298 | 4,738 | 6,748 | 0,976 | 0,276 | 32,99 | 0,995 |
| | 313 | 3,927 | 5,871 | 0,995 | 0,232 | 32,58 | 0,850 |
| | 328 | 3,544 | 2,661 | 0,961 | 0,185 | 30,72 | 0,831 |
| SBL | 298 | 1,900 | 5,780 | 0,952 | 0,102 | 18,61 | 0,824 |
| | 313 | 1,767 | 4,954 | 0,969 | 0,123 | 16,16 | 0,798 |
| | 328 | 1,470 | 4,779 | 0,965 | 0,073 | 14,52 | 0,932 |

A partir des résultats de la cinétique présentés dans les tableaux ci-dessus, nous observons que les coefficients de détermination R² donnés par le modèle de pseudo-second ordre

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

s'approchent plus de l'unité que ceux de modèle de pseudo premier ordre. De plus, les quantités fixées à l'équilibre Q_e sont de l'ordre de 38,462 ; 38,461 et 35,71 mg.g^{-1} pour le SRL qui sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement de l'ordre de 37,44 ; 36 et 33.43 mg.g^{-1} , ainsi pour les Q_e de l'adsorption du SBL où les valeurs calculées par le modèle Pseudo Second Ordre 20,83 ; 15,51 et 16,129 sont en adéquation avec les valeurs expérimentales 20,12 ; 17,95 et 15,63 à 298 ; 313 et 328 K respectivement . Cela confirme fortement l'adéquation cinétique de SRL et de SBL au modèle de pseudo-second ordre.

Nous avons représenté le modèle intra particulaire pour les deux colorants dans les figures III 8 et III.9

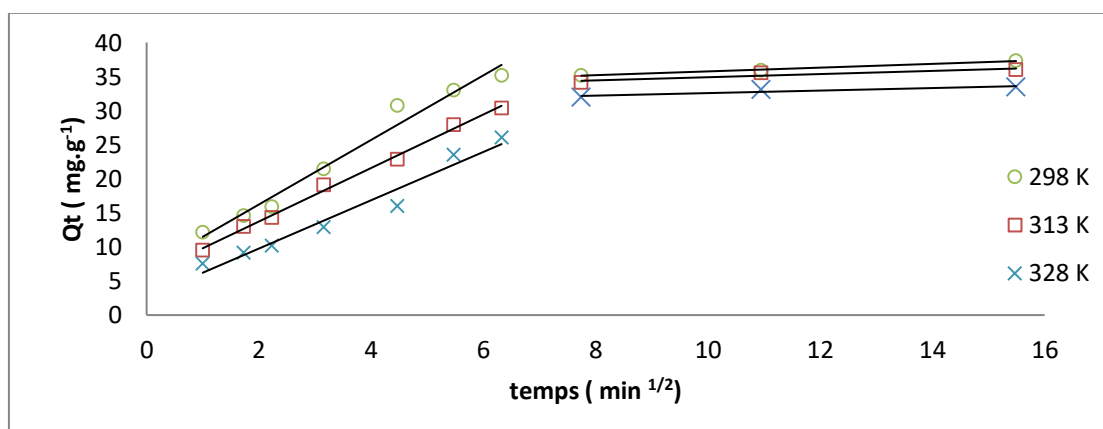


Figure III.8 Représentation de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du SRL sur le HS

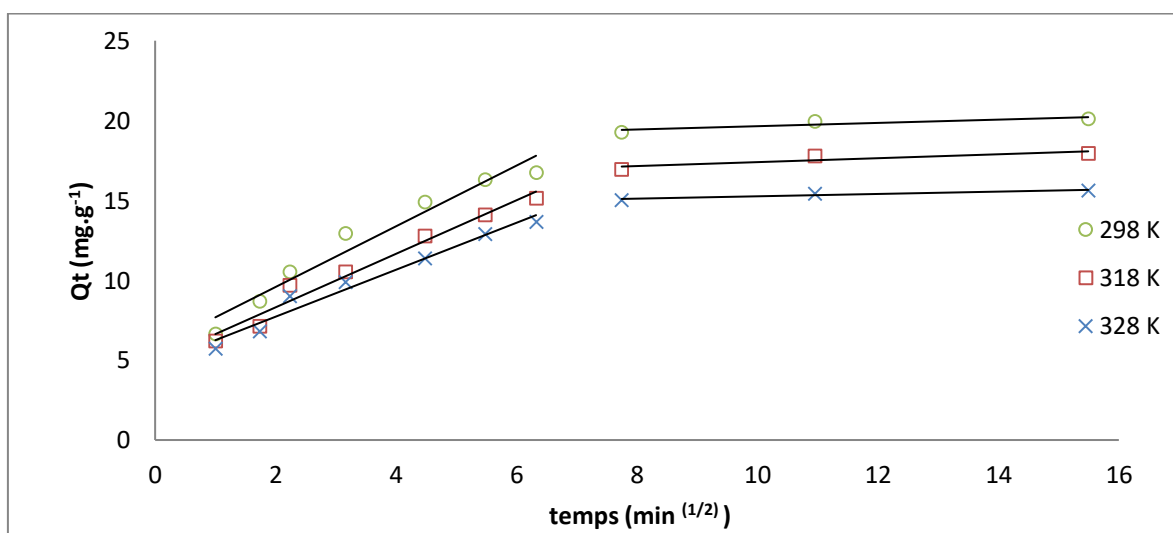


Figure III.9 Représentation de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du SBL sur le HS

D'après les paramètres du modèle de diffusion intra particulaire (Figure III.8 et 9) nous remarquons que la modélisation révèle deux droites linéaires, la première partie donne une indication sur la résistance de transfert de masse externe (Igwe et al. 2007); les vitesses d'adsorption (K_{id1}) de la première linéarité pour les deux colorants sont beaucoup plus importantes que ceux de la 2^{ème} partie qui correspond à la résistance au transfert de masse intraparticulaire; ce qui veut dire que le taux d'adsorption dans les premières minutes est plus rapide puis nous remarquons un ralentissement dans la vitesse, les valeurs de C donnent une indication sur l'épaisseur de la couche limite; où nous voyons en premier lieu l'épaisseur de la couche limite est assez faible par rapport à la deuxième partie ce qui confirme le ralentissement de taux d'élimination en fonction du temps, alors dans le cas d'élimination des deux colorants SRL et SBL ; la diffusion intra particulaire est l'un des facteurs limitant du processus d'adsorption. (Balarak et al. 2016) rapportent que la principale hypothèse limitante la vitesse de la biosorption pourrait être les forces de valence impliquées par le partage ou l'échange d'électrons entre le biosorbant et l'adsorbat. (Akar et al. 2009) suggèrent que la cinétique de biosorption de la plupart des colorants est compatible avec le modèle de pseudo-second ordre, grâce à l'interaction avec différents groupes fonctionnels de surface des biosorbants.

III.5.4 Effet de la concentration initiale des colorants

L'effet de la concentration initiale sur les expériences d'élimination des colorants SRL et SBL a été étudié dans une gamme de 20 à 500 mg.L⁻¹) à différentes températures (298, 313 et 328K). L'élimination des colorants augmente en augmentant les concentrations initiales des colorants, comme le montre la figure III.10 et III.11. Ensuite, ce comportement se ralentit par l'augmentation des concentrations initiales de colorant due à la saturation des sites disponibles sur l'adsorbant pour atteindre un maximum d'élimination de 68,25 ; 65,62 et 61,37 % pour le SRL et de 10,32 ; 9,66 et 8 % pour le SBL à 298 ; 313 et 328 respectivement.

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

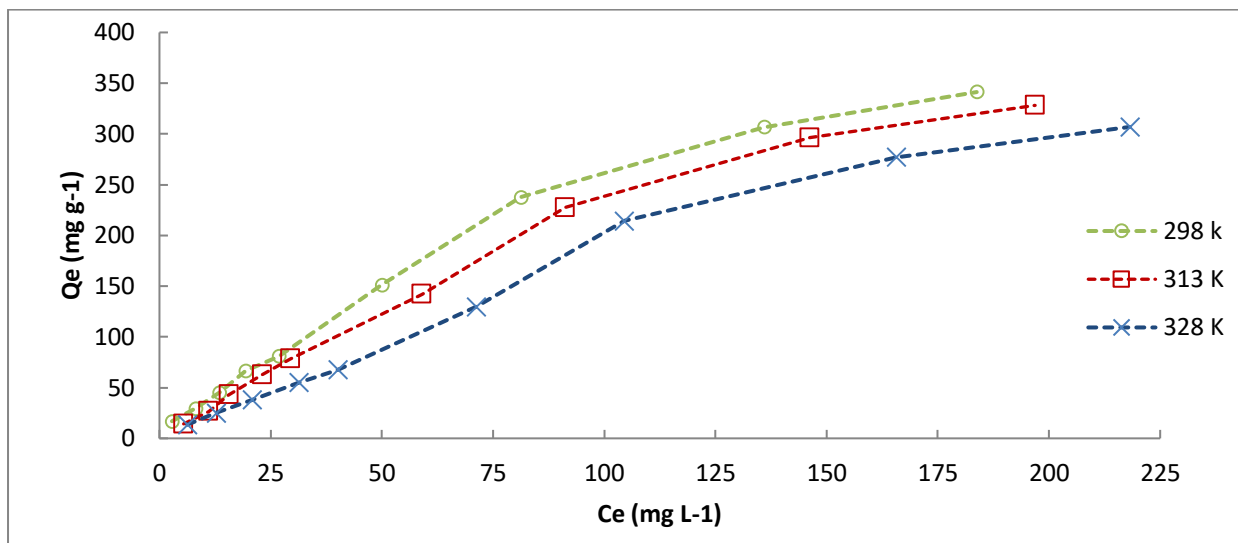


Figure III.10: les isothermes d'adsorption du SRL par le HS à 298, 313 et 328 K

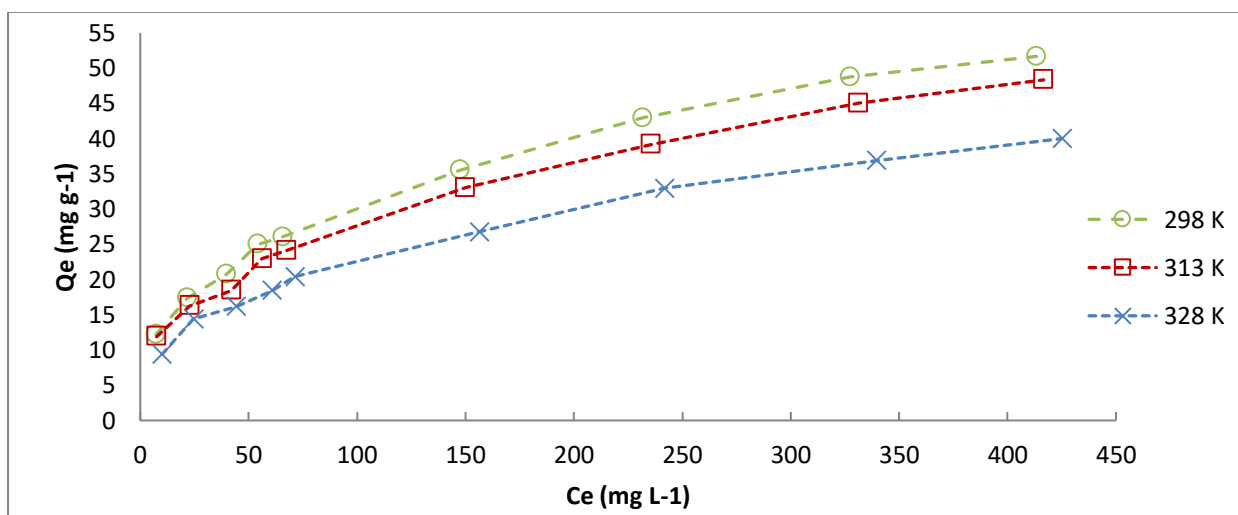


Figure III.11 : isothermes d'adsorption du SBL par le HS à 298, 313 et 328 K

Les figures III.10 et 11 montrent que l'adsorption des colorants diminue avec l'augmentation de la température, ce qui indique que l'élimination du SRL et du SBL en solution aqueuses est favorable à basses températures donc un processus d'adsorption exothermique.

Nous avons modélisé les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de trois modèles : le modèle de Langmuir (Figure III.12, III 13 pour le SRL et le SBL respectivement), le modèle de Freundlich (Figure III.14, III.15 pour le SRL et le SBL respectivement) et le modèle Redlich-Peterson. Cette description des isothermes d'adsorption permet de décrire et de prédire correctement par quel phénomène les colorants ont été fixés sur les matériaux.

La précision de l'ajustement d'un modèle avec les données expérimentales est indiquée par le coefficient de détermination R^2 et l'erreur relative moyenne E (%). Les principaux paramètres, caractérisant chaque modèle d'isotherme, sont regroupés dans les tableaux III.4, III.5 et III.6

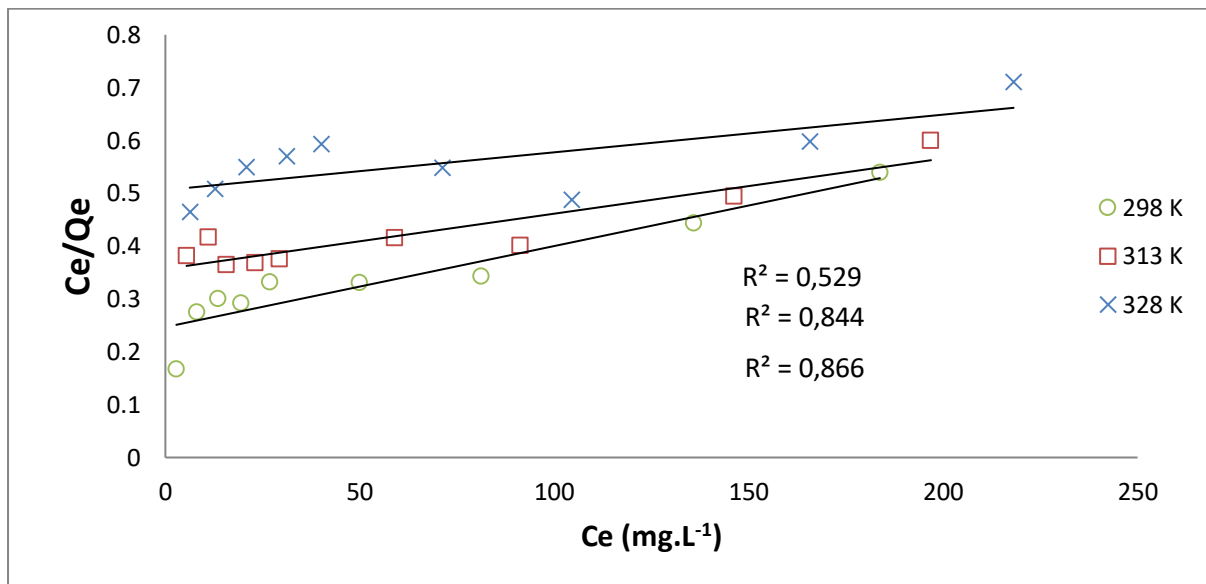


Figure III.12 Modélisation des isothermes d'adsorption du SRL par le modèle de Langmuir

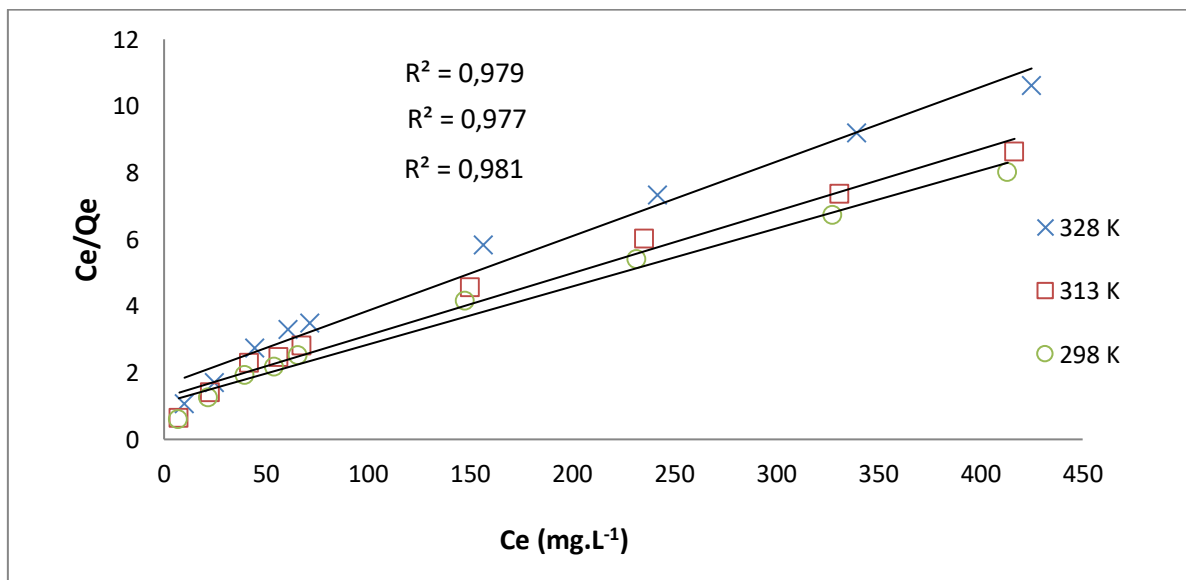


Figure III.13 Modélisation des isothermes d'adsorption du SBL par le modèle de Langmuir

Les paramètres du modèle Langmuir concernant l'adsorption du SBL et du SRL sont regroupés dans le tableau III.4

Chapitre III Partie expérimentale

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

Tableau III.4: Paramètres du modèle « Langmuir » pour l'adsorption du SBL et du SRL

| | SBL | | | | SRL | | | |
|-------|---------------------------|---------------------------|-------|-------|---------------------------|---------------------------|-------|-------|
| | Q_m ($mg\ g^{-1}$) | K_L ($L\ mg^{-1}$) | R^2 | E(%) | Q_m ($mg\ g^{-1}$) | K_L ($L\ mg^{-1}$) | R^2 | E (%) |
| 298 K | 58,82 | 0,0154 | 0,981 | 13,20 | 666,66 | 0,0061 | 0,866 | 7,04 |
| 313 K | 55,55 | 0,0145 | 0,977 | 14,98 | 1000 | 0,0028 | 0,844 | 5,28 |
| 328 K | 45,45 | 0,0135 | 0,979 | 12,72 | 1428,57 | 0,0014 | 0,529 | 9,99 |

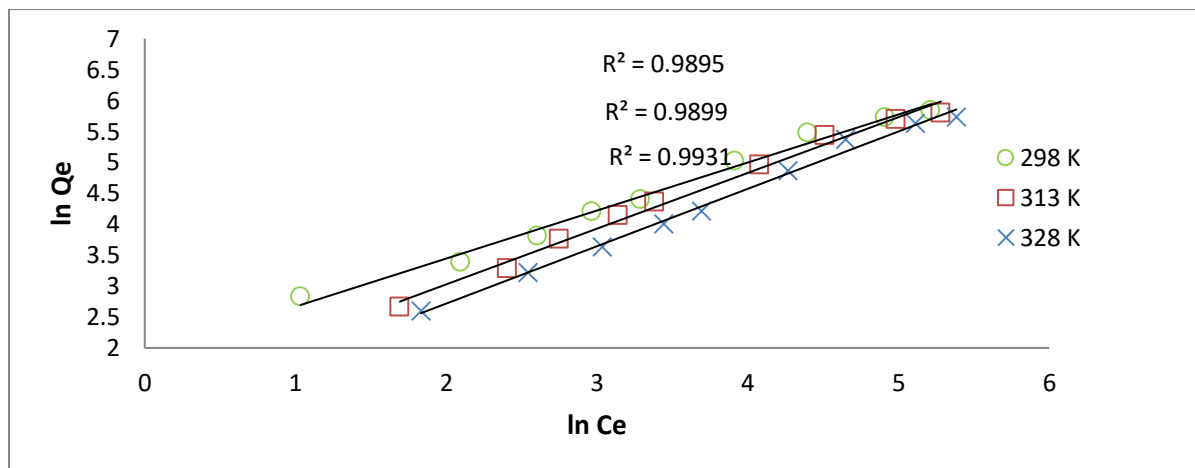


Figure III.14 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du SRL par le modèle de Freundlich

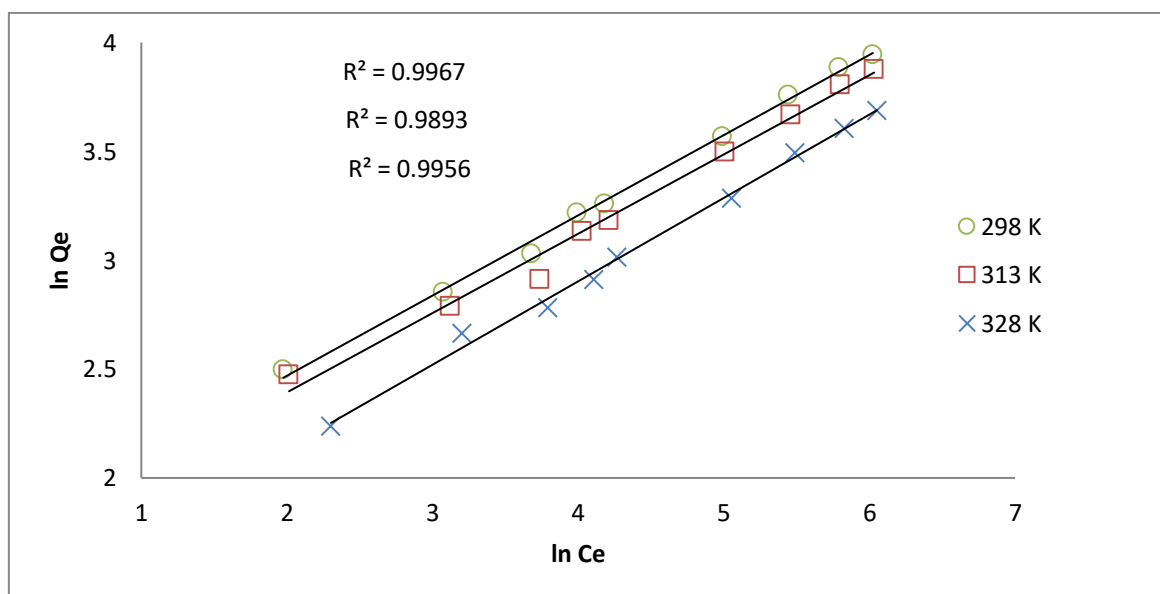


Figure III.15 Modélisation des isothermes d'adsorption du SBL par le modèle de Freundlich

Chapitre III Partie expérimentale

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

Les paramètres du modèle Freundlich concernant l'adsorption du SBL et du SRL sont regroupés dans le tableau III.5

Tableau III.5: Paramètres de modélisation « Freundlich » de SBL et SRL

| | SBL | | | | SRL | | | |
|--------------|--------|-----------------------|----------------|------|--------|-----------------------|----------------|------|
| | n | $K_F(L \cdot g^{-1})$ | R ² | E(%) | n | $K_F(L \cdot g^{-1})$ | R ² | E(%) |
| 298 K | 2,7173 | 5,65 | 0,996 | 2,11 | 1,0787 | 6,6326 | 0,989 | 6,56 |
| 313 K | 2,7472 | 5,28 | 0,989 | 3,25 | 1,1111 | 3,4042 | 0,989 | 9,52 |
| 328 K | 2,6109 | 3,94 | 0,995 | 2,29 | 1,2887 | 2,3655 | 0,993 | 8,95 |

Les paramètres du modèle Redlich-Peterson concernant l'adsorption du SBL et du SRL sont regroupés dans le tableau III.6

Tableau III.6: Paramètres de modélisation « Redlich-Peterson » de SBL et SRL

| | SBL | | | | | SRL | | | | |
|--------------|--------------------------|---------|---------------------------|----------------|------|--------------------------|---------|---------------------------|----------------|------|
| | $K_{RP}(L \cdot g^{-1})$ | β | $a_{RP}(mg \cdot L^{-1})$ | R ² | E(%) | $K_{RP}(L \cdot g^{-1})$ | β | $a_{RP}(mg \cdot L^{-1})$ | R ² | E(%) |
| 298 K | 16,15 | 0,638 | 2,698 | 0,997 | 2,61 | 2,183 | 0,850 | 0,0048 | 0,983 | 9,59 |
| 313 K | 15,00 | 0,633 | 2,798 | 0,994 | 3,29 | 2,990 | 0,897 | 0,0060 | 0,990 | 5,83 |
| 328 K | 11,39 | 0,627 | 2,693 | 0,997 | 2,44 | 5,002 | 0,566 | 0,0800 | 0,986 | 8,68 |

Les paramètres de langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson à différentes températures sont énumérées dans les tableaux III.4, III.5 et III.6. Selon les valeurs de coefficients de corrélations qui étaient généralement proches de l'unité ainsi que les pourcentages des erreurs relatives E assez petites ; le modèle de Freundlich s'adapte largement aux isothermes d'adsorption du SRL et SBL. Le modèle de Freundlich est un modèle d'adsorption non linéaire, qui englobe l'hétérogénéité de la surface et l'hétérogénéité de l'environnement, la répartition exponentielle des sites et de leurs énergies. Dans le modèle d'adsorption de Freundlich, K_F est une mesure du degré de la force d'adsorption, tandis que n est utilisé comme indicateur de l'intensité de l'adsorption. Si l'adsorption reste constante ($n = 1$) ou diminue avec la concentration en soluté croissante ($n < 1$) (Zeng et al. 2006) et vice versa avec ($n > 1$) qui signifie une augmentation de l'intensité et la faisabilité de l'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale.

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

Grâce à l'analyse des données obtenues dans le cadre de nos expériences, nous constatons que les valeurs de n du modèle de Freundlich sont toutes supérieures à 1 et <10 ce qui indique que l'adsorption de nos colorants sur le HS est favorable et a un aspect physique (Vimonses et al. 2009).

L'équation de Redlich-Peterson comprend trois paramètres ajustables dans une isotherme empirique. Cette équation est largement utilisée comme compromis entre les systèmes de Langmuir et de Freundlich. L'équation pour ce modèle est :

$$Q_e = \frac{K_{RP}C_e}{1+a_{RP}C_e^\beta} \quad \text{Eq (III.1)}$$

Où K_{RP} et β sont les constantes R-P. Lorsque la valeur de β est égale à 1, l'équation ci-dessus est réduite à l'isotherme de Langmuir, alors qu'elle est réduite à une isotherme de Freundlich si la valeur du paramètre $a_{RP}C_e^\beta$ est nettement supérieure à 1 (Belhachemi et Addoun, 2011).

Selon les résultats obtenus par le modèle de R-P ; le modèle est largement applicable avec des coefficients de détermination $> 0,98$ et $E < 10 \%$, Nous remarquons aussi que le paramètre $a_{RP}C_e^\beta$ est supérieur à l'unité (nettement supérieur à 1) ce qui vient de confirmer l'adéquation du modèle de Freundlich.

III.5.5 Etude thermodynamique

Nous avons noté dans les résultats expérimentaux auparavant que les taux d'adsorption des colorants diminuent avec l'augmentation de la température. Ce phénomène, en accord avec la loi d'Arrhenius, laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et dont chaque augmentation de la température défavorise son déroulement. Les paramètres thermodynamiques relatifs aux systèmes adsorbant/adsorbat ont été déterminés en suivant l'évolution de $\ln K_D$ en fonction de $1/T$ présentée dans la figure III.16 (Bouberka et al. 2005). Les coefficients de distribution K_D (Eq.III.2) correspondant à l'adsorption de SRL et SBL sur HS ont été utilisés pour déterminer les paramètres thermodynamiques : l'enthalpie ΔH° (kJ mol⁻¹), l'énergie de Gibbs ΔG° et l'entropie (J mol⁻¹ K⁻¹) ΔS° en appliquant les équations suivantes :

Chapitre III Partie expérimentale

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{Eq.III.2})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R.T} \quad (\text{Eq.III.3})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T . \Delta S^\circ \quad (\text{Eq.III.4})$$

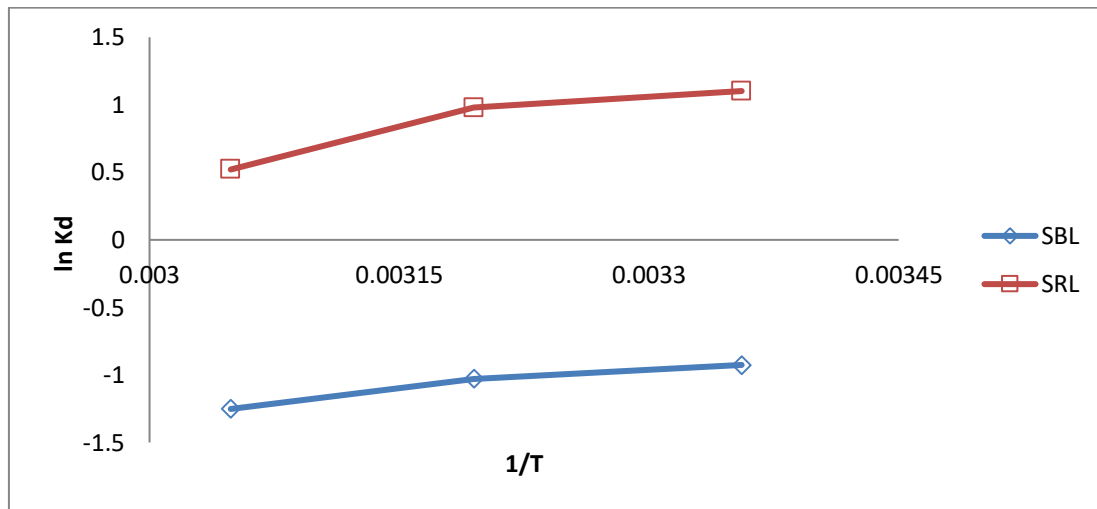


Figure III.16 Evolution de ln Kd en fonction de 1/T

ΔH° et ΔS° ont été calculés à partir de la pente et de l'interception de la courbe de Van'tHoff de $\ln K_d$ contre $1/T$. Les paramètres calculés obtenus à partir des équations (III.3 et 4) sont rassemblés dans le tableau III.5

Tableau III.7. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du SRL et du SBL sur les HS

| Colorant | ΔH (kJ/mol) | ΔS (J/mol.K) | ΔG (kJ/mol) | | |
|----------|------------------------|----------------------|---------------------|-------|-------|
| | | | 298 K | 313 K | 328 K |
| SBL | -8,77 | -36,95 | 2,24 | 2,79 | 3,35 |
| SRL | -15,58 | -42,64 | -2,87 | -2,23 | -1,59 |

Les valeurs négatives de ΔG° pour le SRL indiquent que l'adsorption sur HS est spontanée à basses températures, tandis que l'adsorption de SBL est défavorable et non spontanée à hautes températures en raison de la valeur positive de ΔG° (Grigatti et al. 2004). Les valeurs négatives de ΔH confirment la nature exothermique de la réaction du mécanisme d'élimination de SRL et SBL sur le HS. Les valeurs négatives de ΔS° des deux colorants

suggère également la diminution du caractère aléatoire et de l'interface solide / solution lors de l'adsorption du SRL et SBL sur HS (Elmoubarki et al. 2015) ;(Belhamdi et al. 2016).

III.6 Co-adsorption/ Adsorption en solution binaire

Les rejets industriels se composent généralement d'un ou plusieurs colorants de différentes familles mélangés les uns aux autres. Les composants multiples à plusieurs colorants sont généralement présents et la multiplicité peut affecter leur comportement. Il peut y avoir des interactions entre différents colorants. Leurs effets concurrentiels ou synergiques ne devraient pas être ignorés. Dans ce contexte nous avons jugé utile d'étudier l'élimination d'un mélange des deux colorants SBL et SRL à la fois par les substances humiques. L'étude commence par une analyse spectrale UV visible ou une solution du mélange binaire a été analysée dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 400 et 800 nm dans le but de vérifier si la composition du mélange n'influe pas sur la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant. Le résultat est présenté dans la figure III.17

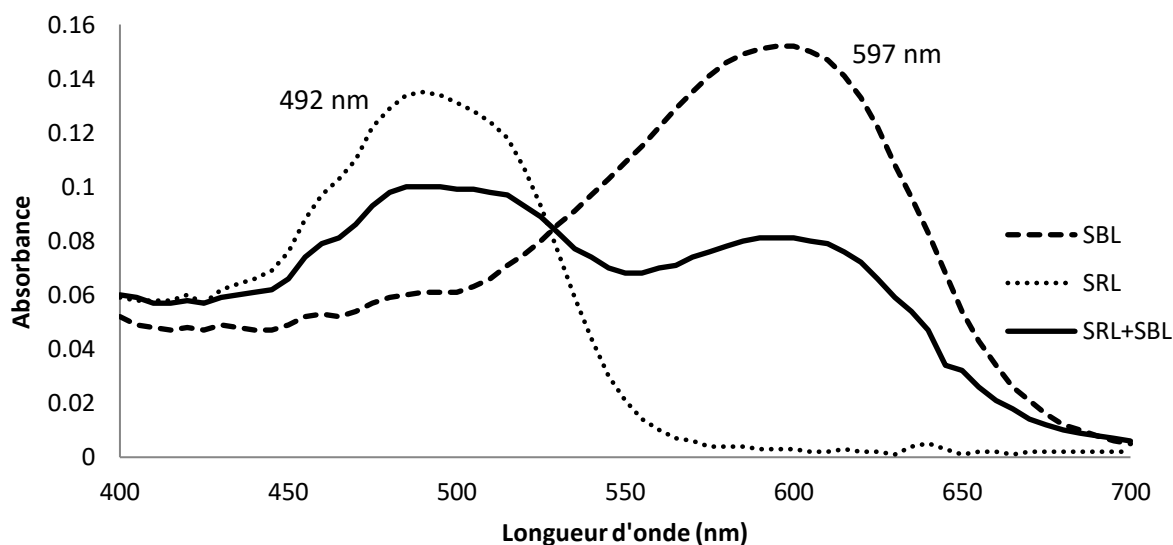


Figure III.17 : Courbe de balayage pour les deux colorants SRL et SBL en mono-soluté et en mélange binaire SRL-SBL

Le spectre de la figure III.17, balayage du mélange des deux colorants SBL et SRL en solution binaire a révélé deux bandes espacées et identiques à ceux en mono-soluté (pas de chevauchement ou superposition des bandes), ceci est dû à l'écart entre les longueurs d'ondes caractéristiques des deux colorants de 492 et 597 nm respectivement pour le SRL et le SBL. Pour cela, les mêmes longueurs d'ondes seront utilisées pour le reste des analyses en solution

binaire. Toutefois, nous devons aussi tenir compte de l'absorption résiduelle du colorant 2 à $\lambda_{\max 1}$ et vice versa.

Pour les systèmes binaires, toutes les solutions ont été préparées avec des solutions de masse égale par exemple, $C_{0,1} = C_{0,2}$ pour un système binaire comprenant les composants 1 et 2. Les concentrations massiques pour les colorants sont habituellement utilisées dans la pratique industrielle, et ceci a été adopté dans la présente étude (Choy et al. 2000).

III.6.1 Effet de temps sur l'adsorption du SRL et du SBL dans le mélange SRL-SBL

Des expériences d'adsorption en batch ont été effectuées à une concentration de 50 mg.L^{-1} pour chaque solution binaire. Dans chaque expérience une série de 20 ml de solutions binaires de colorant avec 20 mg de HS a été placée dans un shaker (bain) à 25°C et aux intervalles appropriés, l'adsorbant a été séparé de la solution par centrifugation. La quantité de colorant adsorbé par unité de masse de HS au temps t a été calculée par :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V$$

Où C_0 est la concentration initiale de chaque colorant, C_t est sa concentration à tout moment, V est le volume de la solution et m est la masse de l'adsorbant.

L'effet du temps de contact a été étudié sur un mélange binaire de 50 :50 % avec une concentration initiale de 50 mg.L^{-1} pour chaque colorant. Un volume total de 100 ml de la solution binaire a été mélangé avec 0.1 g de HS et on a fait varier le temps de contact de 1 à 240 minutes. Les résultats expérimentaux sont illustrés dans le graph de la figure III.18

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

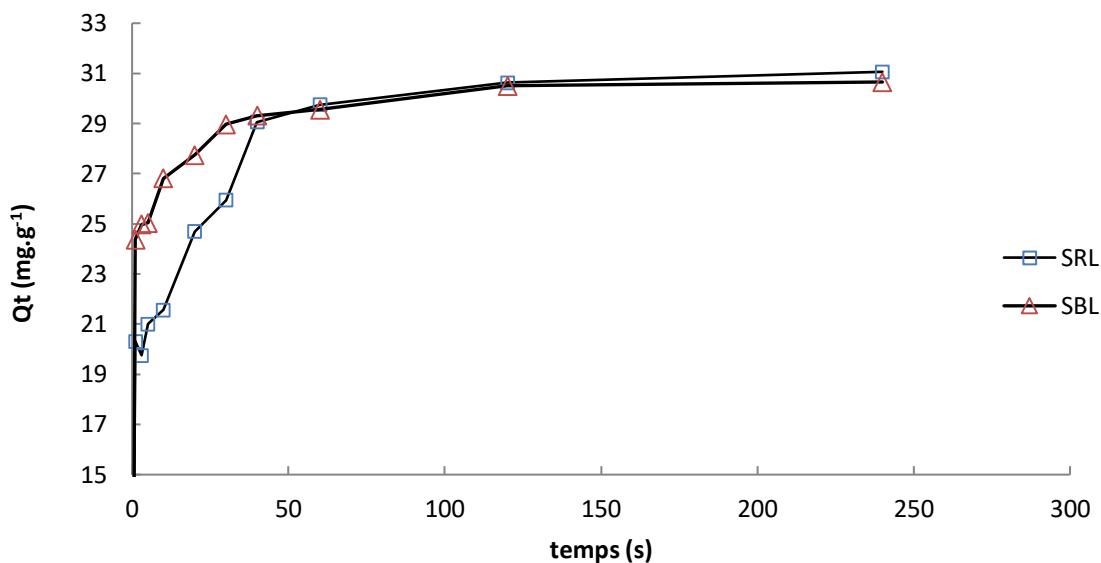


Figure III.18 : Effet du temps de contact sur l'élimination du SBL et SRL par le HS à 298 K en solution binaire SRL-SBL à 298 K, $C_i=50 \text{ mg.L}^{-1}$ et $\text{pH}=2$

D'après le graph de la Figure III.18, l'adsorption des deux colorants est assez rapide avec un taux d'élimination de 40 % et 49 % dans seulement une (01) minute de contact pour SRL et SBL respectivement pour atteindre une élimination maximale de 62 % pour les deux colorants dans 60 minutes de contact avec le HS. Comparant ces résultats avec l'adsorption simple d'un seul colorant, qui a eu à peu près le même temps d'équilibre de 60 minutes pour les deux colorants, le taux d'élimination du SRL qui a atteint les 74 % a remarquablement diminué en présence du SBL. Contrairement au SRL, l'élimination du SBL a augmenté de 40 % en adsorption simple à 62 % en mélange binaire.

III.6.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les valeurs expérimentales de l'étude cinétique d'adsorption ont été préliminairement étudiées par les deux modèles de Lagergren de pseudo premier et second d'ordre (Figure III.19 et III.20).

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

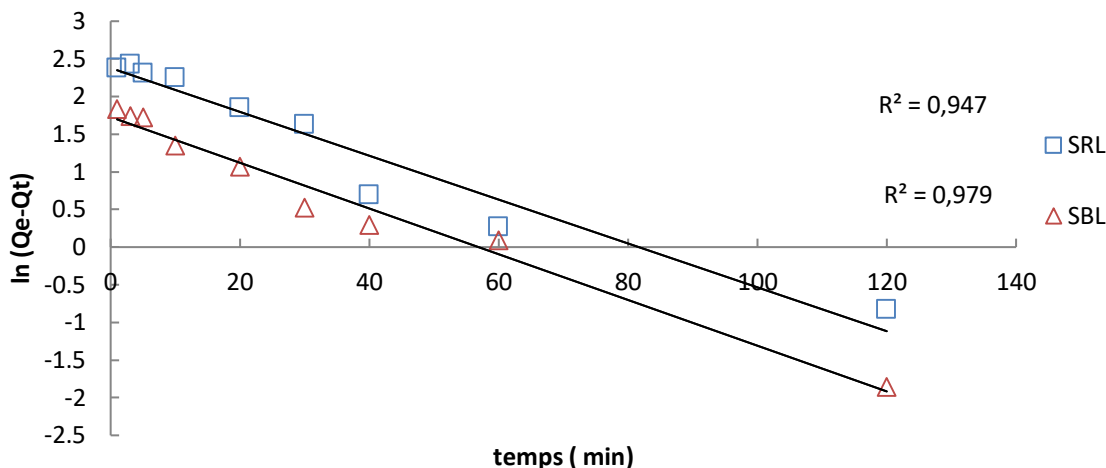


Figure III.19 Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo premier ordre de l'adsorption du SRL et SBL en mélange binaire SRL-SBL

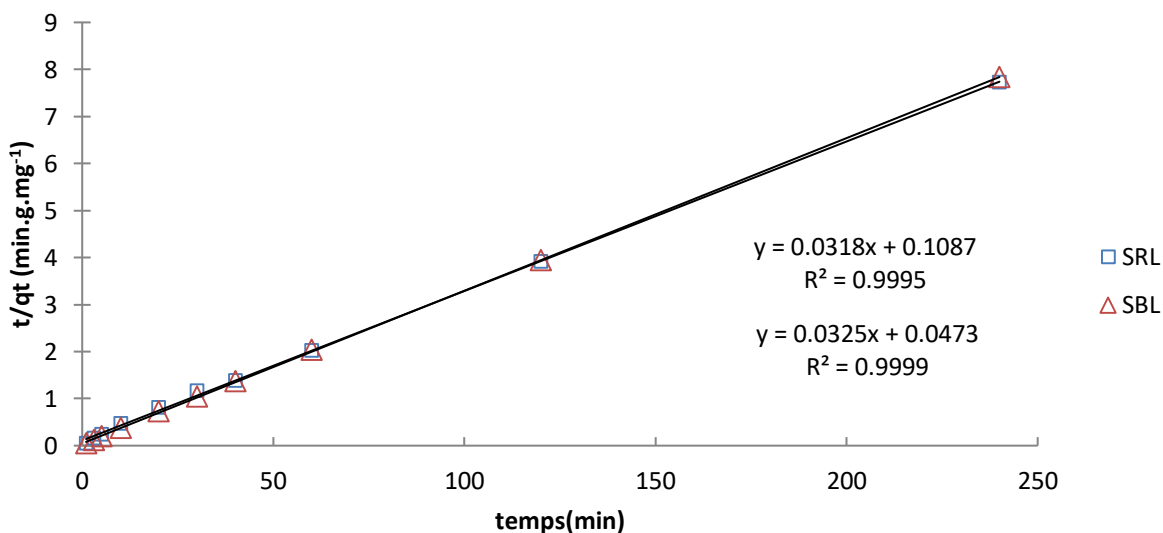


Figure III.20 Représentation graphique du modèle cinétique de pseudo second ordre de l'adsorption du SRL et SBL en mélange binaire SRL-SBL

Les figures III.19 et III.20, montrent que le modèle de pseudo second ordre est plus adéquat aux résultats expérimentaux des deux colorants en mélange binaire avec des coefficients de corrélation assez élevé (0,999). Les paramètres du modèle sont regroupés dans le tableau III.18

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

Tableau III.8 Paramètres du modèle cinétique de PSO (en mono-soluté et en mélange binaire)

| Modèle pseudo second ordre (PSO) | | | | |
|---|-------------------------|--|---|----------------------|
| | Type de solution | Q_e (cal) (mg g⁻¹) | K₂ (g mg⁻¹ min⁻¹) | R² |
| SRL | Mono-soluté | 38,462 | 0,0053 | 0,999 |
| | Mélange binaire | 32,25 | 0,0089 | 0,999 |
| SBL | Mono-soluté | 20,833 | 0,0086 | 0,999 |
| | Mélange binaire | 31,25 | 0,047 | 0,999 |

D'après les paramètres du modèle de PSO présentés au tableau III.8, nous remarquons que la quantité adsorbée en équilibre à partir d'une concentration initiale de 50 mg.L⁻¹ pour le SRL a diminué de 38,46 mg.g⁻¹ en mono-soluté à 32,25 mg.g⁻¹ en mélange binaire (présence du SBL); tandis que pour le SBL, la quantité adsorbée en équilibre augmente de 20,83 mg.g⁻¹ en mono-soluté à 31,25 mg.g⁻¹ en présence du SRL. La vitesse d'élimination K₂ a augmenté en mélange binaire par rapport en mono-soluté pour les deux colorants, ce qui explique l'adsorption rapide (40 et 49 % du SBL et SRL respectivement) en seulement une (01) minute de contact. On peut dire alors que la présence du SRL a favorisé l'élimination du SBL en plus grands quantités tandis que la présence de ce dernier a servi comme un facteur de ralentissement pour l'élimination du SRL.

Bien que des progrès considérables ont été atteints pour comprendre la thermodynamique (équilibre) d'adsorption, la recherche dans le domaine de la cinétique l'adsorption a besoin de plus d'attention. Les principaux problèmes en étudiant la cinétique d'adsorption est la configuration expérimentale et aussi la difficulté de la modélisation. (Azizian et al. 2008).

Des Modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ont été largement utilisés pour modéliser les données d'adsorption d'un système d'un seul composant. Ces modèles ne conviennent pas vraiment à la modélisation cinétique d'adsorption compétitive. Récemment, un nouveau modèle de modélisation a été proposé pour l'adsorption compétitive à l'interface solide / solution basé sur théorie des taux statistiques SRT (Azizian et al. 2008) Eqs. III.5 et III.6 expriment les équations d'adsorption compétitive basées sur le modèle de SRT.

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

$$\frac{d\theta_A}{dt} = K_{a(A)} \frac{C_A(1-\theta_A-\theta_B)}{\theta_A} - K_{d(A)} \frac{\theta_A}{C_A(1-\theta_A-\theta_B)} \text{Eq (III.5)}$$

$$\frac{d\theta_B}{dt} = K_{a(B)} \frac{C_B(1-\theta_A-\theta_B)}{\theta_B} - K_{d(B)} \frac{\theta_B}{C_B(1-\theta_A-\theta_B)} \text{Eq (III.6)}$$

Avec C_i la concentration de l'espèce i à chaque instant t , K_a et K_d sont les constants de taux d'adsorption et de désorption et $\theta_i = \frac{q_{i,t}}{q_m}$ est la surface de couverture, $q_{i,t}$ est la quantité de l'espèce i adsorbé par unité de masse à chaque instant t et q_m est capacité d'adsorption maximum (i.e. $q_m = q_{mA} + q_{mB}$). (Azizian et al. 2008)

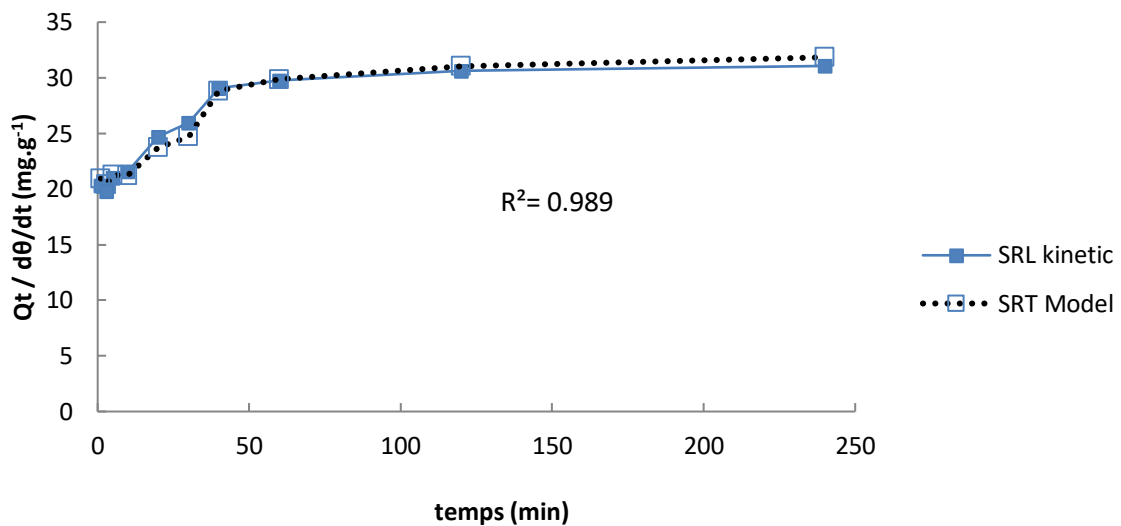


Figure III.21 Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de SRL dans le mélange binaire (SRL-SBL) basées sur le modèle SRT

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

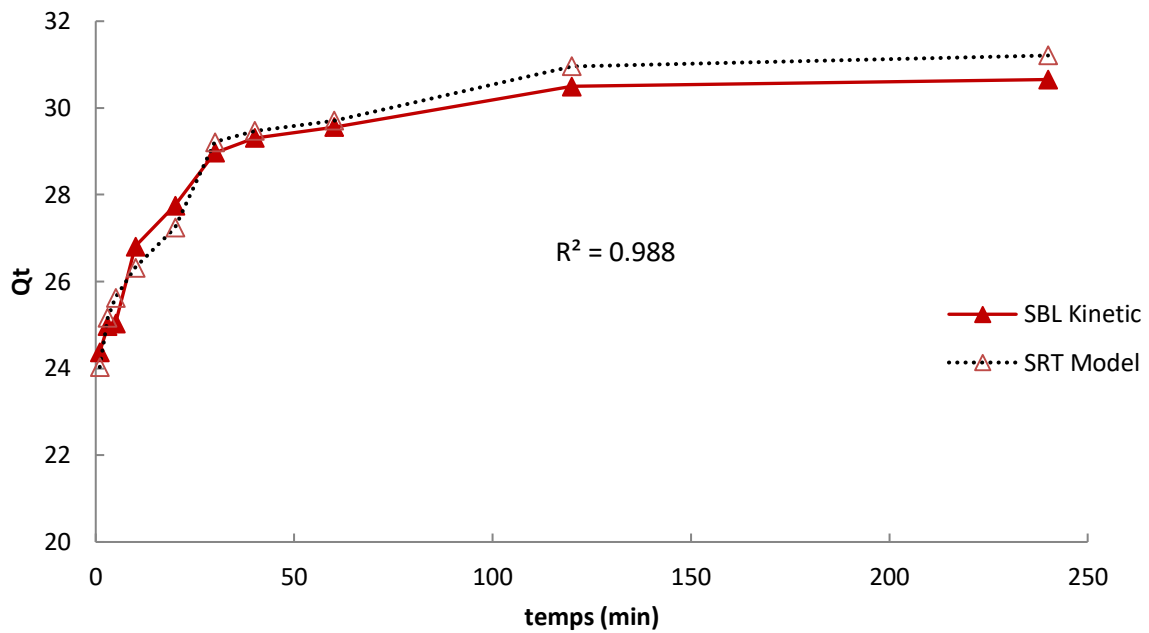


Figure III.22 Modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption de SBL dans le mélange binaire (SRL-SBL) par le modèle SRT

Les figures III.22 et III.23, montrent que les données expérimentales de la cinétique d'adsorption du SRL et du SBL sont en bon accord avec les valeurs prédites de Q_t (points discontinus) calculés d'après le modèle SRT. Les résultats de l'ajustement sont répertoriés dans le tableau. III.19

Tableau III.9 : Les constantes obtenues par le modèle cinétique SRT pour l'adsorption du SRL et SBL sur le HS de la solution binaire SRL-SBL.

| Solution | SRT | | |
|----------------|----------------------|------------------|-------|
| | k_a (g/mg min) | k_d (mg/g min) | R^2 |
| SRL-SBL | | | |
| SRL | $8,02 \cdot 10^{-6}$ | 0,096 | 0,989 |
| SBL | $1,01 \cdot 10^{-4}$ | 0,204 | 0,988 |

III.6.3 Les isothermes d'adsorption Langmuir à plusieurs composants

Le modèle isotherme de Langmuir est l'un des modèles isothermes d'adsorption les plus utilisés dans la modélisation de comportement de l'adsorption dans différents systèmes (Langmuir 1918). La version modifiée de ce modèle peut être utilisée pour modéliser des systèmes à plusieurs composants. L'équation III.7 révèle les isothermes de Langmuir de chaque composant i dans les systèmes d'adsorption en solution multi composant,

$$q_i = \frac{q_s b_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_j} \quad \text{Eq (III. 7)}$$

Où q_i est la quantité adsorbée de chaque composant en équilibre avec la solution liquide (mg.g^{-1}), q_s est le capacité d'adsorption à saturation (mg.g^{-1}), toutes les variables b sont des paramètres constants de modèle (L.mg^{-1} adsorbat) et C est la concentration en adsorbat (mg.L^{-1}) de chaque composant de la solution liquide. N est le nombre total de composants dans le système et les indices i et j sont des indices représentant chaque composant du système.

Les hypothèses considérées dans l'isotherme le modèle de Langmuir comprennent :

1. Adsorption en monocouche, c'est-à-dire que chaque molécule adsorbée occupe un site d'adsorption,
2. Surface homogène (pas de polarité sur la surface de l'adsorbant),
3. Sites d'adsorption équivalents
4. Pas d'interaction entre les molécules d'adsorbat adsorbé sur des sites adjacents (Abdehagh et al. 2016)

Le modèle isotherme de Langmuir a été considéré dans cette étude pour examiner son applicabilité à prédire les isothermes d'adsorption en multi composant pour tous composants de la solution SRL-SBL. Les modèles Langmuir à plusieurs composants seront également comparés aux modèles de Freundlich et pour prédire la capacité d'adsorption à l'équilibre de chaque composant.

III.6.4 Isothermes d'adsorption de Freundlich à plusieurs composants

L'isotherme de Freundlich est un modèle entièrement empirique sans une base théorique qui est souvent utilisée pour modéliser l'adsorption pour des surfaces adsorbantes hétérogènes

Élimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

(Freundlich 1906). Ce modèle d'isotherme peut être utilisé à la fois pour les systèmes d'un ou plusieurs composants tels que définis dans les équations. (III.8) et (III.9), respectivement.

$$q = KC^n \text{Eq (III.8)}$$

$$q_i = K_i C_i \left(\sum_{j=1}^N a_{ij} C_j \right)^{\frac{1}{n_i} - 1} \text{Eq (III.9)}$$

Où q est la capacité d'adsorption à l'équilibre. Les paramètres de la matrice du modèle a_{ij} sont définis comme des coefficients d'adsorption compétitifs pour les composants dans le système avec les éléments diagonaux $a_{11} = a_{22} = \dots = a_{NN} = 1$. K et n sont les constantes d'isotherme déterminées à partir des systèmes mono-composants. C est la concentration en adsorbat (mg.L^{-1}) de chaque composant à l'équilibre. N est le nombre total des composants dans le système, et les indices i et j sont les indices représentant chaque composant du système (Abdehagh et al. 2016). Ce modèle d'isotherme était également étudié et comparé à l'isotherme de Langmuir en solution multi composant modèles pour trouver le meilleur modèle pour décrire le comportement d'adsorption simultanée de tous les composants présents dans le système SRL-SBL.

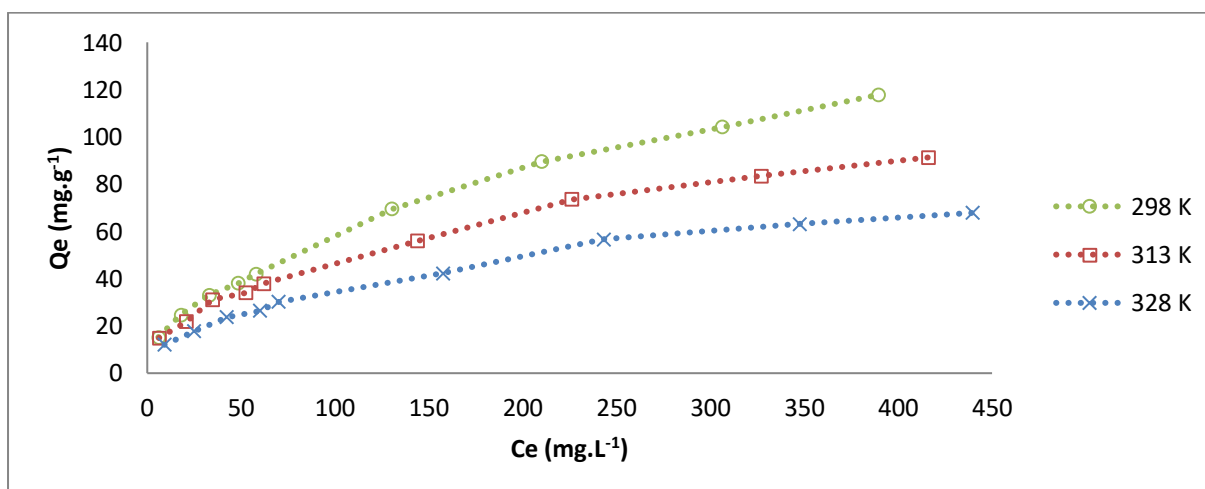


Figure III.23 Les isothermes d'adsorption du SBL par le HS de la solution binaire SRL-SBL à 298, 313 et 328 K

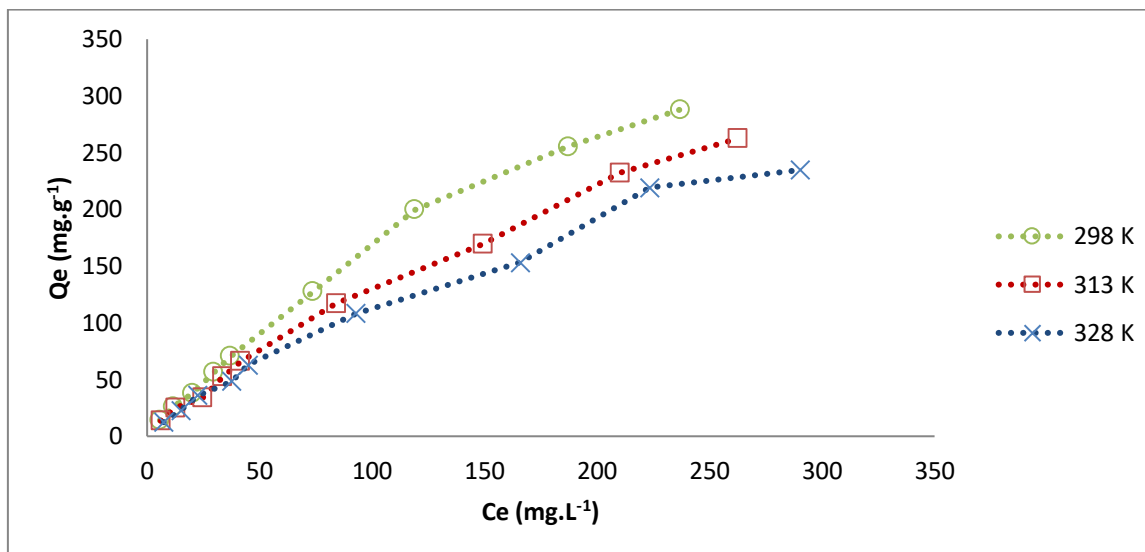


Figure III.24 Les isothermes d'adsorption du SRL par le HS de la solution binaire SRL-SBL à 298, 313 et 328 K

Comme on peut le voir d'après l'allure des graphes (Figure III.24 et III.25), l'adsorption du SRL et du SBL dans la solution SRL-SBL est favorable à basse température indiquant un processus exothermique. Le HS est plus sélective à l'élimination du SRL par rapport au SBL vu le pourcentage d'adsorption du SRL et SBL de 58% et 24 % respectivement à 298 K à partir de la solution concentrée de 500 mg.L⁻¹ et un temps de contact de 120 min.

Dans les expériences d'adsorption binaire, les mêmes tendances ont été observées avec le système d'adsorption en mono-composant, le taux d'élimination du SRL est supérieur à celui du SBL. En comparant les résultats d'élimination, nous notons que la quantité adsorbée du SRL a diminué de la solution simple par rapport à la solution binaire contrairement au SBL où la quantité adsorbée a augmenté en solution binaire. Les résultats des expériences d'adsorption binaire ont démontré l'effet de concurrence mutuelle entre le SRL et le SBL dans les systèmes binaires.

III.6.5 Modélisation des isothermes d'adsorption du SRL et SBL dans le mélange SRL-SBL

Les isothermes d'adsorption de chacun des deux colorants dans des solutions aqueuses binaires ont d'abord été modélisées à l'aide de l'équation de Langmuir à un seul composant. Ensuite, le modèle de Langmuir à plusieurs composants (Eq.III.7) a été utilisé pour représenter les isothermes d'adsorption dans les systèmes multi-composants.

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

Dans un système idéal, la valeur de q_s (pouvant être déterminé à partir d'isotherme d'un seul composant et est différente pour chaque composant) devrait être constante et indépendante de la présence de l'autre composant dans le mélange d'une façon que la capacité d'adsorption en équilibre de chaque composant ne serait influencée que par les conditions d'équilibre de concentration des autres composants trouvés dans le dénominateur de l'isotherme multi composants. Cela se traduirait par un Modèle de Langmuir multi composant pour chaque composant. Cependant, puisqu'il y a des interactions entre différents composants dans un processus d'adsorption compétitif, des interactions non linéaires existent entre différentes capacités d'équilibre d'adsorption pour chaque composant. Par conséquent, le paramètre q_s pour chaque composant doit être modifié pour représenter le changement de capacité d'adsorption à saturation due à la présence des autres composants du système. Ceci est démontré dans l'expérience SRL-SBL où certains composants plus fortement adsorbés en désorbant d'autres composants moins fortement adsorbés dans le mélange (Abdehagh et al. 2015; Jiao et al. 2015 et Wu et al. 2015). Si la concentration de chaque composant change, une nouvelle valeur de paramètre q_s doit être déterminée séparément pour cette composition de solution.

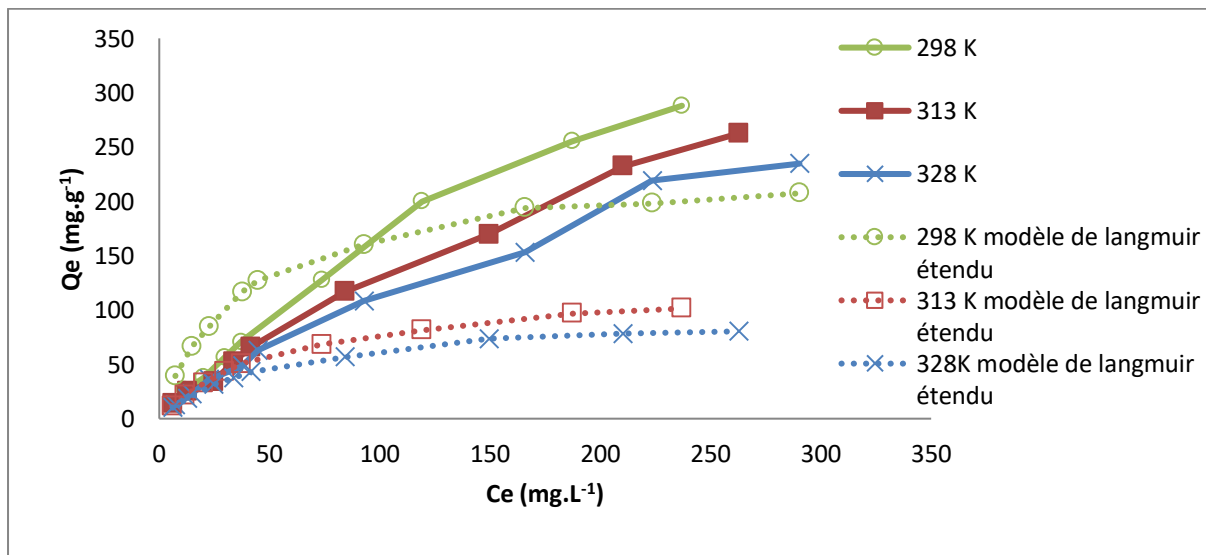


Figure III.25 Modélisation des isothermes d'adsorption du SRL de la solution SRL-SBL par le modèle de Langmuir étendu

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

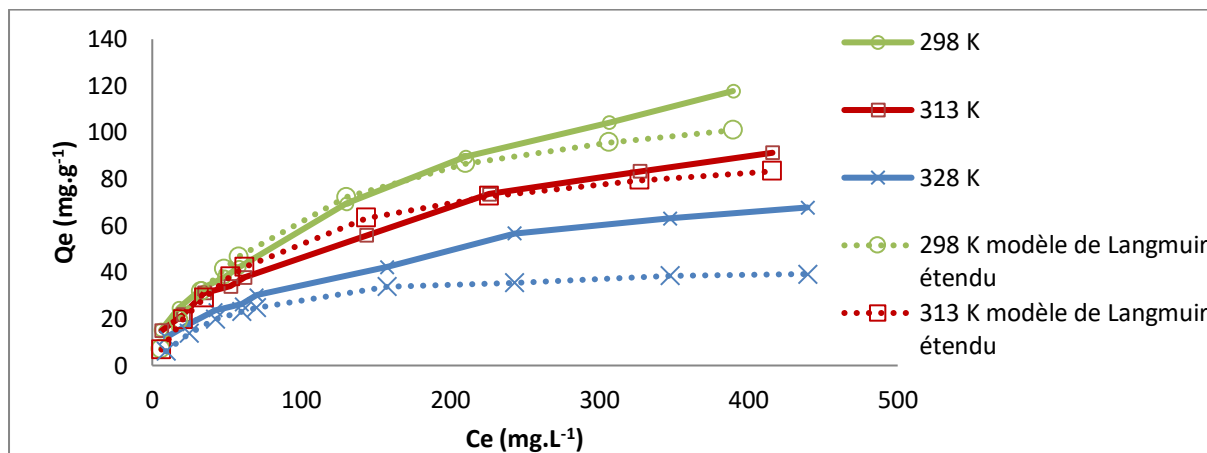


Figure III.26 Modélisation des isothermes d'adsorption du SBL de la solution SRL-SBL par le modèle de Langmuir étendu

Les figures III.25 et III.26 montrent les résultats obtenus par le modèle de Langmuir étendu pour le SRL et le SBL respectivement. Les paramètres de ce modèle sont répertoriés dans le tableau III.10 ci-dessous

Tableau III.10 Paramètres du modèle de Langmuir détendu des isothermes d'adsorption du SRL et du SBL en solution binaire SRL-SBL

| | SRL | | | SBL | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| T en K | 298 | 313 | 328 | 298 | 313 | 328 |
| Q_s (mg.g ⁻¹) | 1000 | 1000 | 5000 | 142,285 | 111,11 | 83,33 |
| b_i (L.mg ⁻¹) | 0,0022 | 0,0018 | 0,0127 | 0,0093 | 0,01060 | 0,00956 |
| R^2 | 0,9729 | 0,9531 | 0,9359 | 0,9843 | 0,9809 | 0,9525 |
| E % | 78,68 | 92,46 | 98,05 | 21,88 | 20,52 | 44,54 |

Le modèle d'isotherme de Freundlich est un autre modèle d'isotherme qui peut être utilisé pour un système d'un seul composant (Eq III.8) et systèmes d'adsorption multi-composants (Eq.III.9). Afin de prédire le comportement d'adsorption de SRL et SBL à partir de la solution binaire SRL-SBL, le modèle d'isotherme de Freundlich à plusieurs composants a également été utilisé dans cette étude (Eq III.9). Pour chaque composant, les paramètres du modèle K, n et a_{ij} étaient déterminés par la minimisation de la somme des carrés des différences entre valeurs l'expérimentales et prévues de la capacité d'adsorption à l'équilibre du mélange. Les paramètres d'isothermes K, n et a_{ij} pour l'adsorption en solution multi-composant de chaque composant sont donnés dans le tableau III.11

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

Les tracés des valeurs prédites de modèle d'isotherme de Freundlich obtenues pour chaque composant de la solution binaire sont illustrés dans la Figure III.27 et III.28 pour le SBL et le SRL respectivement.

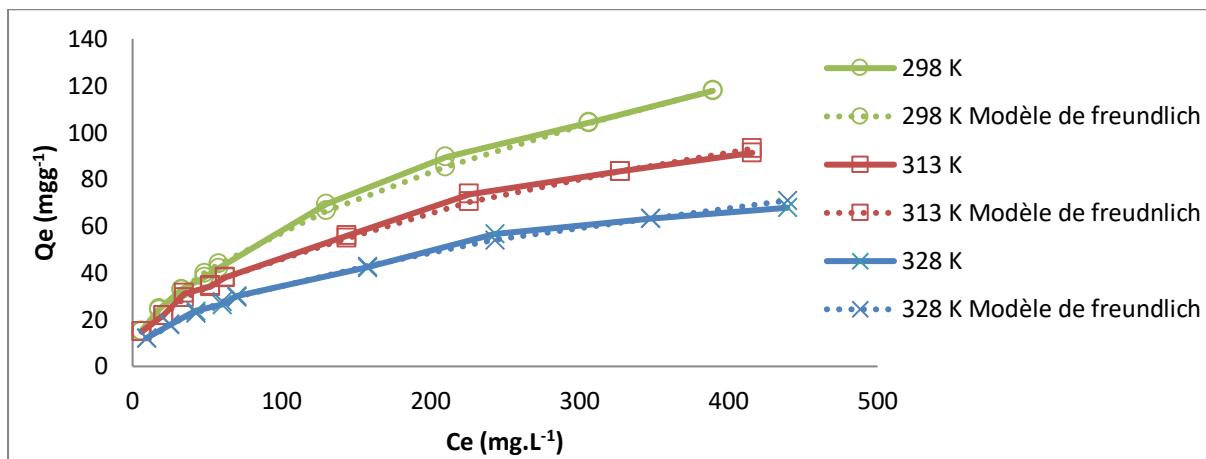


Figure III.27 Modélisation des isothermes d'adsorption du SBL de la solution SRL-SBL par le modèle de Freundlich étendu

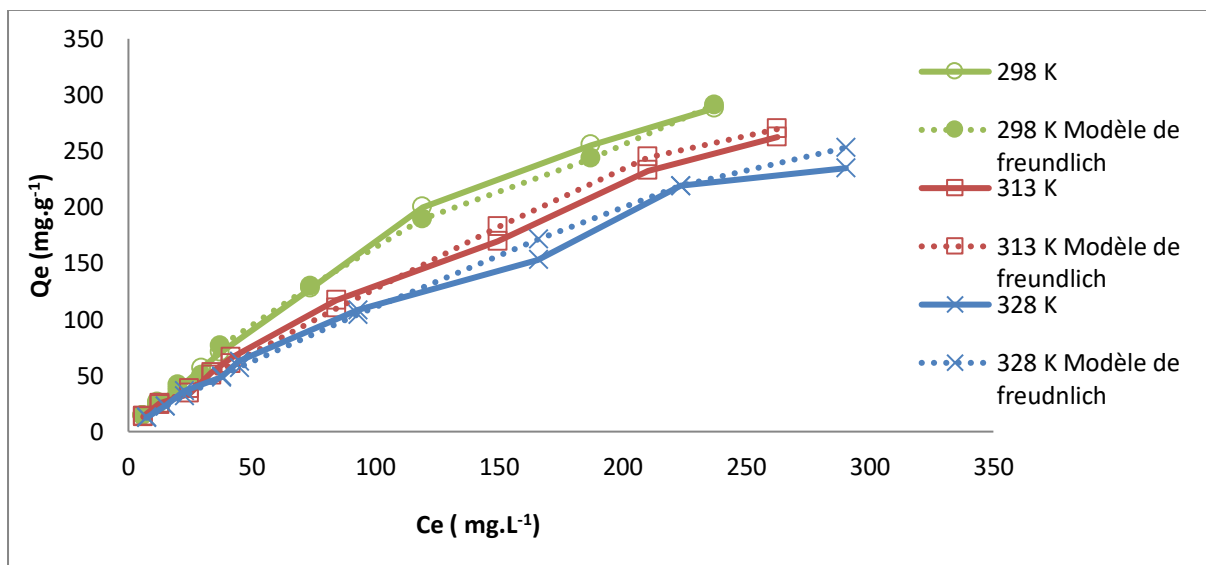


Figure III.28 Modélisation des isothermes d'adsorption du SRL de la solution SRL-SBL par le modèle de Freundlich étendu

Chapitre III Partie expérimentale

Elimination des colorants SBL & SRL via les substances humiques

Tableau III.11 Paramètres du modèle de Freundlich étendu des isothermes d'adsorption du SRL et du SBL en solution binaire SRL-SBL

| | SRL | | | SBL | | |
|-----------------------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| T en K | 298 | 313 | 328 | 298 | 313 | 328 |
| K_F | 5,069 | 4,065 | 3,438 | 2,5726 | 2,5912 | 2,5827 |
| a_{i1} | -0,061 | -0,568 | -0,419 | 0,540 | 0,678 | 0,0449 |
| n_i | 1,905 | 2,079 | 2,13254 | 1,017 | 1,152 | 1,1948 |
| R² | 0,9982 | 0,9983 | 0,9968 | 0,9986 | 0,9986 | 0,9973 |
| E % | 2,641 | 1,866 | 2,49 | 5,920 | 4,908 | 5,579 |

Les résultats des figures III.28 et III.29 ainsi que le tableau III.9 ont montré que le modèle de Freundlich étendu correspond parfaitement aux données obtenues pour le SRL et le SBL, il pourrait être considéré comme l'un des modèles applicables pour prédire le comportement d'adsorption des deux colorants présents dans le système binaire SRL-SBL. Les coefficients de détermination (R^2) pour ce modèle de tous les composants était de l'ordre de 0,99 avec des erreurs de <10%, nous remarquons que même dans le système mono-composant, le modèle de Freundlich a mieux décrit le comportement de ces deux colorants en terme d'adsorption sur le HS, cela signifie que la coexistence des deux colorants n'avait pas d'influence sur le comportement du système. Malheureusement par manque d'informations sur la structure et la nature des deux colorants nous n'avons pas pu établir ou supposer un mécanisme ou expliquer les effets synergiques du phénomène.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aarfane, A., A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E. K. Lhadi, and M. Bensitel. 2014. “Etude Cinétique et Thermodynamique de l’adsorption Des Colorants Red195 et Bleu de Méthylène En Milieu Aqueux Sur Les Cendres Volantes et Les Mâchefers.” *Journal of Materials and Environmental Science*.
- Abdehagh, Niloofar, Priya Gurnani, F. Handan Tezel, and Jules Thibault. 2015. “Adsorptive Separation and Recovery of Biobutanol from ABE Model Solutions.” *Adsorption*.
- Abdehagh, Niloofar, F. Handan Tezel, and Jules Thibault. 2016. “Multicomponent Adsorption Modeling: Isotherms for ABE Model Solutions Using Activated Carbon F-400.” *Adsorption*.
- Aguedal, H., A. Iddou, A. Aziz, A. Shishkin, J. Ločs, and T. Juhna. 2019. “Effect of Thermal Regeneration of Diatomite Adsorbent on Its Efficacy for Removal of Dye from Water.” *International Journal of Environmental Science and Technology*.
- Akar, Sibel Tunali, A. Safa Özcan, Tamer Akar, Adnan Özcan, and Zerrin Kaynak. 2009. “Biosorption of a Reactive Textile Dye from Aqueous Solutions Utilizing an Agro-Waste.” *Desalination*.
- Azizian, Saeid, Hadis Bashiri, and Hossein Iloukhani. 2008. “Statistical Rate Theory Approach to Kinetics of Competitive Adsorption at the Solid/Solution Interface.” in *Journal of Physical Chemistry C*.
- Balarak, Davoud, Yosef Mahdavi, Edris Bazrafshan, Amir Hossein Mahvi, and Yahya Esfandyari. 2016. “Adsorption of Fluoride from Aqueous Solutions by Carbon Nanotubes: Determination of Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Parameters.”

Fluoride.

Belhachemi, Meriem and Fatima Addoun. 2011. “Comparative Adsorption Isotherms and Modeling of Methylene Blue onto Activated Carbons.” *Applied Water Science*.

Belhamdi, Badreddine, Zoulikha Merzougui, Mohamed Trari, and Abdelhamid Addoun. 2016. “A Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study of L-Phenylalanine Adsorption Using Activated Carbon Based on Agricultural Waste (Date Stones).” *Journal of Applied Research and Technology*.

Bessaha, Fatiha, Kheira Marouf-Khelifa, Isabelle Batonneau-Gener, and Amine Khelifa. 2016. “Characterization and Application of Heat-Treated and Acid-Leached Halloysites in the Removal of Malachite Green: Adsorption, Desorption, and Regeneration Studies.” *Desalination and Water Treatment* 57(31):14609–21.

Bouberka, Z., S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, and Z. Derriche. 2005. “Sorption Study of an Acid Dye from an Aqueous Solutions Using Modified Clays.” *Journal of Hazardous Materials*.

Choy, Keith K. H., John F. Porter, and Gordon McKay. 2000. “Langmuir Isotherm Models Applied to the Multicomponent Sorption of Acid Dyes from Effluent onto Activated Carbon.” *Journal of Chemical and Engineering Data*.

Elmoubarki, R., F. Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, J. Moustadraf, M. Abdennouri, A. Zouhri, A. El Albani, and N. Barka. 2015. “Adsorption of Textile Dyes on Raw and Decanted Moroccan Clays: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics.” *Water Resources and Industry*.

Freundlich, H. M. F. 1906. “Adsorption in Solution.” *Z. Phys. Chem*.

- Grigatti, Marco, Claudio Ciavatta, and Carlo Gessa. 2004. "Evolution of Organic Matter from Sewage Sludge and Garden Trimming during Composting." *Bioresource Technology*.
- Igwe, J. C., O. F. Mbonu, and A. A. Abia. 2007. "Sorption Kinetics, Intraparticle Diffusion and Equilibrium Partitioning of Azo Dyes on Great Millet (Andropogon Sorghum) Waste Biomass." *Journal of Applied Sciences*.
- Jiao, Pengfei, Jinglan Wu, Jingwei Zhou, Pengpeng Yang, Wei Zhuang, Yong Chen, Chenjie Zhu, Ting Guo, and Hanjie Ying. 2015. "Mathematical Modeling of the Competitive Sorption Dynamics of Acetone–Butanol–Ethanol on KA-I Resin in a Fixed-Bed Column." *Adsorption*.
- Langmuir, Irving. 1918. "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum." *Journal of the American Chemical Society*.
- Mao, Juan, Sung Wook Won, K. Vijayaraghavan, and Yeoung Sang Yun. 2009. "Surface Modification of Corynebacterium Glutamicum for Enhanced Reactive Red 4 Biosorption." *Bioresource Technology*.
- Özcan, Adnan, Çiğdem Ömeroğlu, Yunus Erdoğan, and A. Safa Özcan. 2007. "Modification of Bentonite with a Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19." *Journal of Hazardous Materials*.
- Panić, Vesna V., Sanja I. Šešlija, Aleksandra R. Nešić, and Sava J. Veličković. 2013. "Adsorpcija Azo Boja Na Polimernim Materijalima." *Hemijska Industrija*.
- Seey, Tan Lean, Mohd Jain, and Noordin Mohd. 2012. "Characterization of Mangrove Bark as a Potentially Low- Cost Adsorbent for Reactive Dye Removal from Aqueous Solutions: Equilibrium , Mechanisms and Kinetics." *Int. J. Pure Appl. Sci. Technol.*

9(1):9–19.

Vimonses, Vipasiri, Shaomin Lei, Bo Jin, Chris W. K. Chow, and Chris Saint. 2009. “Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Congo Red Adsorption by Clay Materials.” *Chemical Engineering Journal*.

Wu, Jinglan, Wei Zhuang, Hanjie Ying, Pengfei Jiao, Renjie Li, Qingshi Wen, Lili Wang, Jingwei Zhou, and Pengpeng Yang. 2015. “Acetone-Butanol-Ethanol Competitive Sorption Simulation from Single, Binary, and Ternary Systems in a Fixed-Bed of KA-I Resin.” *Biotechnology Progress*.

Zeng, Guangming, Chang Zhang, Guohe Huang, Jian Yu, Qin Wang, Jianbing Li, Beidou Xi, and Hongliang Liu. 2006. “Adsorption Behavior of Bisphenol A on Sediments in Xiangjiang River, Central-South China.” *Chemosphere*.

Élimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

IV.1 Introduction

A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont des composants naturels des roches et dans les gisements minéraux, présents à de faibles teneurs (à l'état de traces, moins de 0.1%) dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants (Purcell, 1995) ; (Callender, 2013). Une fois libérés de leur source, soit par altération ou anthropiques (ex. exploitation minière), ils peuvent être transportés par voie éolienne via des aérosols ou par voie aqueuse via l'eau, sur les matières en suspension ou les sédiments au fond des cours d'eau; toutefois il est très important de connaître la disponibilité de leur concentration dans le milieu vis-à-vis des organismes terrestres et aquatiques (Purcell, 1995). Cette « disponibilité » d'un élément vis-à-vis des organismes (appelée parfois abusivement « biodisponibilité ») est très contrôlée par la dissolution et la mise en solution à partir des minéraux porteurs, et par la suite par l'adsorption et la précipitation de ces éléments par des réactions géochimiques ayant lieu dans les eaux, les sédiments ou les aérosols. Le degré dans lequel un métal est absorbé ou précipité dépend notamment de ses propriétés intrinsèques (état(s) d'oxydation, rayon atomique, etc.), des paramètres physico-chimiques de l'environnement (pH et potentiel d'oxydoréduction), de la nature de l'absorbant (charge dépendant du pH, type de complexes ligands, surface spécifique), des autres métaux (ou d'autres cations majeurs) présents et de leurs concentrations (Purcell, 1995) ; (Sigg et al. 2000). En raison de leurs différentes caractéristiques spécifiques, les métaux lourds ont été largement utilisés dans les nouvelles technologies (métallurgiques et électroniques). En conséquence, leurs sources anthropiques sont vastes et leur introduction est plutôt récente dans l'environnement (Callender, 2013). Parmi les sources anthropiques de métaux lourds, nous pouvons signaler : l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique, les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols, les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets, les déchets médicaux, les déchetteries de villes, les émissions des usines et moteur à explosion, les effluents des égouts et boues d'épuration (Cotran et al. 1990 ; Fergusson, 1990 ; Hong et al. 1994; Candelone et al. 1995; Hoover et al. 1996; Purcell, 1995; Freyssinet et al. 2002; Callender, 2013; Plumlee et Ziegler, 2007; Gavilán et Castro, 2004 et Sukandar et al. 2006). Toutefois, il semble que la source anthropique principale de métaux lourds pour l'environnement est celle produite par l'activité minière et les industries

Élimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

associées, et elle a été aussi identifiée comme un des premiers impacts environnementaux provoqué par l'homme (Nriagu, 1996; Larocque & Rasmussen, 1998 et Leblanc et al. 2000)

IV.1.1 Les effets biochimiques des métaux lourds

Quelques métaux lourds sont nécessaires et essentiels pour les organismes, bien qu'à des fortes concentrations, ils peuvent être nocifs pour l'organisme lui-même. Parmi ces éléments dont l'absence entrave le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme vivant, on trouve Fe, Mn, Zn et Cu. Par ailleurs le Co, Cr et Se sont essentiels seulement pour les animaux, alors que Mo est un micronutriment pour les végétaux. Ces éléments constituent des enzymes et protéines qui sont très importantes dans les processus métaboliques des organismes (Purcell, 1995). Toutefois, à cause de leurs toxicités, ils existent des guides de qualité pour les eaux et les sédiments fixant des limites sur leur présence.

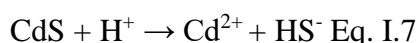
De nombreuses méthodes ont été développées pour éliminer les ions de métaux lourds dans l'eau, tel que la technologie membranaire, échange d'ions, phytoremédiation et l'adsorption (Namasivayam et Ranganathan, 1995). L'adsorption est l'une des méthodes communes qui ont été largement appliquées pour l'eau et traitement des eaux usées. Le charbon actif est un adsorbant commun, néanmoins, il est assez coûteux (Papandreou et al. 2007). Le coût élevé du charbon actif a inspiré de nombreux chercheurs à mettre au point un adsorbant alternatif à faible coût. Dans ce contexte, et après les résultats prometteurs que nous avons eus avec l'élimination des colorants « SRL » et « SBL » dans le chapitre précédent, nous avons tenté d'étudier l'efficacité de notre biomatériau « substances humiques » dans le traitement des ions métallique à savoir le « Cd(II) », « Al(III) » et le « Pb(II) » présents dans les eaux usées.

IV.1.2 Le Cadmium (Cd)

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48, il fut découvert en 1808 par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que l'allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois (Mahan, 1987). Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc – le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de *kadmeia*, en français Cadmée (Anonyme, 2007). Le cadmium est un métal blanc, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air (Callender, 2013). Le cadmium n'existe

Élimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

pas à l'état natif. Son minerai, la greenockite (CdS, Eq. I.7), est très rare et inexploité (Cornelius S. Hurlbut, jr., 1982) (Hans Wedepohl, 1995). Il est présent dans presque tous les minerais de zinc (la teneur en cadmium varie de 0.01 à 0.05%), du plomb et du cuivre, ainsi que dans des phosphates naturels (Cornelius S. Hurlbut, jr., 1982). Dans les eaux naturelles l'ion Cd^{2+} prédomine au-dessous de pH 8, CdCO_3 est prédominant entre les pH de 8 à 10 (Hem, 1972).



IV.1.3 L'utilisation du Cd par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité

Le cadmium a de multiples utilisations : notamment dans les écrans de télévision, les barres de contrôles des réacteurs nucléaires, les colorants (émail, glaçure). Il entre dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion (soudures, brasures) et sert à la fabrication de certaines batteries d'accumulateurs (Anonyme, 2007). Mais ses principales utilisations sont les revêtements anticorrosion (appliqué sur l'acier par cadmiage, le cadmium protège contre la corrosion, en particulier saline) ou encore la fabrication de pigments de couleurs (jaune et rouge). Sa toxicité est connue depuis les années 50. Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec des aliments. Chez l'Homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension artérielle (Plumlee et Ziegler, 2007). Les effets toxiques du Cd ne le sont pas seulement pour l'homme, mais aussi pour les végétaux et les animaux (Benito et al. 1999).

IV.1.4 Le Plomb (Pb)

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Le plomb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium (Mahan, 1987). Le Pb natif est rare, et dû à son caractère chalcophile il est associé au gisement de sulfures ; on l'extrait de sa source minérale principale, la galène (PbS) qui en contient 86,6% en poids, mais aussi des minerais associés aux Zn (la sphalérite), à l'argent et le plus abondamment au cuivre (Cornelius S. Hurlbut, jr., 1982). D'autres variétés communes

Elimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

sont la cérusite (PbCO_3) et l'anglésite (PbSO_4). La stabilité de ces minéraux est régie par les conditions environnementales (Fig. IV.1).

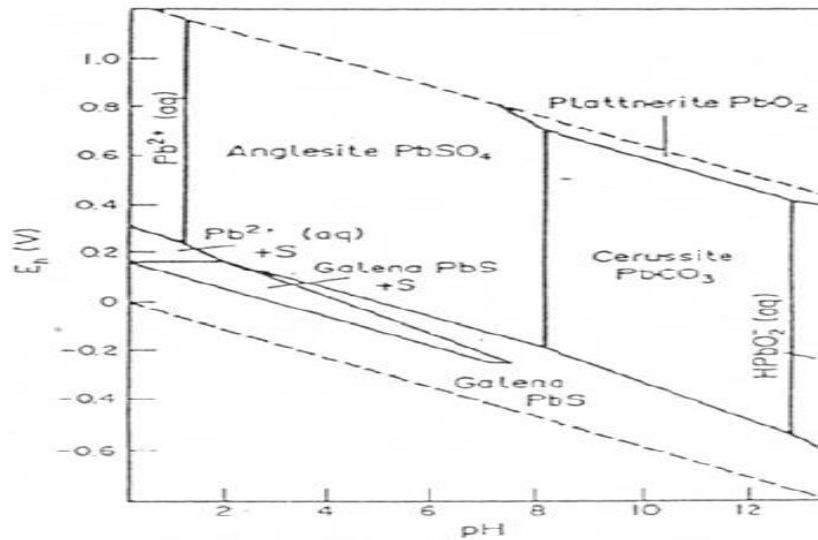


Figure IV.1. Champs de stabilité des minéraux de Pb (Fergusson, 1990).

Le Pb a deux états d'oxydation 2^+ et 4^+ . L'état tétravalent est un très fort oxydant, mais il n'est pas fréquent dans l'environnement, en revanche l'état divalent est le plus stable dans l'environnement (Callender, 2013). Pb^{2+} en solution dans les eaux naturelles va être complexé par les carbonates, parce que ces eaux se trouvent en général dans un domaine de pH entre 6 à 8 (Hem, 1976). Toutefois dans les eaux acides, Pb sera associé aux sulfates (PbSO_4), alors que pour des pH élevés (plus de 8) Pb se trouvera sous forme complexe avec des hydroxydes (Nriagu, 1974). Les apports naturels de plomb dans l'environnement ne représentent qu'environ 4% des émissions totales et se font essentiellement sous forme inorganique (Nriagu, 1979). Les émissions de cet élément sont donc notamment liées à des activités anthropiques, l'industrie minière, la métallurgie et la sidérurgie représentant environ 80% des émissions de Pb dans l'environnement (Nriagu, 1979; Fergusson, 1990 ; Bouchereau, 1992 ; Nriagu, 1996).

IV.1.5 L'utilisation du Pb par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité

Les formes organiques et inorganiques du Pb ont des effets toxiques chez l'homme. Cependant, la toxicité des espèces organiques est beaucoup plus grande que celle des espèces inorganiques, son passage privilégié chez l'homme l'est par la chaîne alimentaire (Grandjean,

Élimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

1984). L'Organisation Mondiale de la Santé signale aussi le risque grave produit par la forme de Pb inorganique introduite dans l'homme par la voie de la consommation de l'eau (O-P-S, 1987). Les effets pathologiques d'une intoxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques (Fergusson, 1990 ; Plumlee et Ziegler, 2007). Les premiers produisent une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, ainsi que des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine). Chez l'enfant le plomb peut remplacer le Calcium dans les os, ce qui est facilement détectable à travers les radiographies (Cotran et al. 1990). Enfin, des cas de stérilité ont été aussi détectés quand l'exposition a été prolongée au Pb (Goyer, R.A. et Clarkson, 2001). Finalement chez la femme enceinte, Pb peut entraîner de très sérieux problèmes pour le fœtus (Goyer, 1990).

IV.1.6 L'aluminium (Al)

L'aluminium est l'élément chimique de numéro atomique 13, de symbole Al. Il appartient au groupe 13 du tableau périodique. C'est un métal pauvre, malléable, de couleur argentée, et remarquable pour sa résistance à l'oxydation et sa faible densité. L'aluminium métallique est très oxydable, mais est immédiatement passivé par une fine couche d'alumine Al_2O_3 imperméable de quelques micromètres d'épaisseur qui protège la masse métallique de la corrosion. Cette résistance à la corrosion et sa remarquable légèreté en ont fait un matériau très utilisé industriellement. L'aluminium est un produit industriel important, sous forme pure ou alliée, notamment dans l'aéronautique, les transports et la construction.

IV.1.7 Toxicité de l'aluminium

C'est en 1976 que les premières découvertes ont surgies sur la toxicité de l'aluminium, lorsque des troubles neurologiques ont été diagnostiqués chez des patients dialysés. Ces patients ne possédant pas la fonction rénale nécessaire à l'élimination de l'aluminium, celui-ci s'accumulait dans le cerveau, provoquant troubles du langage, troubles moteurs et encéphalopathies. Une accumulation a également été montrée dans les os, conduisant à une ostéomalacie, c'est-à-dire une décalcification osseuse (Alfrey et al. 1976). Depuis, en utilisant des solutions de dialyse à très faibles teneurs en aluminium, ces intoxications ont disparu et les scientifiques se sont intéressés à d'autres voies d'exposition à l'aluminium. Après ces

Élimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

travaux, d'autres études se sont intéressées au rôle potentiel de l'aluminium dans des maladies neurologiques, notamment la maladie d'Alzheimer (Rondeau et al. 2000).

IV. 2. Etude d'adsorption des ions métalliques Cd (II), Al (III) et le Pb (II) par le HS

Dans le but d'étudier l'efficacité adsorbante de notre matériau pour l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse, une série d'expériences a été menée telle que l'effet du pH, le temps de contact, la concentration initiale du métal et de la température; concernant l'effet de dose, ce dernier a été optimisé pour la valeur de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'ensemble du travail.

IV. 2.1. Effet du pH sur l'adsorption des métaux lourds par le HS

Le pH de la solution est un facteur important qui affecte l'adsorption des ions métalliques puisqu'il contrôle la spéciation des ions métalliques ainsi que la charge superficielle de l'adsorbant (Ezzeddine et al. 2015). L'effet du pH sur l'adsorption des ions métalliques est étudié et les résultats sont présentés dans la Figure IV.2

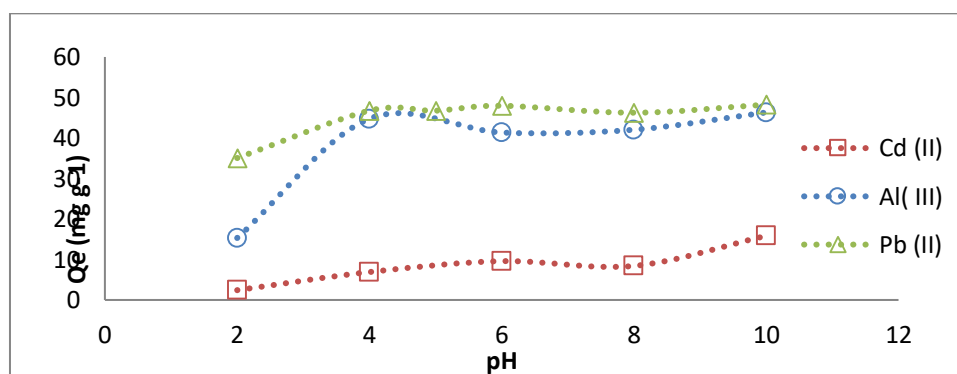


Figure IV.2. Effet du pH sur l'adsorption Cd (II), Al (III) et Pb(II) sur le HS ($C_0 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; dose d'adsorbant $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$; $t=120 \text{ min}$).

En variant le pH du 2 à 10, la capacité d'adsorption des ions métalliques augmente avec l'augmentation du pH de la solution aqueuse. Les ions sont retenus en faibles quantités à un pH acide. Cet effet peut s'expliquer par la présence de la charge électrique négatifs à la surface du HS. En fait, les ions hydrogène étant très élevés à pH inférieur à 3 neutralisera la charge négative du HS réduisant ainsi le nombre de sites d'adsorption possibles ; ce qui entraîne une mauvaise interaction entre les ions métalliques et les groupements fonctionnels du HS (Georgescu et al. 2018 ; Zhang et al. 2018). Avec l'augmentation du pH de 3 à 6 (la diminution du nombre d'espèces hydrogènes), la capacité d'adsorption augmente en raison de

Elimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

la libération de sites actifs possibles à la surface du HS. Le pH supérieur à 6 conduit au remplacement d'ions H^+ de la surface de l'adsorbant par les ions métalliques ou métaux complexes (Bhattacharyya et Gupta, 2007).

Des valeurs de pH plus élevées entraîneraient une augmentation de l'hydroxylation des métaux et même de sa précipitation à fortes doses, ainsi qu'une augmentation de la charge négative des composants à charge variable de l'adsorbant, favorisant ainsi l'adsorption des métaux présents sous forme cationique. (Sipos et al. 2008).

Afin d'éviter la formation des précipités de $Pb(OH)_2$, $Cd(OH)_2$ et $Al(OH)_3$ à pH élevés, tout en sachant que les ions plomb et cadmium en solution se précipitent au-dessus du pH d'environ 8 (Ishikawa et al. 2007; Khosravan et Lashkari, 2011; Lee et Davis, 2001; Wang et al. 2009) ; le pH optimal a été fixé à 6 pour Pb (II) (Mobasherpour et al. 2012 ; Georgescu et al. 2018) et le Cd(II) (Mathialagan et Viraraghavan, 2002 ;V. K. Gupta et al. 2003 ; Siswoyo et al. 2014), et pH de 4 pour le Al (III) dans la suite du travail.

IV. 2.2 Effet du temps sur l'adsorption des métaux lourds par le HS

L'étude de la cinétique d'adsorption des ions Cd(II), Al(III) et le Pb (II) a été utilisée pour déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre. Les solutions ont été maintenues pendant le temps de contact sous agitation constante à la température ambiante, 0,02 g de HS est dispersé dans 20 ml de solution à 50 mg.L^{-1} à un pH de 4 pour Al(III) et 6 pour Cd (II) et Pb (II)

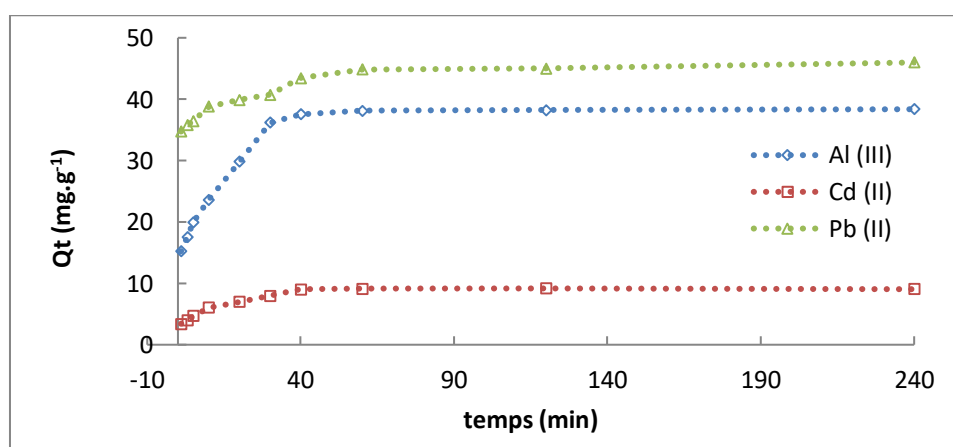


Figure IV.3 Effet du temps de contact sur l'adsorption Cd (II), Al (III) et Pb(II) sur le HS ($C_0 = 50 \text{ mg.g}^{-1}$, pH = 4 pour Al (III) et 6 pour Cd (II) et Pb (II))

Chapitre IV. Partie expérimentale 02

Élimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du Cd (II) et de l'Al (III) et Pb (II) à 298 K est illustré dans la figure IV.2. L'élimination des trois métaux était rapide dans les premières 20 minutes allant de 6,82 % à 15,96 %, de 30,42 % à 72,42 % et de 69,46 % à 81,48 % pour le Cd (II), Al (III) et Pb(II) respectivement, due au gradient de concentration élevé et la disponibilité de plus de sites de liaison sur l'adsorbant. Cette progression atteindra un état d'équilibre en environ une heure (60 min) avec une élimination maximale de 18 ; 76 et 90 % respectivement pour Cd (II), Al (III) et Pb(II) en raison de la diminution du gradient de concentration et un déficit des sites actifs pour la rétention des ions métalliques (Saini et Melo, 2013). Les données cinétiques ont été analysées pour comprendre le mécanisme de diffusion par le modèle de diffusion intra-particulaire (Eq IV.1). Selon le modèle de Weber et Morris, le processus d'adsorption est restreint par diffusion intra-particule si le tracé de q_t par rapport à $t^{0.5}$ est une ligne droite. Ils ont conclu que le processus d'adsorption est contrôlé par deux étapes ou plus s'il existe plusieurs courbes linéaires (Doke et Khan, 2017).

$$Q_t = K_i t^{0.5} + C \quad (\text{Eq IV. 1})$$

K_i est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire. La valeur de l'ordonnée à l'origine C , fournit une indication sur l'épaisseur de la couche limite

Tableau IV.1 : Paramètres du modèle de la diffusion intra-particulaire de l'adsorption des ions métalliques sur le HS

| | Cd (II) | Al (III) | Pb (II) |
|--|---------|----------|---------|
| $K_{i1} (\text{mg.g}^{-1} .\text{min}^{-1/2})$ | 4,661 | 2,084 | 1,512 |
| C_1 | 9,680 | 4,739 | 33,23 |
| R^2_1 | 0,990 | 0,989 | 0,971 |
| $K_{i2} (\text{mg.g}^{-1} .\text{min}^{-1/2})$ | 0,071 | 0,010 | 0,152 |
| C_2 | 37,32 | 18,06 | 43,53 |
| R^2_2 | 0,703 | 0,115 | 0,928 |

Le graphique de q_t en fonction de $t^{0.5}$ (Fig IV.4) pour l'adsorption Cd(II), Pb (II) et Al (III) sur le HS a démontré des parcelles multilinéaires suggérant que la diffusion intra-particule n'était pas la seule étape limitante.

Élimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

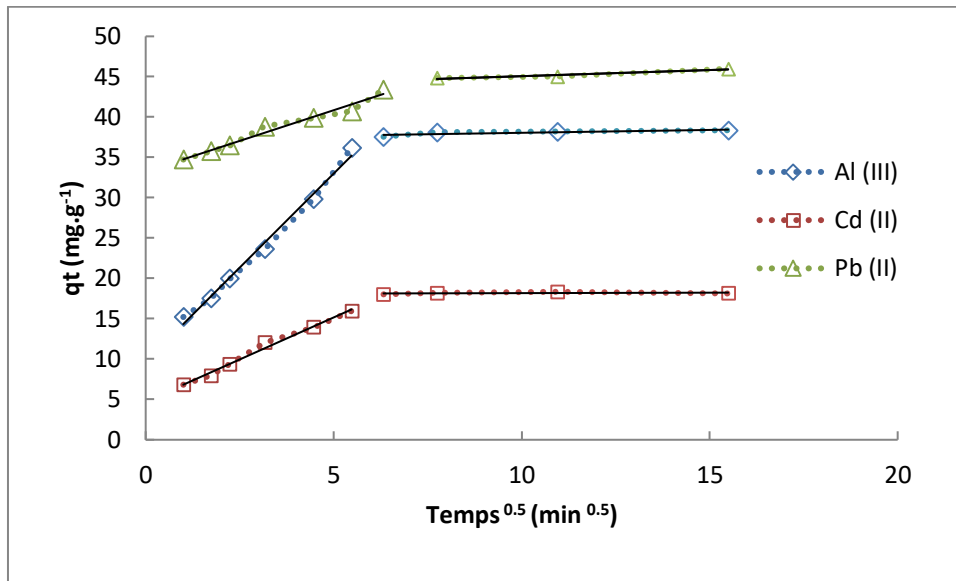


Figure IV.4 Représentation de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption des ions métalliques sur le HS

La première linéarité représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe. La seconde portion représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intraparticulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption. Le tableau IV.1 présente les constantes de diffusion intra-particulaires (K_{i1} , K_{i2}) qui sont calculées en utilisant l'équation (IV.1). La constante de vitesse de diffusion (K_{i1}) dans la première étape est plus élevée que celle dans la seconde étape (K_{i2}). Les ions métalliques sont d'abord adsorbés par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, les métaux lourds diffusent dans les pores internes au sein des particules, et sont finalement adsorbés par la surface interne de l'adsorbant. Lorsque les molécules ioniques diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion. (Fayoud et al. 2015).

Vu que la ligne droite de la deuxième phase de l'adsorption ne passe pas par l'origine, la diffusion intra-particule n'était pas la seule étape limitante. Par conséquent, les données d'adsorption ont ensuite été analysées par les modèles de Lagergren de pseudo premier ordre et de pseudo-second ordre pour mieux évaluer la cinétique des métaux lourds par le HS (Aly et al. 2014). Les paramètres adaptés aux modèles cinétiques sont répertoriés dans

Chapitre IV. Partie expérimentale 02

Elimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

(Tableau IV.2). Par rapport au modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre correspond aux données des cinétiques d'adsorption de Cd(II), Al(III) et Pb(II) avec des valeurs R^2 comprises entre 0,997 et 0,999 (tableau IV.2). En outre, les valeurs de Q_e calculées sur la base du modèle PSO étaient approximativement plus proches aux valeurs expérimentales de Q_e , indiquant une possibilité d'une chimisorption entre le HS et les métaux lourds.

Tableau IV. 2 : Paramètres des modèles cinétique d'adsorption de Cd(II), Al(III) et Pb(II) sur le HS à 298 K

| Modèle cinétique d'adsorption | Constantes des modèles | Cd(II) | Pb(II) | Al(III) |
|------------------------------------|--|---------|--------|---------|
| Pseudo 1^{er} ordre | Q_e (mg.g ⁻¹) (expérimentale) | 9,169 | 44,83 | 38,36 |
| | Q_e (mg g ⁻¹) (théorique) | 7,106 | 10,58 | 20,75 |
| | k_1 (min ⁻¹) | 0,078 | 0,043 | 0,067 |
| | R^2 | 0,951 | 0,950 | 0,945 |
| Pseudo 2nd ordre | Q_e (mg g ⁻¹) (théorique) | 9,61 | 45,45 | 40 |
| | K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 0,00131 | 0,023 | 0,0068 |
| | R^2 | 0,997 | 0,999 | 0,999 |

Il convient également de citer que le k_2 de Pb > Al > Cd, ce qui indique la nature plus mobile du Pb par rapport aux Al et Cd (Kulikowska et al. 2015) probablement dû à son électronégativité (1,9) supérieure à celle du cadmium (1,7) et de l'aluminium (1,5). A noter aussi que, dans cette étude, bien que les constantes de vitesse diffèrent pour chaque métal (Cd, Al et Pb), la concentration d'équilibre pour tous les métaux a été obtenue après une heure de contact. C'est parce que différents valeurs de k affectent principalement les premières minutes

Elimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

d'adsorption. Ainsi, d'un point de vue pratique, le temps nécessaire pour obtenir les conditions d'équilibre est plus utile que la valeur de k (Kulikowska et al. 2015).

IV.2.3 Effet de la concentration initiale des métaux lourds sur l'adsorption

Comme pour chaque étude d'adsorption, nous avons varié les concentrations initiales des trois métaux étudiés afin de vérifier leurs effets sur l'adsorption via les substances humiques. Les résultats sont présentés sur les tracés des graphes des figures IV.5, 6 et 7

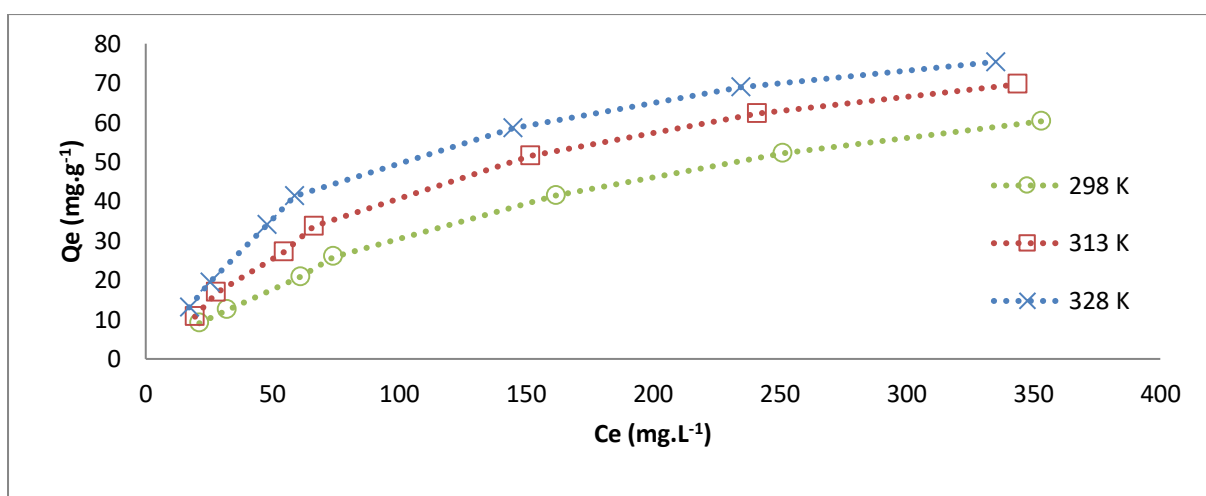


Figure IV.5 Isothermes d'adsorption de Cd (II) sur le HS à 298, 313 et 328 K

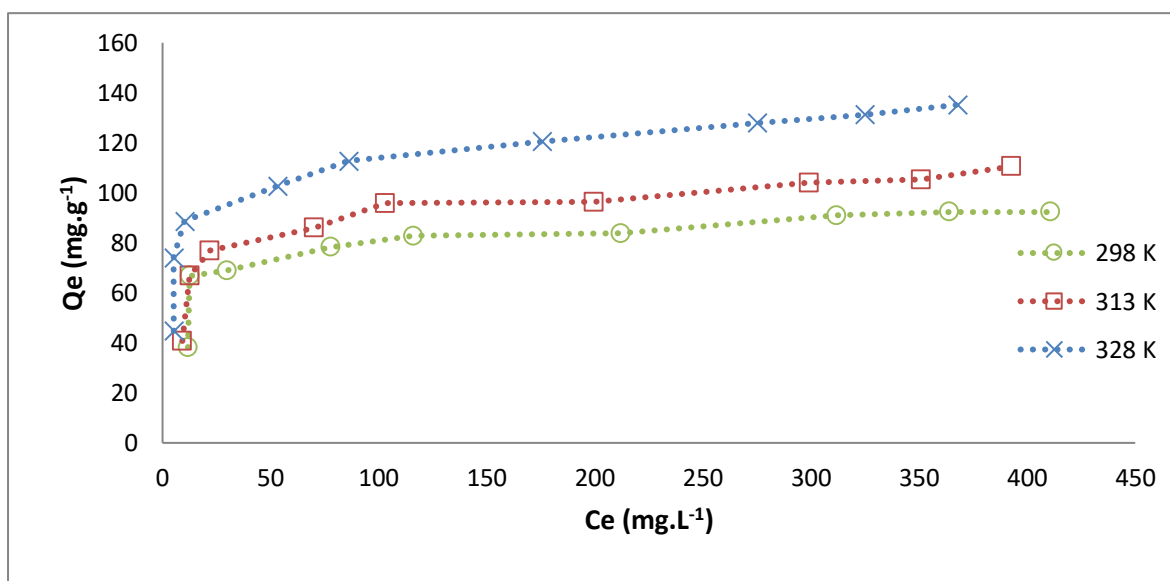


Figure IV.6 Isothermes d'adsorption de Al (III) sur le HS à 298, 313 et 328 K

Elimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

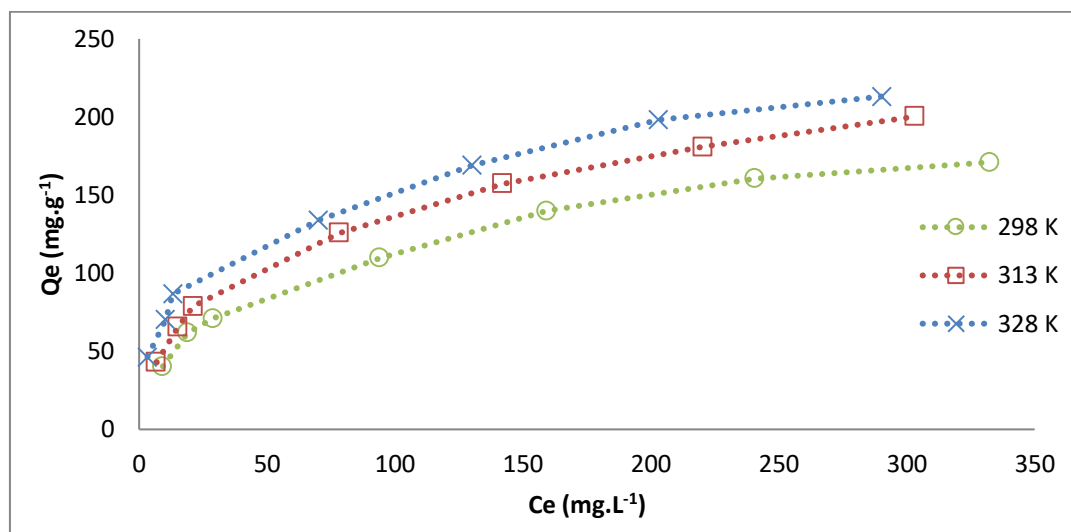


Figure IV.7 Isothermes d'adsorption du Pb(II) sur le HS à 298, 313 et 328 K

D'après les figures IV.4, 5 et 6 ; nous voyons que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'ion métallique avec une allure d'un isotherme de type I selon la classification BDDT. L'augmentation de la capacité d'adsorption des ions métallique à des concentrations initiales plus élevée est due au gradient de concentration élevé, qui est une force motrice qui aide à surmonter la résistance au transfert de masse entre la phase aqueuse et la phase solide « HS ». Le pourcentage d'efficacité d'adsorption suit un palier après une certaine concentration en ions métalliques dans la solution pour atteindre un pourcentage d'élimination maximal de 12,06 ; 15,59 et 13,94 % pour le Cd (II) ; de 18,46 ; 22,1 et 27,04% pour le Al (III) et de 34,2 ; 50,04 et 42,63 % pour le Pb (II) respectivement à 298, 313 et 328 K parce que les sites actifs dans le HS sont fixés en nombre et au-delà d'une certaine concentration, les sites actifs sont saturés (Akpomie et al. 2015)

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption des ions métallique Cd(II), Al(III) et Pb(II), nous avons modélisé les résultats expérimentaux obtenues aux moyens des modèles à deux paramètres ; Langmuir et Freundlich. Les paramètres obtenus par ces deux modèles sont regroupés dans les tableaux (IV.4, IV.5 et IV.6) pour les trois ions métalliques à 298, 313 et 328 K.

Chapitre IV. Partie expérimentale 02

Elimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

Tableau IV.3: Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Al (III)

| Température | Modèle de Langmuir | | | | Modèle de Freundlich | | | | |
|-------------|--------------------|--------------------------------|--------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Al(III) | Q_m (mg.g ⁻¹) | K_L | R^2 | E % | n | K_F | R^2 | E % |
| 298 K | | 100 | 0,0654 | 0,998 | 5,72 | 5,988 | 34,32 | 0,713 | 10,06 |
| 313 K | | 111,11 | 0,0638 | 0,997 | 6,83 | 5,181 | 35,80 | 0,808 | 10,16 |
| 328 K | | 142,86 | 0,0795 | 0,997 | 4,14 | 5,495 | 47,32 | 0,806 | 10,53 |

Tableau IV.4: Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Cd (II)

| Température | Modèle de Langmuir | | | | Modèle de Freundlich | | | | |
|-------------|--------------------|--------------------------------|--------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Cd(II) | Q_m (mg.g ⁻¹) | K_L | R^2 | E % | n | K_F | R^2 | E % |
| 298 K | | 76,92 | 0,0055 | 0,998 | 2,74 | 1,461 | 1,193 | 0,988 | 6,670 |
| 313 K | | 83,33 | 0,0089 | 0,994 | 3,25 | 1,582 | 1,992 | 0,966 | 10,28 |
| 328 K | | 100 | 0,0657 | 0,998 | 3,97 | 1,838 | 3,528 | 0,944 | 12.,9 |

Tableau IV.5 : Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Pb (II)

| Température | Modèle de Langmuir | | | | Modèle de Freundlich | | | | |
|-------------|--------------------|--------------------------------|--------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Pb (II) | Q_m (mg.g ⁻¹) | K_L | R^2 | E % | n | K_F | R^2 | E % |
| 298 K | | 200 | 0,0198 | 0,990 | 9,86 | 2,518 | 17,99 | 0,991 | 4,06 |
| 313 K | | 250 | 0,0212 | 0,988 | 14,21 | 2,532 | 21,78 | 0,992 | 4,08 |
| 328 K | | 250 | 0,0336 | 0,985 | 19,26 | 2,538 | 32,92 | 0,992 | 3,46 |

Les valeurs de R^2 ($R^2 > 0,97$) indiquent que les deux modèles décrivent convenablement l'adsorption des métaux lourds sur le HS (Rozada et al. 2008) avec un léger avantage pour le modèle de Langmuir sur l'adsorption de Cd (II) et le Al (III) avec des erreurs relatives inférieures à 10%, ce qui suggère une adsorption en monocouche sur une surface homogène du HS, par contre, le modèle de Freundlich a pris l'avantage pour l'adsorption du Pb (II) malgré

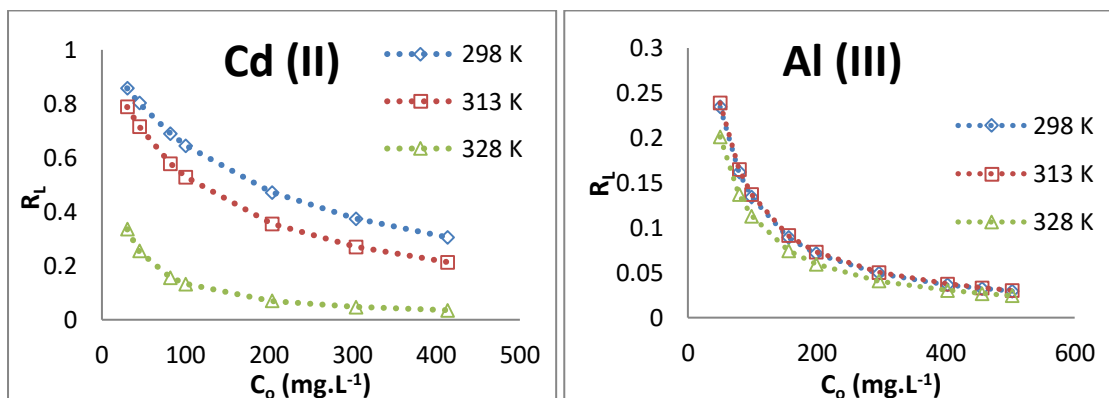
Chapitre IV. Partie expérimentale 02

Élimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

les bons résultats de R^2 obtenus par le modèle de Langmuir. Ces résultats peuvent être attribués à l'hétérogénéité des structures physiques et des propriétés chimiques des biosorbants (Jiang et al. 2016), des résultats similaires ont également été rapporté par (H. Lu et al. 2012); ils utilisaient du biochar dérivé à partir des eaux usées pour adsorber les ions Pb (II). Les capacités d'adsorption maximum obtenues par le HS par le modèle de Langmuir étaient par ordre d'affinité aux ions métalliques 100, 142.86 et 250 mg.g^{-1} respectivement pour Cd (II), Al (III) et Pb (II). Les valeurs de (n) obtenues comprises entre 0 et 10 indiquent que l'adsorption des métaux est favorable dans les conditions étudiées et les faibles valeurs de K_L impliquent une forte affinité entre les ions métalliques et le HS (Manirethan et al. 2018). Les valeurs de (n) du Pb (II) et Cd (II) étaient inférieures aux valeurs de (n) pour le Al (III) ; ce qui signifie que les sites d'adsorption de Pb (II) et Cd (II) sur le HS étaient plus hétérogènes que les sites d'adsorption du Al (III) plus homogènes (Langmuir, 1918). La caractéristique essentielle de l'équation de Langmuir peut être exprimée par une constante adimensionnelle, le paramètre d'équilibre (R_L) :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Avec K_L la constante de Langmuir (L.mg^{-1}) et C_0 (mg.L^{-1}) la concentration initiale en ion métallique dans la solution. La valeur de R_L suggère que le type d'isotherme est : Irréversible ($R_L = 0$) Favorable ($0 < R_L < 1$) Linéaire ($R_L = 1$) Défavorable ($R_L > 1$) ($R_L < 0$) (Zhu et al. 2013).



Elimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

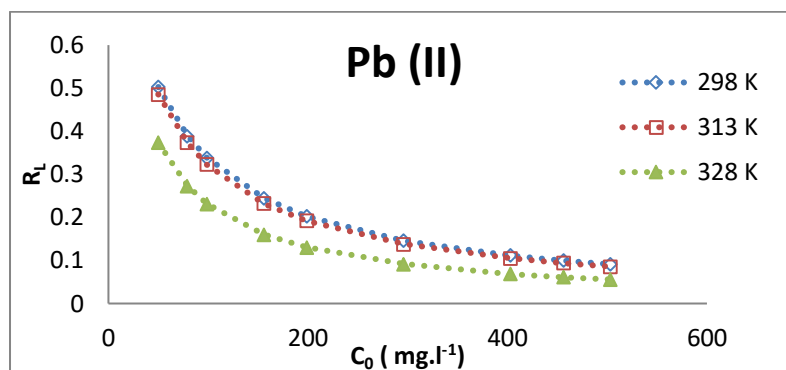


Figure IV.8: Facteurs de séparation de l'adsorption de Cd (II), Al (III) et Pb (II)

La figure IV.8 indique que les valeurs de R_L sont entre 0 et 1, pour les trois ions métalliques à toutes les températures (298, 313 et 328 K) confirmant la nature favorable du processus d'adsorption de Cd (II), Al (III) et Pb (II) dans les conditions expérimentales utilisées. Ce qui est confirmé par la constante n de Freundlich qui est comprise entre 1 et 10, suggérant ainsi une forte affinité entre les ions métalliques et la surface de HS (Witek-Krowiak et al. 2011). Nous avons essayé de comparer l'efficacité de notre adsorbant avec d'autres matériaux vis-à-vis des métaux étudiés tel qu'il est présenté dans les tableaux IV.6, IV.7 et IV.8.

Tableau IV.6: Comparaison de la capacité d'adsorption du Cadmium Cd (II)

| Adsorbant | Q_m (mg.g ⁻¹) | pH | Temps de contact (min) | Références |
|---------------------------------|--------------------------------|-----|------------------------|-------------------------------------|
| Hématite | 0,244 | 9,2 | 120 | (Sing et al. 1998) |
| Fly ash pellets | 4,88 | 6-7 | 4320 | (Papandreou et al. 2007) |
| Wasteslurry : Lisier de déchets | 15,73 | 6,3 | Pendant la nuit | (Lee et Davis, 2001) |
| Perlite | 0,64 | 6,0 | 360 | (Mathialagan et Viraraghavan, 2002) |
| Coquilles de noix de cajou | 14,29 | 6,5 | 90-120 | (Tangjuank et Insuk, 2009) |
| Boues activées séchées | 1,28 | 5,5 | 180 | (Khosravan et Lashkari, 2011) |
| Cendres volantes de bagasse | 1,20 | 6,0 | 60 | (V. K. Gupta et al. 2003) |

Chapitre IV. Partie expérimentale 02

Elimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

| | | | | |
|---|------|---------|-----|----------------------------------|
| Charbon activé à partir de fibre de coco | 93,4 | 5,0-6,2 | 120 | (Kadirvelu et Namasivayam, 2003) |
| Boues d'épuration recouvertes d'oxyde de fer | 14,7 | 7,0 | 60 | (Phuengprasop et al. 2011) |
| Boues de Miyamachi DTPW | 5,3 | 6,0 | 120 | (Siswoyo et al. 2014) |
| Boues de DWTP Nishino | 9,2 | 6,0 | 120 | (Siswoyo et al. 2014) |
| Substances humiques | 100 | 6,0 | 120 | Cette étude |

Tableau IV.7 : Comparaison de la capacité d'adsorption du Plomb Pb (II)

| adsorbant | pH | La dose d'adsorbant (g.L⁻¹) | Qm (mg.L⁻¹) | Références |
|---|-----------|---|-------------------------------|---------------------------------------|
| Montmorillonite | 5,7 | 2 | 31,05 | (S. Sen Gupta et Bhattacharyya, 2005) |
| Argile bentonite | - | 1 | 51,19 | (Ai-Jlil, 2015) |
| Argile kaolinite turque (région de Bandirma) | 5 | 0,1 | 31,75 | (Sari et al. 2007) |
| Zeolite Modifiée, MMZ | 5 | 2 | 123 | (Nah et al. 2006) |
| Hydroxyapatite nano cristallite | 5-6 | 0,25 | 1000 | (Mobasherpour et al. 2012) |
| Cu-Mt-PILC-3 | 6 | 1 | 222,22 | (Georgescu et al. 2018) |
| HS | 6 | 1 | 250 | Cette étude |

Chapitre IV. Partie expérimentale 02

Élimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

Tableau IV.8: Comparaison de la capacité d'adsorption de l'Al (III)

| Adsorbant | Capacité d'adsorption mg,g ⁻¹ | Dose (g/L) | pH | références |
|---|--|------------|----|----------------------------|
| Date-pit charbon actif | 5,383 | 2 | 4 | (Al-Muhtaseb et al., 2008) |
| humin | 1,91 | 2 | 5 | (Rosa LMT et al. 2018) |
| FeCl ₃ – GAC modifié | 4,37 | 2 | 8 | (Mahdavi et al. 2018) |
| Algues refoulées sur la plage | 22,5 | 2,5 | 4 | (Lodeiro et al. 2010) |
| charbon actif à base de coquille de palme | 270,3 | 0,2 | 7 | (Choong et al. 2018) |
| HS | 142,86 | 1 | 4 | Cette étude |

En comparant les résultats des autres études d'élimination des ions métalliques Cd (II), Al(III) et Pb(II) par les divers matériaux, il est clairement visible que le HS dispose d'une grande capacité de retenir les ions métalliques. La nature acide des groupes fonctionnels confère aux HS un caractère poly-électrolytique de type anionique dont résultent leurs propriétés complexantes vis-à-vis des ions métalliques ; le pH et la concentration des molécules influencent la structure des substances humiques (Schnitzer, 1978) et indirectement leur pouvoir complexant. Grâce aux liaisons hydrogène, et de Van der Waals, les molécules s'articulent et prennent des structures hélicoïdales. En solution concentrée, les substances humiques adoptent une structure condensée qui limite le nombre de groupements acides libres pour la complexation. Cette conformation se ramifie lorsque la concentration diminue (Bailly 1985). Le pH des solutions influe également sur le pouvoir complexant des acides humiques. A pH acide, les substances humiques présentent une structure repliée ayant la propriété de se dérouler en cas d'alcalinisation du milieu (Schnitzer, 1978) ; (Eyheraguibel, 2004).

IV.2.4 Effet de la température sur l'adsorption des ions métallique par le HS ; Etude thermodynamique :

La température change l'énergie cinétique d'une molécule et par conséquent affecte l'adsorption. Nous avons étudié l'effet de la température sur l'adsorption de métaux lourds par le HS à différentes températures 298, 313 et 328 K et les résultats sont présentés dans les figures **IV.5**, **IV.6** et **IV.7**, et les valeurs thermodynamiques calculées dans le tableau **IV.9**. A des températures élevées, le processus d'adsorption est favorisé dans le cas de tous les ions métalliques étudié, suggérant un processus endothermique, L'augmentation de la capacité d'absorption à une température élevée peut être due à l'augmentation de la fréquence de collision entre l'adsorbant et le les ions métalliques (Acharya et al. 2009; Saini et Melo, 2013). Avec une augmentation de la température du système, les ions métalliques atteignent plus d'énergie cinétique pour se faire diffuser de la phase liquide de la solution à la phase solide de l'adsorbant. A des températures plus élevées, une partie des composants lié à la surface du HS peuvent se dissocier résultant à la libération des sites plus actifs sur lesquels le métal lourd peut se fixer (Akpomie et al. 2015).

A partir des données expérimentales obtenues dans cette partie de notre travail, nous avons pu calculer les paramètres thermodynamiques à l'aide des deux relations suivantes :

$$\ln(K_D) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Eq IV.2}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Eq IV.3}$$

Avec :

ΔG^0 : Energie libre de Gibbs ou l'enthalpie libre (kJ/mol) ;

ΔH^0 : Enthalpie d'adsorption (kJ/mol) ;

ΔS^0 : Entropie d'adsorption (J/mol,K) ;

R : Constante des gaz parfaits 8,314 (J/mol.K) ;

T : Température (K) ;

K_D : Constante de distribution d'adsorption, définit par l'équation : $K_D = Q_e/C_e$

Elimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

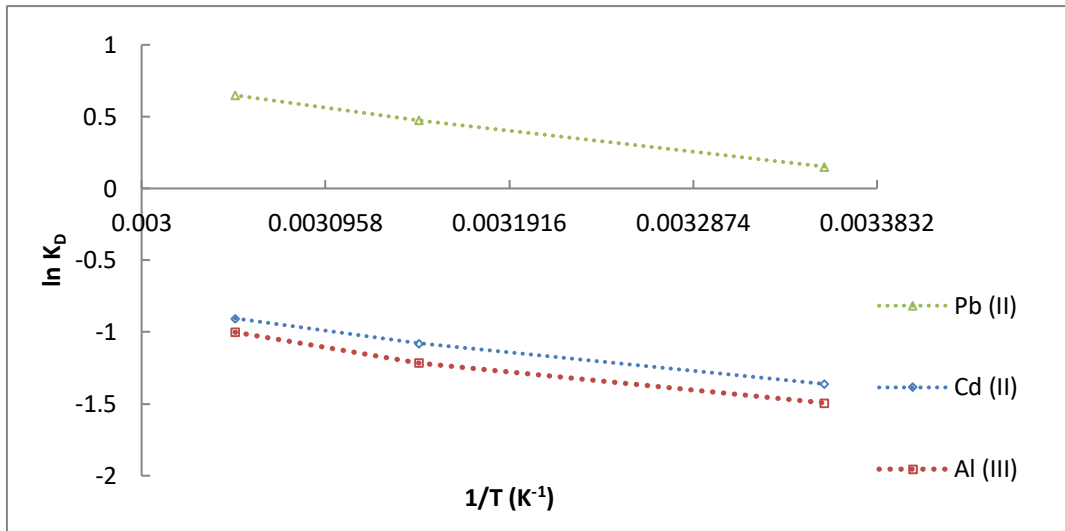


Figure IV.9 : Variation de la constante de distribution d'adsorption K_D en fonction de l'inverse de la température (T^{-1})

Tableau IV.9 : Résultats de calcul des paramètres thermodynamiques,

| | ΔH^0 (Kj/mol) | ΔS^0 (J/mol/K) | ΔG^0 (kJ/mol) | | |
|-----------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------|--------|--------|
| | | | 298 K | 313 K | 328 K |
| Cd (II) | 12,155 | 29,41 | 3,389 | 2,801 | 2,506 |
| Al (III) | 12,928 | 30,87 | 3,726 | 3,109 | 2,800 |
| Pb (II) | 13,319 | 45,93 | -0,369 | -1,288 | -1,747 |

D'après les résultats regroupés dans le tableau IV.9, les valeurs positives de l'énergie libre (ΔG^0) obtenues pour l'élimination du Cd (II) et Al (III), indiquent la non spontanéité du processus d'adsorption à basses températures (Khani et al. 2008), alors que les valeurs négatives obtenues pour le Pb (II) indiquent la spontanéité de la réaction à haute température. Nous notons également, que l'augmentation de la température de 298 à 328 K est accompagnée d'une diminution des valeurs d'énergie libre indiquant de ce fait que la réaction d'adsorption des trois ions métalliques est favorisée à haute température. Les valeurs positives de l'enthalpie (ΔH^0) et inférieures à 200 Kj/mol confirment la nature endothermique et

Chapitre IV. Partie expérimentale 02

Elimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

physique du processus de rétention des ions sur le HS, Les valeurs positives de l'entropie (ΔS^0) indiquent un système (HS- Ion métallique) désordonné avec l'augmentation de l'aspect aléatoire (Qaiser et al. 2009).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Acharya, J., Sahu, J. N., Sahoo, B. K., Mohanty, C. R., & Meikap, B. C. (2009). Removal of chromium(VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.11.035>
- Ai-Jlil, S. A. (2015). Kinetic of adsorption of chromium and lead ions on bentonite clay using novel internal parallel model. *Research Journal of Environmental Toxicology*. <https://doi.org/10.3923/rjet.2015.1.16>
- Akpomie, K. G., Dawodu, F. A., & Adebowale, K. O. (2015). Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. *Alexandria Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.03.025>
- Al-Muhtaseb, S. A., El-Naas, M. H., & Abdallah, S. (2008). Removal of aluminum from aqueous solutions by adsorption on date-pit and BDH activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.080>
- Alfrey, A. C., Legendre, G. R., & Kaehny, W. D. (1976). The Dialysis Encephalopathy Syndrome: Possible Aluminum Intoxication. *New England Journal of Medicine*. <https://doi.org/10.1056/NEJM197601222940402>
- Aly, Z., Graulet, A., Scales, N., & Hanley, T. (2014). Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: Characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2305-6>
- Anonyme (2007). *Britannica Encyclopedia*. Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda., Lima, 2800 pp.
- Bailly, J.-R. (1985). Sur la structure des substances humiques et le rôle des microorganismes dans leur formation. *Thèse, Université Paul Sabatier de Toulouse*.
- Benito, V., Devesa, V., Muñoz, O., Suñer, M. A., Montoro, R., Baos, R., ... González, M. J. (1999). Trace elements in blood collected from birds feeding in the area around Donana National Park affected by the toxic spill from the Aznalcollar mine. *Science of the Total Environment*. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00398-8](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00398-8)
- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. Sen. (2007). Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. *Journal of Colloid and Interface Science*. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.080>
- Bouchereau, J.M., (1992). Estimation des émissions atmosphériques de métaux lourds en France pour le Cr, le Cu, Le Ni, Le Pb et le Zn. *Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), Paris*.

Élimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

- Callender, E. (2013). Heavy Metals in the Environment - Historical Trends. In *Treatise on Geochemistry: Second Edition*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00903-7>
- Candelone, J. P., Sungmin Hong, Pellone, C., & Boutron, C. F. (1995). Post-Industrial Revolution changes in large-scale atmospheric pollution of the Northern Hemisphere by heavy metals as documented in central Greenland snow and ice. *Journal of Geophysical Research*. <https://doi.org/10.1029/95jd00989>
- Choong, C. E., Kim, M., Yoon, S., Lee, G., & Park, C. M. (2018). Mesoporous La/Mg/Si-incorporated palm shell activated carbon for the highly efficient removal of aluminum and fluoride from water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.07.035>
- Cornelius S. Hurlbut, Jr., C. K. (1982). Manual de mineralogia de dana. In *Editorial Reverté, Barcelona*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00002-0>
- Cotran, R.S., Kumar, V. et Robbins, S.L. (1990). Patologia ambiental, Patologia Estructural y Funcional. *Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, pp. 499-546*.
- Doke, K. M., & Khan, E. M. (2017). Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr(VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.031>
- Eyheraguibel, B. (2004). Caractérisation des substances humiques biomimétiques : effets sur les végétaux. *Institut National Polytechnique de Toulouse*
- Ezzeddine, Z., Batonneau-Gener, I., Pouilloux, Y., Hamad, H., Saad, Z., & Kazpard, V. (2015). Divalent heavy metals adsorption onto different types of EDTA-modified mesoporous materials: Effectiveness and complexation rate. *Microporous and Mesoporous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.03.013>
- Fayoud, N., Alami Younssi, S., Tahiri, S., & Albizane, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. *Journal of Materials and Environmental Science*.
- Fergusson, J.E. (1990). The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, 1. *Pergamon Press, Oxford, 614 pp*.
- Freyssinet, P., Piantone, P., Azaroual, M., Itard, Y., Clozel-Leloup, B., Guyonnet, D., & Baubron, J. C. (2002). Chemical changes and leachate mass balance of municipal solid waste bottom ash submitted to weathering. *Waste Management*. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(01\)00065-4](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(01)00065-4)
- Gavilán, A., & Castro, J. (2004). Las sustancias tóxicas persistentes. In *Las Sustancias Tóxicas Persistentes*.

Élimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

- Georgescu, A. M., Nardou, F., Zichil, V., & Nistor, I. D. (2018). Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions onto Cr-pillared clays. *Applied Clay Science*. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.031>
- Goyer, R.A. et Clarkson, T. W. (2001). Toxic effects of metals. In: D.C. Klassen (Ed.), Casarett and Doull's Toxicology: the Basic Science of Poisons. *McGraw-Hill, New York*. <https://doi.org/10.1289/ehp.5589>
- Goyer, R. A. (1990). Transplacental transport of lead. *Environmental Health Perspectives*. <https://doi.org/10.1289/ehp.9089101>
- Gupta, S. Sen, & Bhattacharyya, K. G. (2005). Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II). *Applied Clay Science*. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.03.008>
- Gupta, V. K., Jain, C. K., Ali, I., Sharma, M., & Saini, V. K. (2003). Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste. *Water Research*. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00292-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00292-6)
- Grandjean, P. (1984). Biological effects of organolead compounds. *CRC Press, Boca Raton, FL, USA, United States, Pages: 288 pp.*
- H., L., W., Z., Y., Y., X., H., S., W., & R., Q. (2012). Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Research*.
- Hans Wedepohl, K. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
- Hem, J. D. (1972). Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and groundwater. *Water Resources Research*. <https://doi.org/10.1029/WR008i003p00661>
- Hem, J. D. (1976). Geochemical controls on lead concentrations in stream water and sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90106-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90106-X)
- Hong, S., Candelone, J. P., Patterson, C. C., & Boutron, C. F. (1994). Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennia ago by Greek and Roman civilizations. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.265.5180.1841>
- Hoover, B. D., Klein, D. P., & Campbell, D. C. (1996). Preliminary Compilation of Descriptive Geoenvironmental Mineral Deposit Models. *U.S. Geological Survey*.
- Ishikawa, S., Ueda, N., Okumura, Y., Iida, Y., & Baba, K. (2007). Recovery of coagulant from water supply plant sludge and its effect on clarification. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. <https://doi.org/10.1007/s10163-007-0173-1>

Élimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

- Jiang, S., Huang, L., Nguyen, T. A. H., Ok, Y. S., Rudolph, V., Yang, H., & Zhang, D. (2016). Copper and zinc adsorption by softwood and hardwood biochars under elevated sulphate-induced salinity and acidic pH conditions. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.06.079>
- Kadirvelu, K., & Namasivayam, C. (2003). Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: Adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research*. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00018-7)
- Khani, M. H., Keshtkar, A. R., Ghannadi, M., & Pahlavanzadeh, H. (2008). Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of the biosorption of uranium onto *Cystoseria indica* algae. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.010>
- Khosravan, A., Lashkari, B., 2011. Adsorption of Cd (II) by dried activated sludge. *Iranien Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 8, 41–56.
- Kulikowska, D., Gusiatin, Z. M., Bułkowska, K., & Klik, B. (2015). Feasibility of using humic substances from compost to remove heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.022>
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
- Larocque, A. C. L., & Rasmussen, P. E. (1998). An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental Geology*. <https://doi.org/10.1007/s002540050227>
- Leblanc, M., Morales, J. A., Borrego, J., & Elbaz-Poulichet, F. (2000). 4,500-year-old mining pollution in southwestern Spain: Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.95.3.655>
- Lee, S. M., & Davis, A. P. (2001). Removal of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge. *Water Research*. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00284-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00284-0)
- Lodeiro, P., Gudiña, Á., Herrero, L., Herrero, R., & Sastre de Vicente, M. E. (2010). Aluminium removal from wastewater by refused beach cast seaweed. Equilibrium and dynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.017>
- Mahan, B.H. (1987). Química. Curso Universitario. *Fondo Educativo Interamericano S. A.*
- Mahdavi, M., Ebrahimi, A., Mahvi, A. H., Fatehizadeh, A., Karakani, F., & Azarpira, H. (2018). Experimental data for aluminum removal from aqueous solution by raw and iron-modified granular activated carbon. *Data in Brief*. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.01.063>

Elimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

- Manirethan, V., Raval, K., Rajan, R., Thaira, H., & Balakrishnan, R. M. (2018). Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of heavy metals from aqueous solution by melanin nanopigment obtained from marine source: *Pseudomonas stutzeri*. *Journal of Environmental Management*. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.084>
- Mathialagan, T., & Viraraghavan, T. (2002). Adsorption of cadmium from aqueous solutions by perlite. *Journal of Hazardous Materials*. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00084-5)
- Mobasherpour, I., Salahi, E., & Pazouki, M. (2012). Comparative of the removal of Pb 2+, Cd 2+ and Ni 2+ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.022>
- Nah, I. W., Hwang, K. Y., Jeon, C., & Choi, H. B. (2006). Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite. *Minerals Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.12.006>
- Namasivayam, C., & Ranganathan, K. (1995). Removal of Cd(II) from wastewater by adsorption on “waste” Fe(III) Cr(III) hydroxide. *Water Research*. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00320-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00320-7)
- Nriagu, J. O. (1974). Lead orthophosphates-IV Formation and stability in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(74\)90062-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(74)90062-3)
- Nriagu, J. O. (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere [7]. *Nature*. <https://doi.org/10.1038/279409a0>
- Nriagu, J. O. (1996). A history of global metal pollution. *Science*. <https://doi.org/10.1126/science.272.5259.223>
- O-P-S. (1987). Guías para la Calidad del Agua Potable. Criterios relativos a la salud y otra información de base. *Organización Panamericana de La Salud, Washington*.
- Papandreou, A., Stournaras, C. J., & Panias, D. (2007). Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.020>
- Phuengprasop, T., Sittiwong, J., & Unob, F. (2011). Removal of heavy metal ions by iron oxide coated sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.065>
- Plumlee, G. S., & Ziegler, T. L. (2007). The Medical Geochemistry of Dusts, Soils, and Other Earth Materials. In *Treatise on Geochemistry*. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/09050-2>
- Purcell, B. E. (1995). Book Reviews : B.J. Alloway, D.C. Ayres Chemical Principles of

Elimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

Environmental Pollution Blackie Academic and Professional, 1994 291 pp.; £ 18.99
ISBN 0-7514-0013-0. *Indoor Environment*.
<https://doi.org/10.1177/1420326x9500400319>

Kaiser, S., Saleemi, A. R., & Umar, M. (2009). Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: Batch and column study. *Journal of Hazardous Materials*.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.003>

Rondeau, V., Commenges, D., Jacqmin-Gadda, H., & Dartigues, J. F. (2000). Relation between aluminum concentrations in drinking water and Alzheimer's disease: An 8-year follow-up study. *American Journal of Epidemiology*.
<https://doi.org/10.1093/aje/152.1.59>

Rosa LMT, Botero WG, Santos JCC, Cacuro TA, Waldman WR, do Carmo JB, de Oliveira LC.(2018). Natural organic matter residue as a low cost adsorbent for aluminum. *Journal of Environmental Management* 215:91–9.

Rozada, F., Otero, M., Morán, A., & García, A. I. (2008). Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials. *Bioresource Technology*.

Saini, A. S., & Melo, J. S. (2013). Biosorption of uranium by melanin: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.034>

Sari, A., Tuzen, M., Citak, D., & Soylak, M. (2007). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.078>

Schnitzer, M. and S. U. Khan (1978). Humic Substances: Chemistry and reactions. Soil organic matter. *New York, Elsevier Scientific publication*

Sigg, L., Behra, P., & Stumm, W. (2000). Chimie des milieux aquatiques, 3ème Edition. *Chimie Des Milieux Aquatiques*.

Sing, D.B., Rupainwar, D.C., Prasad, G., Jayaprakash, K.C. (1998). Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption. *Journal of Hazardous Materials* 60, 29–40.

Sipos, P., Németh, T., Kis, V. K., & Mohai, I. (2008). Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.046>

Siswoyo, E., Mihara, Y., & Tanaka, S. (2014). Determination of key components and adsorption capacity of a low cost adsorbent based on sludge of drinking water treatment plant to adsorb cadmium ion in water. *Applied Clay Science*.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.05.024>

Sukandar, S., Yasuda, K., Tanaka, M., & Aoyama, I. (2006). Metals leachability from medical

Élimination des métaux lourds (Cadmium, Aluminium et Plomb) via les substances humiques

- waste incinerator fly ash: A case study on particle size comparison. *Environmental Pollution*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.02.010>
- Tangjuank, S., & Insuk, N. (2009). Adsorption of Lead (II) and Cadmium (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon prepared from cashew nut shells. *World Academy of Science,*
- Wang, Y., Tang, X., Chen, Y., Zhan, L., Li, Z., & Tang, Q. (2009). Adsorption behavior and mechanism of Cd(II) on loess soil from China. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.121>
- Witek-Krowiak, A., Szafran, R. G., & Modelski, S. (2011). Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. *Desalination*. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.042>
- Zhang, X., Sun, C., Zhang, L., Liu, H., Cao, B., Liu, L., & Gong, W. (2018). Adsorption studies of cadmium onto magnetic Fe₃O₄@FePO₄ and its preconcentration with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.023>
- Zhu, Z., Gao, C., Wu, Y., Sun, L., Huang, X., Ran, W., & Shen, Q. (2013). Removal of heavy metals from aqueous solution by lipopeptides and lipopeptides modified Na-montmorillonite. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.049>

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est la valorisation des boues de stations d'épuration de lagunage et des déchets ménagers, en substances humiques appliquées dans la dépollution des eaux usées. Notre recherche est subdivisée en deux parties. La première est axée sur la caractérisation et suivi de l'humification des boues et dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'application des boues humifiées dans la biosorption de deux colorants : Orange Bezaktiv (SRL) et marine Bezaktiv (SBL) en premier lieu puis dans l'élimination des métaux lourds : Cadmium, l'Aluminium et le Plomb.

Il ressort de cette étude :

L'analyse des boues a révélé un mélange complexe de matières organiques et minérales caractérisé par une forte présence de substances organiques avec une DCO de 1050 mgO₂/l et une DBO₅ de 840 mgO₂/l, une teneur de 6,1 mg N-NTK et une forte concentration en ammonium due à une activité biologique élevée, plus une présence de quelques métaux tels que le Fer, l'Aluminium, Manganèse, Plomb et le Cuivre avec des valeurs inférieures aux doses létales, réduites par lessivage durant le processus d'humification.

Les analyses minéralogiques telles que la diffraction des RX, la spectroscopie IR, montrent une faible présence de calcite, de quarts et d'oxyde de silicium initialement présents dans les boues par décantation et dessablage dans l'unité de lagunage.

Les essais d'adsorption en mode batch nous ont permis de montrer que l'efficacité vis à vis de deux colorants est fortement influencée par certains paramètres physico-chimiques tels que le pH. L'efficacité optimale est obtenue autour de 2.

L'étude cinétique a révélé qu'une agitation de 60 min est suffisante pour atteindre l'équilibre d'élimination des deux colorants en mono-soluté et en mélange binaire. La modélisation des données cinétique d'adsorption du SRL et du SBL en mono-soluté montre une conformité avec le modèle de pseudo second ordre avec des coefficients de déterminations supérieurs à 0,99. Les données cinétiques en solution binaire modélisées via la théorie des taux statistiques « SRT » révèle une corrélation entre les valeurs théoriques et les données expérimentales des colorants en solution binaire de plus de 0,98.

L'établissement des isothermes d'adsorption a permis de comprendre le mécanisme de ce dernier, les résultats obtenus ont montrés que l'élimination des deux colorants est favorable

CONCLUSION GENERALE

à basse température avec un processus exothermique. La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Freundlich décrit mieux nos résultats expérimentaux indiquant que l'élimination des colorants se fait en multicouches sur le HS. L'étude des paramètres thermodynamiques montre un processus d'adsorption non spontané ($\Delta G^\circ > 0$) pour le SBL. La réaction étant exothermique ($\Delta H^\circ < 0$), et défavorable par l'augmentation de la température du milieu. Par ailleurs, le processus est spontané pour le colorant SRL adsorbé sur le HS ($\Delta G^\circ < 0$). Les valeurs négatives de ΔS° montrent la diminution du désordre à l'interface adsorbat/adsorbant lors de l'adsorption des deux colorants sur le HS

Pour une concentration initiale de 500 mg/l des deux colorants, le taux d'élimination est de l'ordre respectif de 68,25 et de 10,32 % pour le SRL et le SBL à 298 K en mono-soluté, alors qu'en présence du SRL, le taux d'élimination du SBL augmente à 24 % tandis que le taux de rétention du SRL est réduit à 58 % avec des isothermes d'adsorption suivant les modèles de Langmuir étendu et Freundlich étendu avec des $R^2 > 0,9$

L'étude d'adsorption des métaux lourds a montré, que la capacité d'adsorption est positivement corrélée avec l'augmentation du pH. Les capacités maximales enregistrées sont 9,58 ; 44,75 et 47,95 mg.g^{-1} pour Cd (II), Al (III) et Pb (II) pour des pH de 6 ; 4 et 6 respectivement). L'équilibre est atteint après 60 minutes de contact et la modélisation cinétique a montré que la diffusion intra-particulaire influe sur les premières minutes de la réaction vue les grandes valeurs de la constante C obtenues par le modèle. La linéarisation du modèle a révélé deux parcelles linéaires et la modélisation des résultats cinétiques a aussi montré que le modèle du pseudo-second ordre, est plus adéquat pour décrire au-mieux le phénomène d'adsorption avec des coefficients de corrélation proches à l'unité.

L'adsorption des ions métalliques Cd (II) et Al (III) s'ajuste mieux avec le modèle de Langmuir suggérant que les sites d'adsorption de ces ions sont homogènes, néanmoins l'élimination du Pb (II) est mieux décrite par le modèle de Freundlich ce qui propose des sites plus hétérogènes. Les capacités d'adsorption maximales obtenues sont de 100 ; 142,86 et 250 mg/g respectivement pour Cd (II), Al (III) et Pb (II).

L'effet de la température sur l'élimination des ions métalliques nous a permis de calculer les paramètres thermodynamiques standards permettant de caractériser la nature des réactions qui se produisent dans le système étudié. Les valeurs positives de l'enthalpie libre à l'équilibre (ΔG°) pour le Cd (II) et l'Al (III) indiquent que le processus est non spontané à

CONCLUSION GENERALE

basses températures. L'enthalpie (ΔH°) présente des valeurs positives (inférieures à 200 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), montre que la réaction d'adsorption est endothermique et de nature physique. L'entropie (ΔS°) avec ses valeurs positives décrivent la diminution de la perturbation du système, indiquant une réaction favorable pour l'adsorption des ions métalliques sur le HS.

La série d'essais d'adsorption réalisés tout au long de ce travail nous a permis de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, ce qui est surtout intéressant du point de vue « valorisation » comme on peut le constater par les bons et prometteurs résultats d'élimination des métaux lourds des colorants et métaux lourds en utilisant simplement un matériau naturel, écologique et biodégradable. Ces résultats donnent plus de motivation à opter pour tout ce qui est naturel plutôt que d'utiliser des matériaux chimiques pour le traitement de la pollution de l'eau.