

THESE
Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTORAT EN SCIENCES

Par

M^{me}. AIT MAHAMED-MOUHOUBI Halima.

**ETUDE DE SORPTION AUX INTERFACES SOLIDE-
LIQUIDE. APPLICATION AUX CAS DE DERIVES
OXYGENES DE FER ET D'ALUMINIUM**

Soutenue le : 15 / 11 / 2018

Devant La Commission d'Examen :

M. BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	U. Mostaganem	Président
M. ELANDALOUSSI El Hadj	Professeur	C.U. Relizane	Examineur
M ^{me} . HENTIT Hafida	M.C.A.	U. Mostaganem	Examinatrice
M. BENHAMMOU Abdallah	M.C.A.	U.S.T.Oran	Examineur
M. IDDOU Abdelkader	Professeur	U. Adrar	Dir. de thèse
M. AZIZ Abdallah	Professeur	U. Mostaganem	Co-Directeur

A la mémoire

Du professeur feu « OUALI Mohand Said »

Mes grand-mères feues « BENTAYEB Dahbia, BENYOUCEF Ouardia et AIT

SLIMANE Yamina »

Ma tante feue « BENTAYEB Zoulikha »

« Que Dieu le tout puissant vous accueil dans son vaste paradis »

Remerciements

Ce travail est réalisé au sein du laboratoire de valorisation des matériaux à la faculté des sciences et technologie à l'université de Mostaganem, et en collaboration avec deux laboratoires étrangers ICG–AIME–UMR, Université de Montpellier 2, France et le laboratoire de Chimie Analytique à l'université de Valence, Espagne ; que leurs directeurs trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mon Directeur de thèse, Monsieur Abdelkader IDDOU professeur à l'université d'Adrar, pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour m'avoir apporté tous les moyens nécessaires au bon déroulement de ces travaux de thèse. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour son soutien, sa confiance, ses conseils ; ainsi que pour ses qualités humaines et scientifiques.

Mes remerciements s'adressent également à mon co-directeur de thèse, Monsieur Abdellah AZIZ, Professeur à l'université de Mostaganem, je lui adresse ma gratitude pour ses remarques et ses conseils avisés.

Il m'est tout à fait agréable d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Abdelhadi BENTOUHAMI, professeur à l'université de Mostaganem pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de présider le Jury de Thèse.

J'exprime mes profonds remerciements à Madame Hafida HENTIT, Maître de conférences à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté de juger ce travail et pour les discussions constructives dont elle a bien voulu me faire profiter.

J'exprime mes remerciements à Monsieur El Hadj ELANDALOUSSI, professeur au centre universitaire de Relizane et Monsieur Abdallah BENHAMOU professeur à l'U.S.T.Oran, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'apporter leurs critiques tant constructives.

Je remercie chaleureusement Monsieur J.C. JUMAS, professeur à l'université de Montpellier, et chef d'équipe du laboratoire des Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'énergie (AIME), pour les caractérisations des boues étudiées.

Ma reconnaissance et mes vifs remerciements vont également au professeur Miguel DE LA GUARDIA, Directeur du laboratoire de Chimie Analytique à l'université de Valence, qui m'a accueilli dans son laboratoire. Sa gentillesse, ses conseils, et l'intérêt qu'il a porté à mon travail ne me laisse indifférente.

Mes sincères remerciements s'adressent aussi à Madame Maria Luisa CERVERA SANZ, professeur à l'université de valence. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour, sa gentillesse, sa disponibilité, ses conseils et son humanité. Veuillez trouver professeur dans ces quelques lignes toute ma reconnaissance pour l'aide précieuse que vous m'avez apporté. Je vous apprécie beaucoup et j'ai été très heureuse de vous connaître ! Tout simplement, merci !

Je remercie également toute l'équipe du Laboratoire de valorisation des matériaux de Mostaganem (Enseignants, Chercheurs, Thésards, Ingénieur et Technicien), en particulier Monsieur BELAROUSSI Ali, pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Un grand merci à mon cousin, Dr. AIT MAHAMED Tayeb, pour son soutien, ses conseils et son encouragement....merci infiniment cousin.

Je tiens à remercier vivement M^{elle}. BENCHAKOUR Hassiba, Maitre-assistant A au centre universitaire d'Ain-Temouchent, pour son amitié, sa gentillesse et sa disponibilité tout au long de ma thèse, ainsi que ses qualités humaines et tous les bons moments passés à Mostaganem.... Merci énormément chère amie.

Enfin, ce travail n'aurait pas vu le jour sans l'aide de ma famille et je remercie en particulier mon père et à ma mère, merci pour tout ce que vous avez fait pour moi, merci de m'avoir toujours soutenue, merci de m'avoir permis d'aller si loin et merci pour toutes les valeurs humaines que vous nous avez transmis. Vous avez vécu cette thèse presque aussi fort que moi, merci d'avoir cru en moi.

Je tiens à témoigner ici ma vive reconnaissance à mon mari « Karim » qui m'a soutenue et encouragé tout au long de ces années. Merci beaucoup pour ton aide, pour tout le réconfort que tu a su m'apporter sans relâche. Je remercie également mes deux enfants, « Aymen et Loubna » qui ont donné à ce travail un goût spécial.

Je tiens à remercier aussi mes chers frères « Ali, Rachid et Arezki » et ma chère sœur « Kahina » pour leur amour et leur soutien tout au long de ma thèse, ainsi que mes belles sœurs, mon beau-frère, mes neveux et mes nièces.

Mes plus vifs remerciements s'adressent aussi à mes beaux-parents, mes belles sœurs et mon beau-frère, pour leur soutien et leurs encouragements.

Je ne saurais clôturer cette liste de remerciements et de reconnaissances, sans exprimer ma profonde gratitude à mes oncles, mes tantes, mes cousins, mes cousines, mes amies et tous ceux qui me sont chers.

Je vous dis tous « mille merci ».....

Halima AIT MAHAMED

« On n'hérite pas de la terre de nos parents, on ne fait que l'emprunter à nos enfants ».

Antoine de Saint-Exupéry

Table des Matières

Introduction Générale.....	1
Références bibliographiques :	2
<i>Chapitre I : Aperçu Bibliographique sur la pollution et traitement des eaux</i>	
I.1. Pollution des eaux.....	3
I.1.1. Variabilité des pollutions.....	4
I.1.2. Classification de la pollution	5
A.Classification selon le type de polluants.....	5
1. Pollution chimique.....	5
2. Pollution biologique.....	6
3. Pollution physique	6
B.Classification selon l'origine de la pollution.....	7
1. Pollution naturelle.....	7
2. Pollution domestique	7
3. Pollution agricole.....	7
4. Pollution industrielle.....	7
I.2. Exemple de pollution industrielle.....	8
I.2.1. Pollution de l'industrie textile	8
A.Classification des colorants textiles.....	9
B.Toxicité des effluents textiles	10
1. Les dangers à court termes	10
2. Les dangers à long terme	10
I.2.2. Métaux lourds	11
A.Origine et source.....	11
B. Toxicité	12
I.3. Procédés de traitement des eaux	13
I.3.1. Prétraitement.....	13
I.3.2. Traitement primaire	14
1.Procédé physique.....	14
2.Procédés physico-chimique	14
a. Neutralisation.....	14
b. Précipitation.....	15
c. Extraction.....	15
I.3.3. Traitements secondaires.....	15
1.Physico-chimique	15
2.Traitements biologiques	16
a. Traitements anaérobies	16
b. Traitements aérobies.....	16
3.Lagunage	18
I.3.4. Traitements tertiaires	18

Table des Matières

1.Procédés d'adsorption.....	18
2.Procédés membranaires	18
3.Procédés d'oxydation	19
4.Désinfection.....	19
Références bibliographiques.....	20

Chapitre II: Valorisation des Boues de stations d'épuration

II.1	Composition des boues	26
II.1.1.	Matière organique.....	27
II.1.2.	Éléments fertilisants et amendements.....	27
II.1.3.	Polluants organiques et inorganiques	27
II.1.4.	Micro-organismes	28
II.2.	Traitements des boues.....	28
II.2.1.	Epaississement.....	28
II.2.2.	Stabilisation	28
1.	Stabilisation de la boue par voie chimique : le chaulage	28
2.	Stabilisation de la boue par voie biologique : la digestion anaérobie	29
II.2.3.	Conditionnement	29
II.2.4.	Déshydratation.....	29
II.3.	Valorisations des boues	30
II.3.1.	L'incinération	30
II.3.2.	Mise en décharge	30
II.3.3.	Epannage	30
II.3.4.	Pyrolyse (ou thermolyse).....	31
II.3.5.	Gazéification.....	31
II.3.6.	Oxydation par voie humide	31
II.3.7.	Technique mycélienne	32
II.4.	Valorisation de boues dans le traitement des eaux.....	32
	Références bibliographiques.....	35

Chapitre III: Les Hydroxydes de Fer et d'Aluminium

III.1.	Oxyhydroxydes de Fer (OHF).....	37
III.1.1.	Définition.....	37
III.1.2.	Différentes formes des hydroxydes et oxydes de fer	38
1.	Principaux oxyhydroxyde de fer.....	38
➤	Goethite (α -FeOOH).....	38
➤	Akagameite (β -FeOOH)	38
➤	Lépidocrocite (γ -FeOOH).....	38
2.	Principaux Oxyde de fer	40
➤	Wustite (FeO)	40
➤	Hématite (α -Fe ₂ O ₃).....	41

Table des Matières

➤ Magnétite (Fe_3O_4)	41
➤ Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	41
III.2. Les hydroxydes d'Aluminium	42
III.2.1. Définition	42
III.2.2. Différentes formes des hydroxydes et oxydes d'aluminium	42
1. Hydroxyde et oxyhydroxyde d'Aluminium	42
➤ Bayérite ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$)	42
➤ Gibbsite ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$)	43
➤ Boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$)	43
2. Oxyde d'Aluminium	44
➤ Corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	44
➤ Spinelle $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	44
III.3. Synthèse Bibliographique	45
Références bibliographiques	49

Chapitre IV: Matériels et Méthodes

IV.1. Méthodes de caractérisation	52
IV.1.1. Analyse chimique par fluorescence aux rayons X	52
IV.1.2. Diffraction des rayons X	53
IV.1.3. Spectroscopie infra-rouge	53
IV.1.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	54
IV.1.5. Analyse texturale par adsorption-désorption de l'azote à 77K	54
IV.1.6. Spectroscopie UV-Visible	56
IV.1.7. Spectrophotomètre d'absorption atomique	57
IV.2. Source et Préparation des matériaux adsorbants	57
IV.3. Application à l'adsorption	58
IV.3.1. Adsorbats	58
IV.3.2. Effet du pH	58
IV.3.3. Effet de la masse de l'adsorbant	59
IV.3.4. Cinétique d'adsorption	59
IV.3.5. Modélisation de la cinétique	59
1. Modèle de pseudo-premier ordre	60
2. Modèle de pseudo-second ordre	60
3. Modèle de diffusion intra-particulaire	60
IV.3.6. Isothermes d'adsorption	61
IV.3.7. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	62
1. Modèle de Langmuir	62
2. Modèle de Freundlich	63
3. Modèle de Redlich-Peterson	63
4. Modèle de sips	64
IV.3.8. Etude de l'effet de la température	64
IV.4. Caractérisation de boues	65

Table des Matières

IV.4.1. Boues à base de fer	65
1. Analyse chimique par fluorescence aux rayons X	65
2. Diffraction des rayons X	65
a. Boue brute (B100)	65
b. Boue calcinée à 500°C (B500)	66
c. Boue calcinée à 1000°C (B1000)	68
3. Spectroscopie infra-rouge	68
4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	70
5. Isotherme d'adsorption et Surface BET	70
IV.4.2. Boue à base d'Aluminium	73
1. Analyse chimique par fluorescence aux rayons X	73
2. Diffraction des rayons X	73
a. Boue brute (A100)	73
a. Boue calcinée à 500°C (A500)	74
b. Boue calcinée à 1000°C (B1000)	74
3. Spectroscopie IR	76
4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	77
5. Surface BET	78
Références Bibliographiques	80

Chapitre V: Adsorption des colorants Orange SRL-150 et Jaune ETL

V.1. Elimination de l'Orange benzoïque (SRL-150)	83
V.1.1. Effet du pH	83
V.1.2. Effet de la masse de l'adsorbant	85
V.1.3. Cinétique de sorption	87
❖ Modélisation de la cinétique d'adsorption	88
V.1.4. Isotherme d'adsorption	93
➤ Modèles de Langmuir	95
➤ Modèle de Freundlich	99
➤ Modèle de Redlich-Peterson	102
➤ Modèle de Sips	104
V.1.5. Isothermes d'adsorption à différentes températures	106
V.1.6. Grandeurs thermodynamiques	108
V.2. Elimination du colorant industriel ETL	110
V.2.1. Effet du pH	110
V.2.2. Cinétique d'adsorption	111
❖ Modélisation de la cinétique	112
V.2.3. Isotherme d'adsorption	114

Table des Matières

V.2.4 Grandeurs thermodynamiques	116
V.2.5. Comparaison de l'adsorption des deux colorants	117
Références bibliographiques.....	119

Chapitre VI: Adsorption du Cadmium (II)

VI. Elimination de Cadmium.....	121
VI.1 Effet du pH	121
VI.2. Etude cinétique	123
VI.2.1.Effet de la concentration initiale sur la cinétique.....	123
VI.2.2.Effet du pH sur la cinétique	124
❖ Modélisation de la cinétique	125
VI.3. Isotherme d'adsorption	129
❖Modélisation de l'isotherme.....	131
Références bibliographiques	136
Conclusion Générale.....	137

Résumé :

Ce travail s'intéresse à la valorisation de deux boues de stations d'épuration, une boue à base de Fer, et une autre boue à base d'Aluminium provenant de deux complexes de détergent.

Ces deux boues ont subi un traitement thermique et ont été exploitées pour éliminer deux colorants industriels l'orange SRL-150 et le jaune ETL, et un métal lourd le Cadmium.

Les différents techniques d'analyse utilisées telles que : la Fluorescence au RX, FTIR, DRX, BET, MEB et EDX, ont montré que les deux boues sont riches en Fer et en Aluminium.

L'élimination du colorant industriel orange SRL-150 par la boue à base d'Aluminium a donné des résultats plus satisfaisant et encourageant par rapport à la boue ferrique, avec une fixation de 446mg/g pour la boue calcinée à 1000°C. L'élimination du colorant industriel ETL par la boue ferrique B500, n'est pas favorable. Ce colorant est bien adsorbé sur la boue à base d'aluminium (A1000), ce matériau a donné des capacités d'adsorption très encourageant, une fixation de 304 mg/g. La sorption de Cadmium (II) sur la boue ferrique a donnée aussi des résultats satisfaisants, la rétention du Cd sur cette boue, est très rapide et le temps d'équilibre est atteint à 20 min de contact, au différents pH étudié, la modélisation de nos résultats a donné de bon résultat en utilisant le modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation très satisfaisant.

Mots clés : Boue Ferrique, Boue à base d'Al, Adsorption, colorants, Cd(II).

Abstract:

This work focuses on the recovery of two sewage treatment plant sludges, an iron-based sludge, and another aluminum-based sludge from two detergent complexes.

Both of these sludges were heat-treated and exploited to remove two industrial dyes, the orange SRL-150 and the yellow ETL, and the heavy metal Cadmium.

The various analysis techniques used, such as: RX Fluorescence, FTIR, DRX, BET, MEB and EDX, have shown that both slurries are rich in iron and aluminum.

The removal of the SRL-150 orange industrial dye by the aluminum-based sludge gave more satisfactory and encouraging results compared to the ferric sludge, with a fixation of 446mg/g for the calcined sludge at 1000 ° C. The elimination of ETL industrial dye by ferric sludge B500 is not favorable. This dye is well adsorbed on the aluminum-based sludge (A1000), this material gave very encouraging adsorption capacities, a fixation of 304 mg / g. Sorption of Cadmium (II) on ferric sludge has also given satisfactory results, the retention of Cd on this sludge is very fast and the equilibrium time is reached at 20 min of contact, at the different studied pH, the modeling of our results gave a good result using the Langmuir model with very satisfactory correlation coefficients.

Key words: Ferric sludge, Al sludge, adsorption, dyes, Cd (II).

المخلص

يركز هذا العمل على استعادة اثنين من حمأة محطة معالجة مياه الصرف الصحي ، والحمأة القائمة على الحديد ، وحمأة أخرى من الألمنيوم من مجمعات المنظفات.

تمت معالجة كل من هذه الحمأة المعالجة الحرارية واستغلالها لإزالة صبغتين صناعيتين هما البرتقالي SRL-150 و الأصفر ETL ومعدن ثقيل Cd(II)

وقد أظهرت تقنيات التحليل المختلفة المستخدمة ، مثل Fluorescence RX و FTIR و DRX و BET و MEB و EDX أن كلا الطينين غني بالحديد والألمنيوم.

أعطت إزالة الصبغة الصناعية البرتقالية من طراز SRL-150 من الحمأة التي أساسها الألومنيوم نتائج مرضية ومشجعة أكثر مقارنة بالحمأة الحديدية ، مع تثبيت 446 mg/g للحمأة المكلسة عند 1000 درجة مئوية. إزالة الصبغة الصناعية ETL بواسطة الحمأة الحديدية B500 غير مواتية. هذه الصبغة تمتاز بكثافة على الحمأة التي أساسها الألومنيوم (A1000) ، هذه المادة أعطت قدرات امتزاز مشجعة للغاية ، تثبيت 304 mg/g. كما أعطى امتصاص الكاديوم (II) على الحمأة نتائج مرضية ، واستبقاء Cd على هذا الرواسب هو سريع جدا ويتم الوصول إلى وقت التوازن عند 20 دقيقة من الاتصال ، في درجة الحموضة المدروسة المختلفة ، والنمذجة من نتائجنا أعطى نتيجة جيدة باستخدام نموذج Langmuir مع معاملات الارتباط مرضية للغاية.

الكلمات الدالة: الحمأة Fe، الحمأة Al، الامتصاص ، الأصباغ ، Cd (II).



L'épuration des eaux de rejet avant leur déversement dans la nature constitue un moyen efficace pour la lutte contre la pollution. Cependant les boues résiduelles générées par cette activité constituent et une nouvelle menace pour l'environnement de par leur forte concentration en charge polluante. Dans ces conditions, on n'aurait pas protégé notre environnement mais uniquement transféré la pollution des eaux de rejet vers un nouveau sous-produit inconnu, dangereux et difficile à éliminer.

La dépollution des rejets liquides industriels aboutit à la formation de déchets solides dont il faut assurer le traitement et/ou la valorisation ou l'élimination. En effet les polluants et/ou leurs produits de transformation extraits de la phase liquide au cours de l'épuration de l'eau se trouvent plus ou moins concentrés dans des suspensions ou boues. Cette situation alarmante a heureusement suscité une prise de conscience universelle pour la protection et la sauvegarde de notre environnement.

Plusieurs filières existent pour l'élimination de ces boues, mais le choix doit être tributaire du coût d'installation, de l'origine de boues, de la valeur ajoutée du produit qui en résulte et de l'impact que pourrait avoir la filière retenue sur l'environnement [1]. L'objectif du traitement des boues est de réduire le pouvoir fermentescible afin de limiter ou d'annuler les nuisances olfactives (traitement de stabilisation) ; de diminuer le volume de boues à stocker afin de réduire le coût d'évacuation par la déshydratation, et finalement d'éliminer ces boues par la valorisation agricole, l'incinération ou la mise en décharge [2].

En Algérie, d'après l'office national de l'assainissement (ONA), 60% de boues résiduelles sont mise en décharge, 25% en agriculture et 15% sont stockées. Selon les chiffres du ministère en ressource en eau, les 165 STEP produisent actuellement 250 000 tonnes de boues annuellement avec des prévisions de 400 000 tonnes en 2020 ; ces données nous poussent à penser à leur valorisation.

Les recherches actuelles sont orientées vers la valorisation des boues de stations d'épuration dans le traitement des eaux. La réutilisation de boues a donné des résultats satisfaisants pour l'élimination de polluants tel que, les colorants, les métaux, les pesticides, etc.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressé à la valorisation des boues de stations d'épuration, pour éliminer deux colorants industriels le SRL-150 et l'ETL, et un métal qui est très toxique et nocif pour l'environnement le cadmium. Notre étude est basée sur la valorisation de deux boues issues de station d'épuration de deux complexes de détergent.

Pour bien mener cette étude, nous avons divisé le manuscrit en six chapitres :

Le chapitre I est consacré à une étude bibliographique sur la pollution et traitement des eaux. Le chapitre II, donne un aperçu bibliographique sur les boues de station d'épuration, leur composition, stockage et valorisation, ainsi qu'une étude bibliographique sur l'élimination de différents polluants par les boues. Le chapitre III présente une étude générale sur les hydroxydes de fer et d'Aluminium, ces matériaux constituent des composants essentiels de la réactivité du sol. Leur surface est facilement hydroxylée et ils peuvent aussi développer une charge positive ou négative selon le pH.

Le chapitre IV, est le portail à la partie pratique. On présentera la modification et la caractérisation des matériaux obtenus. Différentes techniques sont exploitées : la fluorescence au RX, DRX, IR, MEB et EDX, et la BET.

En dernier, et dans les deux chapitres V et VI, une application des matériaux dans le traitement des eaux est développée. L'adsorption en mode batch est le processus choisie. Trois polluants sont pris comme modèles : deux colorants industriels l'orange benzoïque SRL-150 et le jaune bemacid ETL, et un métal lourd le cadmium (Cd).

Références bibliographiques :

[1] S. AMIR, Contribution A La Valorisation De Boues De Stations D'épuration Par Compostage : Devenir Des Micropolluants Metalliques Et Organiques Et Bilan Humique Du Compost., Thèse de doctorat. L'institut National Polytechnique De Toulouse, France, (2005).

[2] M.S. METAHRI, Elimination De La Pollution Azotées Et Phosphatées Des Eaux Usées Traitées, Par Des Procédés Mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou., Thèse de doctorat. Uuniversité Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2012).

La pollution de l'eau qu'elle soit chimique et/ou biologique est un grand problème de l'environnement. Ce problème est devenu une préoccupation majeure pour l'ensemble de la population et une priorité pour les autorités publiques [1]. Quel que soit l'époque considérée, deux affirmations sont à prendre en considération ; l'eau qui est indispensable à la vie (les usages de l'eau sont multiples) et le développement industriel (et/ou agricole) se construit toujours en fonction de la disponibilité de l'eau. En effet, l'homme a toujours eu comme souci d'augmenter ces ressources en eau. Or, utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer. Toute activité domestique, industrielle ou encore agricole, engendre des rejets polluants indésirables, plus ou moins toxiques. Les sociétés humaines ont donc cherché à protéger cette ressource. [2]

En Algérie 95% du territoire a un climat aride et les ressources potentielles, issue du volume annuel des pluies que reçoivent les bassins versants ne sont que partiellement mobilisables [3]. La situation est aggravée à la fois par la concentration de la population sur la bande littorale, où se trouvent les centres urbains et les zones industrielles et par les insuffisances des infrastructures existantes qui ne sont pas en mesure de faire face à une gestion environnementale des rejets d'eaux usées. Malgré ces données inquiétantes, on continue d'assister à un gaspillage et à une utilisation irrationnelle d'une eau mobilisée pourtant à grands frais [4].

1.1. Pollution des eaux

Depuis longtemps, la question qui préoccupe les scientifiques est l'impact de l'Homme sur son environnement. L'augmentation de la population mondiale, qui pourrait prochainement atteindre 9 milliards, induit directement (pics de pollution, trou dans la couche d'ozone, pluies acides, etc.) ou indirectement (dérèglement climatique) par les activités humaines vont engendrer une pression de plus en plus forte sur notre environnement. La contamination des milieux aquatiques, par de nombreux polluants fait partie des préoccupations environnementales majeures. En effet, de nombreux polluants issus de l'activité humaine, notamment dans les zones urbaines, sont rejetés à plus ou moins long terme dans les masses d'eaux, dégradant leur qualité et perturbant leur bon fonctionnement écologique [5].

L'origine de la pollution de l'eau est soit naturelle, domestique, industrielle ou agricole. L'origine naturelle provient de la pluie, lorsque l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine etc.), les eaux vannes, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, les commerces etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne, par exemple, les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques. Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface : stations d'épuration employant des boues activées, filtres à charbon, etc. [6].

1.1.1. Variabilité des pollutions

La vie humaine et la vie aquatique rencontrent un grand problème environnemental qui est la pollution de l'eau. Cette pollution peut concerner les eaux superficielles et les eaux souterraines, et ses origines sont variées mais intimement liées à l'activité humaine. La pollution peut être de nature chimique ou microbiologique [7]. Les problèmes de pollution que nous connaissons proviennent de l'ensemble des activités humaines, domestiques, industrielle et agricole, et sont le fait non seulement de produits d'origine naturelle (pétrole, minerais...) ou anthropogénique (boues de station d'épuration, polluants organiques persistants provenant de l'incinération des déchets...), mais aussi et surtout de substances synthétiques produites par la chimie (colorants, engrais, pesticides...) [8-11].

Un polluant chimique est une substance toxique pour la flore, la faune et l'homme, et sa présence dans les milieux naturels à des concentrations variables provoque des répercussions sur l'environnement et la santé. Les exemples de polluants connus du public que l'on retrouve dans les effluents, sont nombreux et très variés, allant des nitrates, phosphates, détergents, solvants chlorés, en passant par les métaux (plomb, nickel, mercure, chrome, cadmium...), les colorants, les produits minéraux (arsenic, cyanures, sulfures...) et les agents bactériologiques [1]. D'autres sont moins connus mais sont considérés comme substances dangereuses prioritaires : COV (composés organiques volatiles), POP (polluants organiques persistants), HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques),

le PCB (polychlorobiphényles), PCP (pentachlorophénol), dioxines, pesticides (atrazine, lindane, perméthrine...), RFB (retardateurs de flamme bromés), phtalates, etc. Ces exemples montrent la diversité de la nature chimique des polluants qui peut être organique, minérale ou métallique [2].

1.1.2. Classification de la pollution

La classification de la pollution dépend de plusieurs critères tel que : l'origine et la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en milieux aquatique...), ou selon d'autres critères [12].

A. Classification selon le type de polluants

La pollution de l'eau peut se présenter sous trois formes : chimique, biologique ou physique [13].

1. Pollution chimique

Les produits chimiques polluants qui peuvent être rencontrés dans les eaux sont très divers. On distingue généralement trois grands groupes de polluants: inorganiques, organométalliques et organiques [14].

a. Polluants inorganiques ou minéraux

Dans beaucoup de procédés de production ainsi que lors de l'élaboration des matières premières, il se forme parfois des sels en grandes quantités. Parmi lesquels les sels de chlorures, de nitrates, de sulfates et de phosphates, qui peuvent avoir une grande importance vis-à-vis des écosystèmes. Mais comme la plupart d'entre eux sont très solubles dans l'eau, ils peuvent être retirés des eaux usées ou des circuits de préparation d'eau potable par des procédés complexes d'épuration par voie physicochimique.

Les métaux lourds, qui parviennent dans les eaux, par exemple à partir d'unité de production, font partie des polluants de l'eau. Les organismes présents dans l'eau sont particulièrement sensibles aux effets des métaux lourds. Les métaux lourds existent sous forme dissoutes et en suspension ainsi que sous une forme difficilement soluble dans les sédiments [13].

b. Polluants organométalliques

Ce sont des molécules mixtes dans lesquelles un ion métallique est lié à un groupement organique (ex : méthyl mercure). Les grandes familles sont les organostanniques, les organomagnésiens, les organolithiens, les organocuvivres et cuprates, les organozinciques et les organomercuriels [13].

c. Polluants organiques

Ce type de polluant a des effets très variables qui dépendent de leur nature : Certains sont biodégradables et d'autres persistants. Ces derniers sont communément appelés POP. Ces polluants sont généralement classés par catégorie chimique [15] : Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), composés organo-halogénés, solvants benzéniques solvants chlorés (perchloréthylène, chloroforme, chlorure de méthylène,...), détergents, plastifiants, carburants, produits phytosanitaires, biocides dont les désinfectants et les conservateurs, produits à usage ménager, produits pharmaceutiques et les résidus médicamenteux.

2. Pollution biologique

Pollutions à l'origine des matières organiques susceptibles de subir une fermentation bactérienne. La faible solubilité de l'oxygène dans l'eau est la cause fondamentale de cette pollution, aussi bien en eau douce que dans le milieu marin. En effet, l'arrivée des matières organiques dans l'eau déclenche la prolifération de bactéries qui consomment beaucoup d'oxygène. Deux types de réactions sont possibles : (i) Si l'eau est riche en oxygène dissous et si les matières organiques sont peu abondantes, les fermentations aérobies dominent et il se forme du gaz carbonique, de l'eau et des nitrates qui sont utilisés par les végétaux pour la fabrication de nouvelles substances organiques, (ii) Si l'eau ne contient pas assez d'oxygène dissous, il y a la fermentation anaérobie avec production de gaz carbonique mais aussi de produits comme le méthane, l'ammoniaque, des acide gras et des acides aminés ainsi que des composés plus ou moins toxiques (mercaptans, phénols, crésols) [13].

3. Pollution physique

Particulièrement la pollution thermique, elle a comme cause principale la construction de centrales électriques de plus en plus nombreuses et de plus en plus puissantes. D'autres industries interviennent, mais d'une façon mineure, dans le réchauffement des eaux ; on peut citer les aciéries, les usines textiles qui lavent la laine, les raffineries de sucre,... [16].

B. Classification selon l'origine de la pollution

Il existe diverses sources de pollution de l'eau ; une des plus importantes reste son utilisation à grande échelle au niveau industriel. On distingue généralement quatre catégories de pollution : [17].

1. Pollution naturelle

Cette pollution provient de l'accumulation des eaux de pluie dans les rues par les différents polluants : atmosphériques, poussières, détritiques, suies de combustion et hydrocarbures rejetés par les véhicules. Les eaux de pluies, collectées avec les eaux usées puis déversées dans la canalisation d'assainissement et acheminées vers une station d'épuration sont souvent drainées directement dans les milieux aquatiques entraînant aussi une pollution intense de ce dernier [17].

2. Pollution domestique

Ce type de pollution provient des différents usages domestiques de l'eau. Elle est constituée essentiellement d'excréments humains, des eaux ménagères de vaisselle chargées de détergents, de graisse appelées eau grise et de toilette chargée de matières organiques azotées, phosphatées et de germe fécaux appelées eau noires [17].

3. Pollution agricole

Les engrais et les pesticides sont la source principale de la pollution agricole, qui est la cause essentielle des pollutions diffusées. Les eaux agricoles issues de terres cultivées chargées d'engrais nitrates et phosphatés, sous une forme ionique ou en quantité tels, qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol et assimilés par les plantes, conduisent par ruissellement à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des eaux de cours d'eau ou des retenus [17].

4. Pollution industrielle

Les caractéristiques de la pollution industrielle varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, azotées ou phosphorées, les eaux usées industrielles sont chargées en différentes substances chimiques organiques et métalliques [17]. On trouve les eaux de refroidissement, les effluents de lavage, les eaux de fabrication ou de process (biodégradables et/ou potentiellement toxiques) et également des eaux domestiques (biodégradables) [2].

En général, les eaux usées industrielles sont les eaux de fabrication qui sont à l'origine des difficultés les plus importantes [8,9]. Leur toxicité est en fonction de leur composition, elle est même liée à leur origine industrielle. En effet, certains effluents (bains de décapage, traitement de surface, eaux de cokerie...) posent de sérieux problèmes de pollution, alors que d'autres comme ceux de secteurs agro-alimentaires (laiteries, sucreries, féculerie, transformation de fruits et légumes...) sont des rejets, certes fortement chargés, mais facilement biodégradables et valorisables. D'autres comme les eaux usées provenant des industries du papier ou de textile, ont un impact visuel important du fait de leur coloration [18].

1.2. Exemple de pollution industrielle

Chaque effluent industriel correspond à un cas particulier plus ou moins complexe. Un effluent peut être un mélange hétérogène, coloré, comprenant des matières en suspension (MES) insolubles, des liquides non miscibles à l'eau (huiles, graisses, hydrocarbures), des molécules solubles et/ou des produits biodégradables, et posant des problèmes par exemple de potentiel d'oxydo-réduction, d'acidité ou de pathogénicité [8, 9, 19-21].

Parmi les effluents les plus toxiques, et qui posent un grand problème sur l'environnement et la santé humaine, on cite la pollution des eaux issus de l'industrie textiles, de l'industrie des détergents et des métaux lourds.

1.2.1. Pollution de l'industrie textile

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [22].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [23].

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont récapitulés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

A. Classification des colorants textiles

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

<i>Classification chimique</i> [24]	<i>Classification tinctoriale</i> [25, 26]
Colorants anthraquinoniques ;	Colorants acides ou anioniques ;
Colorants indigoïdes ;	Colorants basiques ou cationiques ;
Colorants xanthène ;	Colorants de cuve ;
Les phtalocyanines ;	Colorants directs, les colorants à mordants ;
Colorants nitrés et nitrosés.	Colorants réactifs ;
	Colorants développés ou azoïques insolubles ;
	Colorants dispersés.

B. Toxicité des effluents textiles

Les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontrent que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [27]. Les dangers de l'utilisation des colorants textiles peuvent être classés en deux catégories :

1. Les dangers à court termes

- ✓ *Eutrophisation* : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique 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 [24] ;
- ✓ *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. *Manahan, (1994)* [28], estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau ;
- ✓ *Couleur, turbidité, odeur* : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactériennes, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. *Willmott et al. (1998)* [29], ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ 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.

2. Les dangers à long terme

- *La persistance* : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [22]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique : les composés insaturés sont moins persistants que les saturés, les alcanes sont moins persistants que les aromatiques, la persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants, les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- ✓ *Bio-accumulation* : 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, alors 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. [24, 30, 31]
- ✓ *Sous-produits de chloration (SPD)*: Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L [32]. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [33, 34].

1.2.2. Métaux lourds

A. Origine et source

Les métaux lourds sont les constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux, et sont présents à de faibles teneurs (à l'état de trace, moins de 0,1%), dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants [35, 36]. Leurs poids atomiques est de l'ordre de 63,5 à 200,69 ; et leur densité est supérieure à 5,0 [37]. Industriellement on les trouve dans les installations de placage de métaux, les exploitations minières, les industries des engrais, des tanneries, des batteries, les industries du papier, et des pesticides, etc. Toutefois, il semble que la source anthropique principale de métaux lourds pour l'environnement est celle produite par l'activité minière et les industries associées, et elle a été aussi identifiée comme un des premiers impacts environnemental provoqué par l'homme [38-40].

Les processus naturels (ex : altération) ou anthropiques (ex : exploitation minière) libèrent des métaux lourds ; ces derniers sont transportés par voie éolienne via des aérosols ou par voie aqueuse via l'eau, les matières en suspension ou les sédiments de fonds des cours d'eau ; leurs concentrations est un paramètre important pour caractériser l'impact. Toutefois il est très important de connaître la disponibilité de leurs concentrations dans le milieu vis-à-vis des organismes terrestres et aquatiques [35].

Les eaux usées contaminées par les métaux lourds sont de plus en plus directement ou indirectement rejetés dans l'environnement, ces métaux lourds ne sont pas biodégradables et s'accumulent dans les organismes vivants, et sont connus pour être toxiques ou cancérigène [41].

D'un point de vue biologique, on en distingue deux types de métaux lourds, selon la fonction de leurs effets physiologique et toxiques :

- Les métaux lourds qui sont nécessaires pour les organismes. Parmi ces éléments qui sont des micronutriments, et dont leur absence entrave le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme, on trouve le Fe, Mn, Zn, et Cu pour les plantes et les animaux. Par ailleurs, le Co, Cr et Se sont essentiels seulement pour les animaux, alors que le Mo est un micronutriment essentiel pour les végétaux. Ces éléments constituent des enzymes et protéine qui sont très importantes dans les processus métaboliques des organismes [35], mais ces métaux peuvent devenir toxiques lorsque leur concentration dépasse un certain seuil [42].
- Les métaux lourds qui ne présentent pas une fonction métabolique, sont connus comme « non-essentiels » et généralement ont un seuil de concentration beaucoup plus bas pour devenir toxique [35, 43-45]. Ces métaux sont : As, Cd, Pb, U, Hg, Sb, Tl et Pu.

B. Toxicité

Aujourd'hui, les métaux lourds sont les polluants environnementaux prioritaires et deviennent l'un des problèmes environnementaux les plus graves [41]. Les métaux lourds les plus toxiques qui se trouvent dans les eaux usées industrielles, et qui ont un intérêt important dans leurs traitements sont : le zinc, le cuivre, le nickel, le mercure, le cadmium, le plomb et le chrome.

1. zinc : est un métal essentiel pour la santé humaine, et aussi c'est un oligo-élément, mais une concentration élevée de zinc, peut provoquer des problèmes de santé éminents, tels que des crampes d'estomac, des irritations cutanées, des vomissements, des nausées et une anémie [46].
2. Cuivre : il est essentiel dans le métabolisme des animaux, mais l'ingestion excessive de cuivre entraîne de graves préoccupations toxicologiques, tels que des vomissements, des crampes, des convulsions, voire la mort [47].

3. Nickel : dépassant son seuil critique pourrait provoquer des problèmes pulmonaires et rénaux graves en dehors de troubles gastro-intestinaux, dermatite pulmonaire fibreuse et de la peau [48].
4. Mercure : est une neurotoxine qui peut causer des dommages au système nerveux central. Des concentrations élevées de mercure affaiblit les facultés de pulmonaire et la fonction rénale, douleurs thoraciques et dyspnée [49].
5. Cadmium : est très toxique, sa toxicité est connue depuis les années 50 ; le Cd est très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques), et n'ayant pas une fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal, mais il faut éviter son contact avec les aliments, car il provoque des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension chez l'être humain [50]. Les effets toxiques du Cd ne le sont pas seulement pour l'homme, mais aussi pour les végétaux et les animaux [51].
6. Plomb : il peut endommager les reins, le foie et le système reproducteur, processus cellulaires de base et les fonctions cérébrales, et il peut aussi causer des dommages au système nerveux [52].
7. Chrome : en général, le Cr(VI) est plus toxique que le Cr(III), où il affecte la physiologie humaine, s'accumule dans la chaîne alimentaire et provoque de problèmes de santé graves, allant d'une irritation cutanée simple de cancer de poumon [53].

1.3. Procédés de traitement des eaux

Une station d'épuration (STEP) est composée de différentes filières de traitement permettant d'intervenir à différentes échelles sur la pollution dissoute et particulaire. Le traitement se décompose classiquement en quatre grandes catégories [54].

1.3.1. Prétraitement

Généralement, en première étape les eaux brutes doivent subir un prétraitement qui comporte des procédés physiques ou mécaniques. Ce prétraitement est destiné à extraire de l'eau brute, la plus grande quantité possible d'éléments dont la nature ou la dimension constitueront une gêne pour les traitements ultérieurs. Selon la nature des eaux à traiter et la conception des installations, le prétraitement peut comprendre essentiellement le dégrillage, le tamisage, le dessablage et le déshuilage [17].

- Le dégrillage est un procédé qui consiste à retenir les solides contenus dans les rejets. Les éléments les plus gros sont retenus par des grilles (méthode de dégrillage) ou par des tamis (tamisage) ;
- Le tamisage s'apparente au dégrillage mais avec des débits bien inférieurs car les grilles sont remplacés par toiles mécaniques ou des tissus ;
- Les dessableurs sont des procédés mécanique et hydraulique qui éliminent également les parties denses de l'effluent ;
- Les méthodes de déshuilage, généralement combinées avec le dessablage, ont pour but de collecter des matières huileuses déjà rassemblées à la surface de l'effluent [2].

1.3.2. Traitement primaire

Le traitement « primaire » fait appel à des procédés physiques naturels, filtration et décantation plus ou moins aboutie, éventuellement assortie de procédés physique ou physico-chimiques.

1. Procédé physique

Les éléments insolubles séparables physiquement sont les matières flottantes (graisses, hydrocarbures, huiles organiques...) et les matières en suspension (sable, oxyde, pigments...).

- ✓ Flottation : est un procédé de triage d'un mélange de corps finement broyés ;
- ✓ Décantation : est un procédé à la fois mécanique et physique permet la séparation de deux phases par gravité (la phase aqueuse et la partie solide constituée, par exemple, de MES ou des hydroxydes métalliques) ;
- ✓ Filtration: le filtrage mécanique utilise des membranes spécifiques ;
- ✓ Sédimentation : concerne les substances en suspension (MES de densité supérieur à celle de l'eau) ;
- ✓ Dégazage : le dégazage physique permet d'éliminer les gaz dissous ;
- ✓ Evaporation : l'évaporation est un procédé thermique qui permet de séparer deux phases liquides [2].

2. Procédés physico-chimique

a. Neutralisation

Certaines valeurs de pH sont incompatibles avec les normes de rejets dans le milieu naturel.

L'étape de neutralisation consiste à ramener le pH à une valeur donnée, par adjonction de réactifs chimiques (carbonate de calcium, ou de sodium, chaux, dioxyde de carbone, acide sulfurique...) [2].

b. Précipitation

C'est une méthode largement utilisée pour éliminer les composés polluants solubles, le plus souvent minéraux présents dans les eaux usées. On convertira les impuretés en un composé insoluble par ajout d'un précipitant. On peut alors aboutir à une séparation quasi parfaite de l'eau et des impuretés en précipitant un composé possédant un très faible produit de solubilité [55].

c. Extraction

L'extraction liquide-liquide est une opération qui permet de séparer les constituants d'un effluent par l'utilisation d'un solvant non miscible. Le principe est simple et dépend du choix du solvant, qui doit présenter une forte capacité d'extraction, une importance sélectivité et une faible solubilité [56, 57].

1.3.3. Traitements secondaires

1. Physico-chimique

Les particules colloïdales dans l'eau possèdent une charge électrique qui est généralement négative, elles se repoussent et n'ont pas tendance à former des agrégats plus gros, et donc plus facile à éliminer. La coagulation est utilisée pour agglomérer les particules de petite taille, par des agents chimiques, appelés les coagulants. Ces derniers sont des cations ajoutés qui peuvent être d'origine métallique, minérale ou organique [58-63]. Alors que les MES décantent naturellement, les colloïdes sont relativement stables et il est nécessaire de les déstabiliser pour modifier leur état physique, par ajout d'un coagulant comme le chlorure ferrique (FeCl_3) ou le chlorure d'aluminium (AlCl_3), dans un réacteur agité à brassage rapide.

La floculation permet l'agrégation ou l'agglomération des particules de colloïdes granulaires « déchargés » sous forme de flocons (flocs) formés lors des étapes de coagulation et/ou de neutralisation/insolubilisation. La floculation nécessite également l'ajout d'un réactif chimique, appelé le floculant. Les floculant sont essentiellement des polyélectrolytes d'origine synthétique ou naturelle [64-69]

L'ajout d'un flocculant (polymère) permettra ensuite d'agglomérer l'ensemble en floccs décantables. L'ajout de ces réactifs augmente fortement la qualité du traitement [54].

Le coagulant réagit également avec les ions phosphates (PO_4^{-3}) présents dans l'eau, pour former des précipités (FePO_4 ou AlPO_4), et élimine ainsi une partie de la pollution phosphatée [70].

2. Traitements biologiques

Le traitement secondaire consiste classiquement en une épuration biologique intervenant après le traitement primaire. Ces procédés ont pour but d'éliminer la pollution biodégradable des eaux, et notamment les pollutions carbonées, azotées et phosphorées.

Les micro-organismes, les plus actifs, sont les bactéries qui conditionnent en fonction de leur modalité propre de développement, deux types de traitements :

a. Traitements anaérobies

Les traitements anaérobies font appel à des bactéries n'utilisant pas de l'oxygène, en particulier aux bactéries méthanogènes qui conduisent comme leur nom l'indique, à la formation du méthane à partir de la matière organique et un degré moindre de CO_2 . Ce type de fermentation est appelé digestion. [17]

b. Traitements aérobies

L'utilisés micro-organismes exigent un apport permanent d'oxygène. On distingue trois méthodes essentielles.

1) Procédés à culture libre : boues activées

La technologie utilisée est de provoquer le développement d'une culture bactérienne dispersée sous forme de floccs au sein du milieu [54]. Les boues activées sont composées d'un mélange de biomasse, de matières minérales en suspension et de matière organique non dégradable [71]. Quel que soit le type de traitement souhaité (traitement du carbone, azote ou phosphore), il contient toujours les éléments suivants (Figure I-3) :

- ✓ Un bassin d'aération où l'eau est mise en contact avec la culture bactérienne,
- ✓ Un clarificateur où l'eau est séparée des floccs de boues,
- ✓ Une recirculation des boues permettant le maintien de la concentration nécessaire de boues dans le bassin d'aération,
- ✓ Une extraction de l'excès de boues qui n'est pas recirculé.

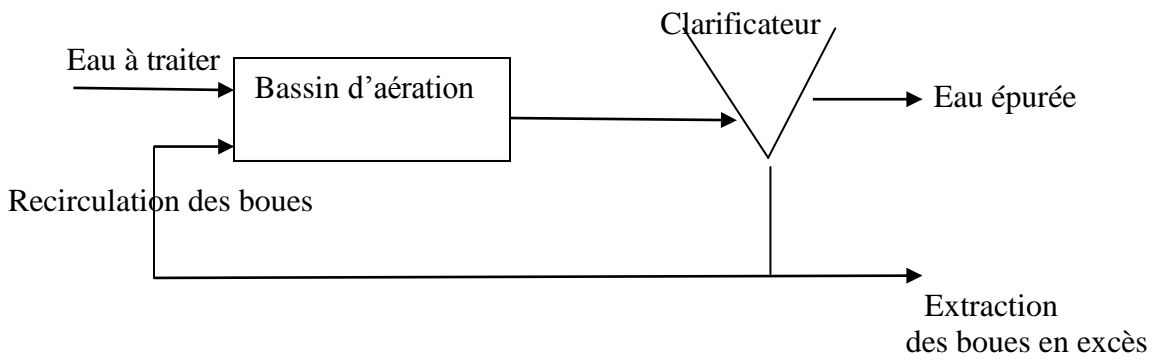


Figure I.3 : Schéma général d'un procédé à boues activées [54].

2) Procédé à culture fixée : la biofiltration

La biofiltration est un procédé à culture fixée sur un matériau granulaire fin (quelques millimètres de diamètre) permettant la concentration de la biomasse et qui s'est développé dans les années 80. L'épuration se fait de façon biologique (culture bactérienne) mais également de façon physique par l'action filtrante du lit support [54, 72]. Ainsi, le traitement et la séparation se font dans le même ouvrage.

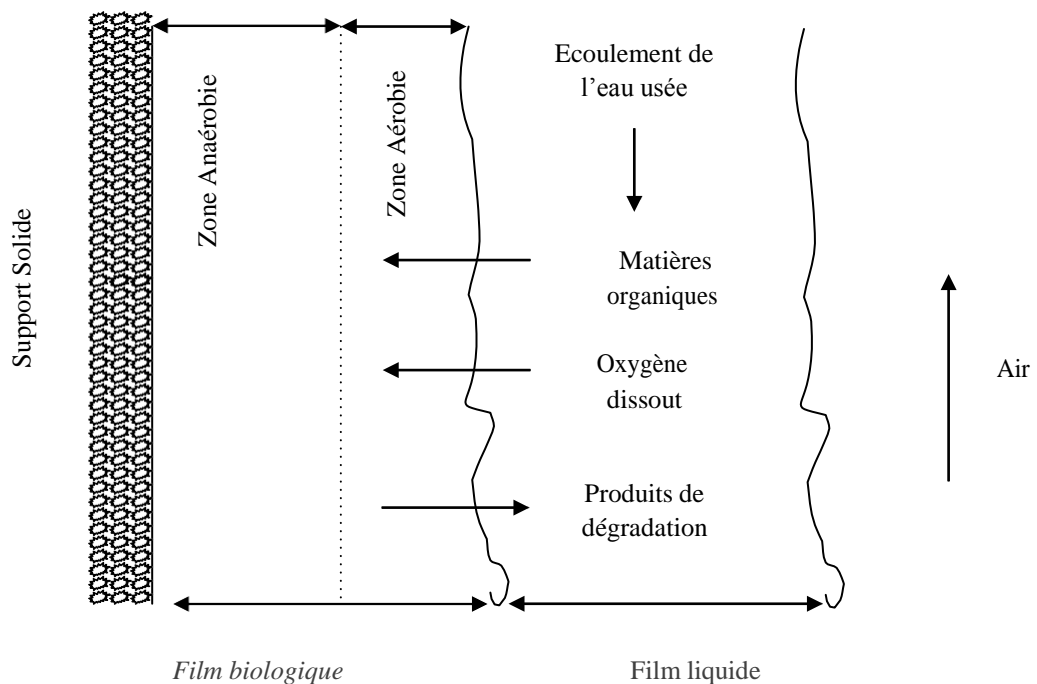


Figure I.4. Représentation schématique du mécanisme épuratoire au sein d'un lit bactérien.

3. Lagunage

Le lagunage est un système biologique d'épuration extensive, qui consiste à déverser les eaux usées dans plusieurs bassins successifs de faible profondeur, où des phénomènes naturels de dégradation font intervenir la biomasse qui transforme la matière organique. La matière polluante, soustraite aux eaux usées, se retrouve en grande partie dans la végétation et les sédiments accumulés, et en faible partie dans l'atmosphère sous forme de méthane et d'azote gazeux.

Les mécanismes de l'épuration et le fonctionnement d'un lagunage simple peuvent être décrits comme suit :



Il consiste à retenir les effluents dans les bassins pendant une période plus ou moins longue au cours de laquelle les organismes présents permettent d'éliminer 20 à 80 kg de DBO₅/h. j. [17]

1.3.4. Traitements tertiaires

Les traitements tertiaires souvent considérées comme facultatifs ou complémentaires permettent d'affiner ou d'améliorer le traitement secondaire. De telles opérations sont nécessaires pour assurer une protection complémentaire de l'environnement récepteur ou une réutilisation de l'effluent en agriculture ou en industrie. Les traitements tertiaires visent à améliorer la qualité générale de l'eau. On y distingue généralement les procédés suivants :

1. Procédés d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux où le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé substrat ou adsorbant, et le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat [73].

2. Procédés membranaires

Les procédés membranaires se sont fortement développés sur ces dernières années et constituent une avancée majeure [74-85]. Une membrane est une barrière qui contrôle le transport des espèces chimiques entre deux phases fluides qu'elle sépare.

La séparation des polluants est essentiellement fondée sur leur affinité pour la membrane, sur la taille et/ou sur la charge électrique des molécules et ions. On distingue parmi les procédés membranaires la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI).

3. Procédés d'oxydation

Les traitements par voie physique et physico-chimique transfèrent le polluant de l'effluent à traiter vers un compartiment récepteur qui devra être, à son tour, régénéré ou détruit. Les procédés de destruction reposent sur des techniques chimiques basées sur des réactions d'oxydation [86-91]. Il en existe trois grands types :

1. Les traitements d'oxydation classique (oxydation chimique ou oxydation catalytique) ;
2. L'oxydation par voie électrochimique (électrolyse) ;
3. Les techniques d'oxydation avancée (nouveau procédés électrochimiques, oxydation photochimique, photolyse ou photocatalyse), qui sont apparues, ces dernières années.

4. Désinfection

Pour désinfecter l'eau, on utilise en principe le procédé de chloration avec du chlore élémentaire il se forme de l'hypochlorite, OCl^- , un oxydant puissant, par dissociation de Cl_2 dans l'eau ; ou par l'ozone, par rapport à la chloration, l'ozonation présente l'avantage de pouvoir inactiver aussi des virus ; l'ozone ne dénature pas le goût de l'eau. Mais pour réaliser une désinfection totale de l'eau, on doit utiliser de si grandes quantités d'ozone [13].

Références bibliographiques

- [1] Rapport de la commission d'orientation du plan national santé environnement française de sécurité sanitaire environnementale. Février 2004.
- [2] Grégorio C et Pierre-Marie Badot. « Traitement et épuration des eaux usées polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ». Presses universitaires de Franche-Comté. Université de Franche-Comté, 2007.
- [3] Ministère de l'aménagement du territoire et l'environnement « Rapport sur l'état de l'environnement version grand public, Algérie, (2000).
- [4] Ghadbane Nadir. « Les eaux usées urbaines (cas d'étude : ville de M'silla). Mémoire de Magister. Université Mohamed Boudiaf-M'sila (2003).
- [5] Romain Mailler. « Devenir des micropolluant prioritaires et émergence dans des filières conventionnelles de traitement des eaux résiduaires urbaines des grosses collectivités. (Files eau et boues), et au cours du traitement tertiaire par charbon actif. Thèse de doctorat. Université Paris-est, (2015).
- [6] Krou N'guesam Joachim. « Étude et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX de polluants organique. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, (2010).
- [7] Ghannoumi Obeid Layaly. « Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présent dans les eaux ». Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie-Curie Paris, (2014).
- [8] Rana T, Grupta S, Kumar D, Sharma S, Rana M, Rathore V.S, Pereira B. Environ Toxicol Paharmacol 18 (2004) 1.
- [9] Ali M, Sreekrishnan TR. Advances in Environmental Research 5 (2001) 175.
- [10] Aksu Z. Chemosphere 40(2005) 997.
- [11] Semple KT, Reid BJ, Fermor TR. Environ Poll 112 (2001) 269.
- [12] BENALIOUA Bahia, « Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photocatalyse ». Thèse de doctorat. Université d'Abdalhamid Ibn Badis. Mostaganem, (2015).

- [13] Bliefert T, Perraud. « Chimie de l'environnement : Air, Eau, Sols, Déchets ». 1^{ère} édition, (1997).
- [14] Guide pratique des substances toxiques dans les eaux douces et littorales de bassin Seine-Normandie, 2008.
- [15] A.D. Vanfleury, F. Gimbert, L. Gomot. Bioaccumulation, bioamplification des polluants dans la faune terrestre- un outil pour la biosurveillance des écosystèmes. (2013).
- [16] J-P Charbonneau et al. Encyclopédie de l'écologie (1997).
- [17] METAHRI Mohammed Saïd. « Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes. Cas de la STEP est de la ville de Tizi-Ouzou ». Thèse de doctorat. Université de Mouloud Mammeri, (2012).
- [18] Pokhrel D, Viraraghavan T. *Sci Total Technol* 333 (2004) 37.
- [19] Henze M. *Waste Water Treatment-Biological and chemical processes*. Henze M, ed. Springer (2001).
- [20] Sonune A, Ghate R. *Desalination* 167 (2004) 55.
- [21] Robinson T, McMullan G, Marchaut R, Nigan P. *Bioresour Technol* 77 (2001) 247.
- [22] Pagga U., Brown D. The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 1986, 15, 4, 479-491.
- [23] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L. The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October 2000, Rome.
- [24] Elodie Zawlotzki Guivarch. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse de doctorat. Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [25] *Encyclopaedia Universalis, Les colorants*, 2003.
- [26] Ganesh R. Fate of azo dye in sludges. Th : Chim. : Virginia polytechnic institute and state university : 1992, 193 p.
- [27] Zollinger H., *Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH, 1987.
- [28] Manahan S.E., *Environmental chemistry*, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, 1994.

- [29] Willmott NJ, Guthrie JT, Nelson G. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *JSDC*, 1998, 114, 38-41.
- [30] Brown M.A., Devito S.C. Predicting azo dye toxicity. Critical review in *Environ. Sc. And Techn.*, 1993, 12, 3, 405- 414.
- [31] CULP S.J., BELAND F.A., HEFLICH R.H., et al. Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. *Mutation research*, 2002, 506-507, 55-63.
- [32] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars 1999^a.
- [33] Santé Canada, Sous-produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov 1999.
- [34] Mills C., Bull R.J., Cantor K.P., et al. Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. *Maladie chronique au canada*, 1998, 19, 3.
- [35] Alloway, B.J. et Ayres, D.C., *Chemical Principles of Environmental Pollution*. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp, 1997.
- [36] Callender, E., *Heavy Metals in the Environment-Historical Trends*. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 67-105, 2003.
- [37] Srivastava N.K, Majinder C.B., Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial waste water. *J. Hazard Mater*, 151, 1-8, 2008.
- [38] Nriagu, J.O., A History of Global metal Pollution. *Science*, 272(april): 223-224, 1996.
- [39] Larocque, A.C.L. et Rasmussen, P.E. An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental Geology*, 33(2-3): 85-91, 1998.
- [40] Leblanc, M., Morales, J.A., Borrego, J. et Elbaz-Poulichet, F. 4,500 Years-old mining pollution in the Southwestern Spain, Long-term implications for modern mining pollution. *Economic Geology*, 95(3): 655-662, 2000.
- [41] Kadouche Slimaine. "Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux". Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou. (2013).
- [42] Loué A. *Oligo-éléments en agriculture*. Ed. Nathan (ed), 45-177. 1993.

- [43] Freiberg, L., Nordberg, G.F. et Vouk, B. Handbook on the toxicology of metals. Elsevier/North Holland Biomedical Press, Amsterdam, New York, Oxford, 1979.
- [44] O.P.S. Guías para la Calidad del Agua Potable. Criterios relativos a la salud y otra información de base. Publicación científica 506. Organización Panamericana de la Salud, Washington, 350 pp, 1987.
- [45] Ingersoll, C.G., MacDonald, D.D., Wang, N., Crane, J.L., Field, L.J., Haverland, P.S., Kemble, N.E., Lindskoog, R.A., Severn, C. et Smorong, D.E. Prediction of sediment toxicity using consensus-based freshwater sediment quality guidelines, U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), Chicago, 2000.
- [46] Nathan Oyaro, Ogendi Juddy, Elizabeth N. M. Murago and Eric Gitonga. The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. Journal of Food, Agriculture & Environment Vol.5 (3&4): 119-121. (2007).
- [47] Paulino et al. Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters, (2006).
- [48] Borba, C.E., Guivardello, R., Silva, E.A., Veit, M.T., Tavares, C.R.G. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical break through curves, Biochem. Eng.j., 30, 184-191. (2006).
- [49] Namasivayam, C., Kadirvelu, K. Uptake og mercury (II) from waste water by activated carbon from unwanted agricultural solid by product: Coirpith, Carbon, 37, 79-84, 1999.
- [50] Plumlee, G.S. et Ziegler, T.L., 2003. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310.
- [51] Benito, V., Devesa, V., Munoz, O., Suner, M.A., Montoro, R., Baos, R., Hiraldo, F., Ferrer, M., Fernandez, M. et Gonzalez, M.J. 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, 242(1-3): 309-323, 1999.
- [52] Naseem, R., Tahir, S.S. Removel of pb (II) from aqueous solution by using bentonite as an adsorbant, Water Res., 35, 3982-3986, 2001.
- [53] Khezanir, L., Capart, R. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic ans equilibrium studies, J. Hazards. Mater. 123, 223-231. 2005.
- [54] Gaïd, A. (2008). Treatment of wastewater. Techniques de l'Ingénieur C 5 220 (in French).

- [55] Hadmi Samira. « Contribution à la modélisation des processus de traitement des effluents liquides ». Mémoire de magister. Université des Science et de technologies d'Oran « USTO », (2007).
- [56] Hu H, Yang M, Dang J, Sep Purif Technol 42 (2005) 279.
- [57] Lo SL, Shiue SF, Stevens GW. Chem Eng J 84 (2001) 149.
- [58] Martins AF, Vasconcelos TG, Wilde ML. J Hazard Mat 127 (2005) 111.
- [59] Lee JW, Choi SP, Thiruvengkatachari R, Shim WG, Moon H. Dyes Pigments 69 (2006) 196.
- [60] Abdessemed D, Nezzal G. Desalination 175 (2005) 135.
- [61] Maximova N, Dahl O. Current Opinion Colloid Int Sci 11 (2001) 246.
- [62] Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ. Desalination 164 (2004) 249.
- [63] Georgiou D, Aivazidis A, Hatiras J, Gimouhopoulos K. Wat Res 37 (2003)2248.
- [64] Maximova N, Dahl O. Current Opinion Colloid Int Sci 11 (2001) 246.
- [65] Song Z, Williams CJ, Edyvean RGJ. Desalination 164 (2004) 249.
- [66] Georgiou D, Aivazidis A, Hatiras J, Gimouhopoulos K. Wat Res 37 (2003)2248.
- [67] Bell RR, Saunders GC. Appl Geochem 20 (2005) 529.
- [68] Da Rosa JJ, Rubio J. Minerals Eng 18 (2005) 701.
- [69] Zemaitaitiene RJ, Zliobaite E, Klimaviciute R, Zemaitaitis A. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects 214 (2003) 37.
- [70] Canler, J.-P. et Perret, J.-M. (2007) Les clarifloculateurs plus particulièrement utilisés en traitement tertiaire. Document technique FNDAE n°35.
- [71] Chocat, B. Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement, (1997).
- [72] Gilbert, S. (2011) Devenir des polybromodiphényléthers et des alkylphénols dans les filières de traitement des eaux usées, Thèse de l'Université Paris-Est.
- [73] Tuhkanen TA. UV/H₂O₂ processes in: Advanced oxidation process for water and Waste water treatment. Parsons S, ed. IWA publishing 4 (2004) 86.
- [74] Krajewska B. Sep Purif Technol 41 (2005) 305.
- [75] Sonune a, Ghate R. Desalination 167 (2004) 55.
- [76] Lin SJ, Hsiao RC, Juang RS. J Hazard Mat 235 (2006) 134.
- [77] Pizzichini M, Russo C, Di meo C. Desalination 11 (2000) 351.
- [78] Hilal N, Al-Zoubi H, Darwish N.A, Mohammad A.W, Abu Arabi M. Desalination 170 (2004) 281.

- [79] Noble RD, Terry PA. Membranes in : Principales of chemical separation with environmental applications. Cambridge University Press. 9 (2004) 234.
- [80] Strathmann H. Membrane processes in water and waste water treatments. European Membrane Society (1998).
- [81] Tang C, Chen V. Desalination 143 (2002) 11.
- [82] Bodalo A, Gomez JL, Hiladgo AM, Aleman A. Desalination 180 (2005) 277.
- [83] Ning RY. Desalination 143 (2002) 237.
- [84] Fievet P, Szymczyk A. CR Chimie 5 (2002) 493.
- [85] Cassano A, Molinari R, Romano M, Drioli E. J Membrane Sci 181 (2001) 111.
- [86] Vajnhandl S, Majcen Le Marechel A. Dyes Pigments 65 (2005) 89.
- [87] Kidak R, Ince NH. Ultrasonics Sonochem 13 (2006) 500
- [88] Gogat PR, Pandit AB. Adv Environ Res 8 (2004) 501.
- [89] Chen G. Sep Purif technol 38 (2004) 11.
- [90] Pera-Titus M, Garcia-Molina V, Banos MA, Giménez J, Esplugas S. Appl Catalysis B Environ 47 (2004) 219.
- [91] Kasprzyk-Hordern B, Ziolk M, Nawrocki J. Appl Catalysis B Environ 46 (2003) 639.

Le Comité Européen de Normalisation (CEN) définit la boue comme «*un mélange d'eau et de matières solides, séparé par des procédés naturels ou artificiels des divers types d'eau qui le contiennent*». Les traitements des eaux usées domestiques ou industrielles dans les stations d'épuration, résultent d'une production d'eau épurée que l'on rejette dans le milieu naturel, et des quantités importantes d'un résidu principal : des boues résiduaires. La composition des boues est différente, selon le type des effluents traités, soit les eaux usées domestiques, agro-alimentaires ou industrielles. Ces boues sont constituées de matières minérales inertes, d'azote, de phosphore et de matières organiques [1]. Plusieurs filières existent pour l'élimination de ces boues, mais le choix doit être tributaire du coût d'installation, de l'origine de boues, de la valeur ajoutée du produit qui en résulte et de l'impact que pourrait avoir la filière retenue sur l'environnement [2]. L'objectif du traitement des boues est de réduire le pouvoir fermentescible afin de limiter ou d'annuler les nuisances olfactives (traitement de stabilisation) ; de diminuer le volume de boues à stocker afin de réduire le coût d'évacuation par la déshydratation, et finalement d'éliminer ces boues par la valorisation agricole, l'incinération ou la mise en décharge [3].

En Algérie, d'après l'office national de l'assainissement (ONA), 60% de boues résiduaires sont mises en décharge, 25% en agriculture et 15% sont stockées. Selon les chiffres du ministère en ressource en eau, les 165 STEP produisent actuellement 250 000 tonnes de boues annuellement avec des prévisions de 400 000 tonnes en 2020 ; ces données nous poussent à penser à leur valorisation [4].

II.1 Composition des boues

Les boues produites par les stations d'épuration sont de trois types :

- Les boues primaires : elles sont issues du traitement primaire et produites par simple décantation des matières en suspension (MES) contenues dans les eaux usées. Ce sont des boues fraîches à fort pouvoir fermentescible ;

- Les boues secondaires : elles sont extraites au niveau du clarificateur et constituées principalement de biomasse épuratoire et de matière réfractaire à la biodégradation aérobie. En fonction des conditions du procédé (comme l'âge de boue), elles présentent un pouvoir fermentescible variable. Une partie de ces boues est mise en recirculation vers le bassin d'aération afin de maintenir une concentration constante dans le bassin et l'autre partie est dirigée vers les filières de déshydratation et de traitement des boues.
- Les boues mixtes : elles sont issues du mélange des boues primaire et secondaire et présentent donc un fort caractère fermentescible.

Les boues sont constituées d'une matière première composée de différents éléments (Matière organique, éléments fertilisants (N et P ...), d'éléments traces métalliques, d'éléments traces organiques et d'agents pathogènes). Leur composition exacte varie en fonction de l'origine des eaux usées, de la période de l'année, du type de traitement et de conditionnement pratiqué dans la station d'épuration [5-7].

II.1.1. Matière organique

Dans les boues, la concentration de la matière organique peut varier de 30 à 80%, elle est constituée de matières particulaires éliminées par gravité dans les boues primaires, des lipides (6 à 19 %), des polysaccharides, des protéines et des acides aminés (jusqu'à 33 %), et de la lignine. ainsi que des produits de métabolisation et des corps microbiens résultant des traitements biologiques (digestion, stabilisation) [6, 8-10].

II.1.2. Eléments fertilisants et amendements

Selon la dose appliquée, les boues peuvent couvrir, en partie ou en totalité, les besoins des cultures en azote, en phosphore, en magnésie, calcium et en soufre ou peuvent aussi corriger des carences à l'exception de celle en potassium [11-13].

II.1.3. Polluants organiques et inorganiques

Les eaux usées contaminées par des polluants organiques et inorganiques sont très dépendantes par les différentes activités humaines et industrielles. Ces polluants chimiques vient des rejets industriels (métallurgiques, détergents, textile, etc) et dans une moindre mesure des rejets domestiques (utilisation de solvants, déchets de bricolage, etc).

Du fait de la décantation lors de l'épuration des eaux usées, ces contaminants chimiques se retrouvent dans les boues à de très grandes concentrations par rapport aux eaux usées [14].

II.1.4. Micro-organismes

Les boues contiennent des milliards de microorganismes vivants qui jouent un rôle essentiel dans les processus d'épuration. Seul une infime partie est pathogène (virus, bactéries, protozoaires, champignons, helminthes, etc.) et provient en majorité des excréments humains ou animaux [15].

II.2. Traitements des boues

Le traitement des boues est nécessaire pour réduire la fraction organique, diminuer le pouvoir fermentescible, et pour diminuer le volume total des boues afin de réduire le coût d'évacuation. Les boues traitées sont ensuite utilisées en agricole, la mise en décharge ou bien se sont éliminées par l'incinération. Les boues sont traitées comme suit :

II.2.1. Epaissement

Il a pour but de concentrer les boues afin de faciliter les étapes en aval dans la filière. En général, cette opération s'effectue par simple décantation ou flottation, ou par égouttage et centrifugation, ce qui permet d'atteindre une siccité de 1 à 10% [16].

II.2.2. Stabilisation

Elle permet de réduire le pouvoir fermentescible des boues ainsi que les potentielles nuisances olfactives. Trois types de procédés peuvent être mis en œuvre : stabilisation biologique, chimique ou physique. Lors d'une stabilisation par voie biologique (digestion aérobie ou anaérobie), la matière organique est dégradée, donc la quantité de matière réduite. En revanche, les stabilisations chimique (ajout d'une quantité importante de chaux) et physique (séchage thermique) bloquent simplement l'activité microbienne et donc l'évolution de la boue [16].

1. Stabilisation de la boue par voie chimique : le chaulage

La chaux est un produit principalement constitué d'oxyde de calcium (CaO) ou d'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂).

L'effet de l'ajout de chaux dans le traitement des boues est d'élever le pH, ceci peut ralentir l'activité bactérienne et en particulier les processus biologiques de fermentation anaérobie produisant des composés volatils malodorants. Une stabilisation de plusieurs semaines demande généralement un taux de traitement minimum de 30 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par rapport aux matières sèches [17]. Le chaulage des boues s'accompagne d'une stabilisation biologique grâce au blocage des fermentations, dû à l'augmentation du pH. Le maintien d'un pH élevé et d'une faible humidité assure par ailleurs la pérennité de la stabilisation en prévenant toute re-contaminations bactérienne.

2. Stabilisation de la boue par voie biologique : la digestion anaérobie

La digestion anaérobie est un procédé biologique de stabilisation des boues. Ce traitement conduit à la transformation de la matière organique en eau, CO_2 et CH_4 par la population microbienne. Cette transformation s'effectue en quatre phases, chacune faisant intervenir des populations spécifiques : l'hydrolyse, l'acidogène, l'acétogénèse et la méthanogénèse

La digestion anaérobie est un des procédés de stabilisation de la boue les plus employés car, d'une part, elle permet de réduire la charge en composés organiques et en agents pathogènes, et d'autre part, c'est une technique très attractive d'un point de vue énergétique grâce à la production de biogaz et sa possible valorisation [18].

II.2.3. Conditionnement

Cette étape permet de préparer les boues aux traitements de déshydratation. Pour séparer et libérer l'eau liée à la matière solide, des traitements physique (traitement thermique entre 150 et 200°C) ou chimique (ajout de réactifs tels que le chlorure ferrique, la chaux ou des polymères cationiques) peuvent être mis en place. [16]

II.2.4. Déshydratation

Elle consiste à réduire le volume de boues en éliminant un maximum d'eau. Cette étape peut être mécanique (centrifugation, filtre-pressé, table d'égouttage) ou thermique (séchage) et permet d'atteindre jusqu'à 40% de siccité [16].

II.3. Valorisations des boues

Les boues après leurs traitements sont éliminées, soit par l'incinération, la mise en décharge ou par épandage. Il existe d'autres méthodes pour minimiser leurs volumes, et sont généralement de types thermo-chimiques et regroupent notamment la pyrolyse, la gazéification et l'oxydation par voie humide [1].

II.3.1. L'incinération

Elle réalise la destruction de la matière organique des déchets par combustion à haute température (+ de 500 °C) produisant des cendres. Les résidus de l'incinération (mâchefer) sont utilisables pour les travaux publics [5]. Cependant, malgré l'intérêt de ce procédé pour une réduction importante des volumes de déchets, il présente des contraintes principalement liées à un investissement très coûteux. Cette technique reste aussi néfaste de point de vue écologique et environnemental puisqu'elle contribue en plus du gaspillage de matières organiques utiles pour le sol à la diffusion de gaz très toxiques (NO, NO₂, CO, SO, dioxine, etc) [2].

II.3.2. Mise en décharge

La mise en décharge contrôlée consiste en un enfouissement des boues qui doivent être préalablement stabilisées et déshydratées (humidité maximale de 70 %). Cette solution a perdu progressivement de son intérêt et se retrouve actuellement interdite pour des raisons financières et pour des problèmes environnementaux tels que les odeurs nauséabondes, pullulation de moustiques, entraînement d'éléments fertilisants (nitrates, phosphates) et de produits toxiques par les eaux superficielles et contamination des nappes d'eaux souterraines[19].

II.3.3. Epandage

La valorisation agricole reste le moyen le plus répandu pour éliminer les boues d'épuration, puisqu'elle représente entre 55 à 65% du tonnage. C'est la voie la plus privilégiée depuis les années 1975 pour recycler les boues, en raison d'un intérêt agronomique. En agriculture, les boues sont utilisées comme un engrais. Les boues sont susceptibles de présenter une diversité de composition selon le type de traitement utilisé dans les différentes stations [1].

II.3.4. Pyrolyse (ou thermolyse)

Ce procédé repose sur la décomposition de la matière organique grâce à la chaleur (~500 à 900°C) en absence d'oxygène [20]. Contrairement à l'incinération et à la gazéification, il n'y a pas de réaction d'oxydation (combustion) de la matière, mais seulement une décomposition de celle-ci, ce qui permet de réduire notablement le volume de fumées engendrées et de produire moins d'éléments volatils nuisibles. Cette décomposition thermique génère deux sous-produits dans des proportions qui varient avec les conditions opératoires du procédé et la composition du déchet à traiter :

- ✓ un résidu carboné, appelé «chan», qui contient la matière minérale du déchet traité ainsi qu'une partie du carbone, appelé carbone fixe. Dans ce résidu vont se concentrer les métaux lourds (sauf le mercure et le cadmium) [21].
- ✓ un gaz de thermolyse, constitué d'une fraction condensable (vapeur d'eau et goudron volatil) et d'une fraction non condensable composée principalement de CH₄, CO, H₂ et CO₂. Ce gaz est combustible et permet de valoriser l'énergie contenue dans les boues [1].

II.3.5. Gazéification

La gazéification se différencie de la pyrolyse par le fait que le carbone est totalement converti en gaz, à des températures pouvant aller de 800 à 2000°C, sans production de phases liquides ou solides, et seulement la genèse de cendres comme sous-produits. La gazéification est un procédé endothermique et nécessite donc un apport de chaleur important. Celui-ci est en général apporté par combustion partielle du matériau initial avec de l'air ou de l'oxygène [1].

II.3.6. Oxydation par voie humide

Ce procédé est apparu dès les années 60 aux USA, Il s'agit, comme pour l'incinération, d'une oxydation de la matière organique, mais réalisée en milieu liquide, avec de l'air ou de l'oxygène pur. Un résidu minéral est obtenu (30 à 50 % de la matière sèche entrante) ainsi que du CO₂ et un effluent qui est traité ultérieurement en station d'épuration. Le résidu solide quant à lui est éliminé en décharge [1].

II.3.7. Technique mycélienne

La technique mycélienne consiste à utiliser des souches mycéliennes (moisissures), pour réduire le volume de boues naturellement. La matière réduite est transformée après sous forme d'eau et d'élément gazeux, sans générer de pollution. Le mélange mycélien est adapté à l'installation et élaboré in situ dans un bioréacteur. Ce dernier alimente automatiquement les cuves de traitement aérobique et il permet l'auto entretien des espèces ainsi que leur bio-augmentation. Le temps de séjour dans la cuve est d'environ 5 à 10 jours minimum avec 1-3 mg d'oxygène dissous par litre [22].

II.4. Valorisation de boues dans le traitement des eaux

Les recherches actuelles sont orientées vers le recyclage de boues, pour traiter les différents polluants contenus dans les eaux résiduaires tel que : les métaux lourds, les colorants, les pesticides, etc. parmi les plus travaux publiés par plusieurs chercheurs on peut citer :

Syieluing wong et al (2017) [23], ont étudié l'adsorption de deux colorants noir réactive (RB5) et bleu de méthyle (BM) sur une boue de l'industrie textile (TS) ; cette boue est activée chimiquement par l'acide sulfurique (H_2SO_4) et traitée thermiquement à $650^\circ C$. La surface BET de la boue traitée a augmenté de 90,65 jusqu'à 221,52 $m^2.g^{-1}$. l'étude cinétique de l'adsorption du colorant RB5 est atteint au bout de 90min de contact et le colorant BM est atteint au bout de 120 min de contact ; et l'adsorption obéissait à un modèle cinétique de pseudo-second ordre. La capacité d'adsorption du TSAC s'est révélée être de 11,98 $mg.g^{-1}$ pour le RB5 et de 13,27 $mg.g^{-1}$ pour le MB. Le modèle d'isotherme de Freundlich, est le plus adéquat pour les deux colorants et qui explique la nature hétérogène de la surface de la boue (TSAC).

Tais L.Silva et al (2016) [24], ont utilisé un charbon actif (AC) à partir d'une boue d'épuration de l'industrie de blanchisserie pour éliminer le colorant réactif Remazol Brilliant Blue(RBB). Les AC sont traitées thermiquement à des températures de $750^\circ C$ (AC750), $800^\circ C$ (AC800) et $850^\circ C$ (AC850), ces matériaux présentent des surfaces BET (S_{BET}) de 159 $m^2.g^{-1}$, 156 $m^2.g^{-1}$ et 65 $m^2.g^{-1}$, respectivement. Les valeurs de pH_{ZPC} ont indiqué des caractéristiques de base pour AC750, et des valeurs acides pour AC800 et AC850.

La boue (AC750) a été appliquée dans l'adsorption du colorant (RBB). La cinétique d'adsorption et l'équilibre d'adsorption ont montré que les modèles de pseudo-second ordre et de Freundlich étaient les mieux adaptés aux données expérimentales. Les paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption est un processus spontané et favorisé à des températures plus élevées (réaction endothermique).

Gabriela G et al (2016) [25], ont utilisé les boues de l'industrie textile comme adsorbants pour éliminer le colorant rouge réactive 2 d'une solution aqueuse. Les boues provenant des procédés de traitement des effluents physico-chimiques (PC) et biologiques (BIO) appliqués dans les stations d'épuration sont traités thermiquement à la température de 500°C et chimiquement par l'acide sulfurique (H₂SO₄). Les résultats des études cinétiques indiquent que les processus d'adsorption associés à ces systèmes peuvent être décrits par un modèle de pseudo-second ordre et que, pour les données d'équilibre, le modèle de Langmuir a fourni le meilleur ajustement. L'adsorption dépend fortement du pH mais pas de la température. Les capacités d'adsorption maximales est de 159,3 mg.g⁻¹ pour l'adsorbant BIO et de 213,9 mg.g⁻¹ pour l'adsorbant PC à pH = 2 et T = 25°C.

Wen Liu et al (2015) [26], ont étudié une substance polymère extracellulaire (EPS) qui contient 86,8% de protéines, extraites des boues granulaires aérobies (AGS), pour éliminer le pb(II), Cd(II) et Zn(II), les capacités d'adsorption de trois métaux sont 1587,3 ; 1470,6 et 1123,6 mg/g respectivement. L'excellente performance de la sorption d'EPS était étroitement liée aux grandes concentrations de carboxyle (0,615 mmol/g) et groupe hydroxyle (0,525 mmol/g) situées sur les surfaces protéiques.

Suiyi Zhu et al (2015) [27], ont utilisé une boue ferrique pour synthétiser un nouveau matériau magnétique (Fe₃O₄), qui sert à l'élimination du colorant (méthyle bleu).

Xiaoyan et al (2011) [28]; ont montré que la boue ferrique est un meilleur adsorbant pour éliminer les phosphates à pH = 5,5 et avec une capacité d'adsorption égale à 30mg.g⁻¹.

Thapanapong Phuengprasop et al (2011) [29]; ont modifié une boue par l'oxyde de fer, pour éliminer les métaux lourds tel que le Cd(II), Cu(II), Ni(II) et le Pb(II).

Cette recherche a montré que l'oxyde de fer augmente la surface de la boue ; l'élimination est meilleur pour un pH égale à 7 pour le Cd et le Ni, 6 pour le Cu et 5 pour le Pb. La capacité maximale d'adsorption est de 17,3 ; 14,7 ; 7,8 ; et 42,4 mg/g pour le Cu(II), Cd(II), Ni(II) et le Pb(II) respectivement.

Biol Kayranli (2011) [30], a étudié l'élimination de différents colorants textile, anionique, cationique et non ionique par une boue ferrique issue d'une station de production d'une eau potable. Cette étude a montré que cette boue est efficace pour éliminer ces différents colorants avec des capacités d'adsorption maximales enregistrées 833,34 mg/g pour le colorant acide bleu 40.

Iddou et al (2008) [31], ont éliminé le chromate trivalent Cr (III) de la solution aqueuse par une boue biologique provenant d'une station de filtration laitière (WAS). Les résultats cinétiques ont révélé que l'adsorption de chrome était instantanée. Le taux d'élimination augmente jusqu'à pH 4 pour les temps de contact au-delà de 20 min. L'état d'équilibre est atteint au bout de 30 min de contact. Les valeurs des isothermes d'adsorption mesurées à pH3 suivent généralement le modèle de Langmuir. La capacité d'absorption maximale est de 25,64 mg.g⁻¹. Les valeurs des paramètres thermodynamiques montrent que la sorption de chrome (III) sur WAS est un processus exothermique et le processus est spontané.

Yong Hee Moon et al (2007) [32], ont étudié l'adsorption du phosphate sur une boue industrielle contenant du gypse (CaSO₄.2H₂O) obtenue en tant que sous-produit d'un traitement de la terre à foulon. Ils ont trouvé que le maximum d'adsorption est obtenu à pH compris entre 7 et 9, avec un taux d'élimination de 99% pour une concentration initiale de 30mg/L, une masse de boue égale à 0,15g, et un temps de contact de 9h.

Références bibliographiques

- [1] E. Jarde, Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré, Nancy 1, (2002).
- [2] S. Amir, Thèse de doctorat. L'institut National Polytechnique De Toulouse, France, (2005).
- [3] M.S. Metahri, Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou., (2012).
- [4] P.A.D.E. Renouvelables, <https://portail.cder.dz>, (2015).
- [5] J. Werther and T. Ogada, *Progress in Energy and Combustion Science*, 25 (1999) 55.
- [6] E. Jarde, L. Mansuy and P. Faure, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69 (2003) 331.
- [7] K.P. Singh, D. Mohan, S. Sinha and R. Dalwani, *Chemosphere*, 55 (2004) 227.
- [8] K. Kakii, S. Kitamura, T. Shirakashi and M. Kuriyama, *Journal of Fermentation Technology*, 64 (1986) 51.
- [9] S. Inoue, S. Sawayama, T. Ogi and S.y. Yokoyama, *Biomass and Bioenergy*, 10 (1996) 37.
- [10] ADEME, dossier documentaire, (2001) p. 30.
- [11] B.J. Zebarth, R. McDougall, G. Neilsen, D. Neilsen, *Revue canadienne de phytotechnie*, 80 (2000) 575.
- [12] D.C. Su, J.W.C. Wong and H. Jagadeesan, *Chemosphere*, 56 (2004) 957.
- [13] P.R. Warman and W.C. Termeer, *Bioresource Technology*, 96 (2005) 955.
- [14] W. Klöpffer, *Chemosphere*, 33 (1996) 1067.
- [15] L. Sahlström, A. Aspan, E. Bagge, M.L.D. Tham and A. Albiñ, *Water Research*, 38 (2004) 1989.
- [16] D. Lachassagne, Thèse de doctorat. Ecole Doctorale Sciences pour l'Environnement - Gay Lussac, (2014).
- [17] Degrémont, Paris : Editions Lavoisier, (2005) 1928 p.
- [18] L. Appels, J. Baeyens, J. Degève and R. Dewil, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (2008) 755.
- [19] M.O. Looser, A. Parriaux and M. Bensimon, *Water Research*, 33 (1999) 3609.

- [20] M.P. Rumphorst and H.D. Ringel, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 28 (1994) 137.
- [21] J.A. Caballero, R. Front, A. Marcilla and J.A. Conesa, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40-41 (1997) 433.
- [22] B.d.s. d'épuration, *Série technique DT51*, (Novembre 2012).
- [23] S. Wong, N.A.N. Yac'cob, N. Ngadi, O. Hassan and I.M. Inuwa, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, (2017).
- [24] T.L. Silva, A. Ronix, O. Pezoti, L.S. Souza, P.K.T. Leandro, K.C. Bedin, K.K. Beltrame, A.L. Cazetta and V.C. Almeida, *Chemical Engineering Journal*, 303 (2016) 467.
- [25] G.G. Sonai, S.M.A.G.U. De Souza, D. De Oliveira and A.A.U. De Souza, *Journal of Environmental Management*, 168 (2016) 149.
- [26] W. Liu, J. Zhang, Y. Jin, X. Zhao and Z. Cai, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 1223.
- [27] S. Zhu, S. Fang, M. Huo, Y. Yu, Y. Chen, X. Yang, Z. Geng, Y. Wang, D. Bian and H. Huo, *Journal of Hazardous Materials*, 292 (2015) 173.
- [28] X. Song, Y. Pan, Q. Wu, Z. Cheng and W. Ma, *Desalination*, 280 (2011) 384.
- [29] T. Phuengprasop, J. Sittiwong and F. Unob, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2011) 782.
- [30] B. Kayranli, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 782.
- [31] A. Iddou and M.S. Ouali, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 66 (2008) 240.
- [32] Y.H. Moon, J.G. Kim, J.S. Ahn, G.H. Lee and H.-S. Moon, *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 41.

Les oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, constituent des composants essentiels de la réactivité du sol. Les (hydro) oxydes de fer (goethite, hématite, magnétite, ferrihydrite, etc.) et les hydroxydes d'aluminium (gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$) sont généralement les oxydes majoritairement présent dans les sols. Ils sont connus pour être de bon sorbants pour les anions et oxyanions et ce, d'autant plus que le sol est acide [1]. La goethite est l'oxyde de fer le plus stable thermodynamiquement et par conséquent le plus fréquemment retrouvé dans les sols [1]. En effet, les groupes hydroxyles sur la surface de nombreux minéraux des sols sont les sites d'adsorption les plus abondants et les plus réactifs. En milieu aqueux, les surfaces d'oxyde s'hydratent et il en résulte la formation de sites OH de surface avec lesquels différentes réactions sont possibles. Leur surface est facilement hydroxylée et ils peuvent aussi développer une charge positive ou négative selon le pH (sites amphotères).

Les sites de surfaces des phases minérales ($\equiv\text{S}-\text{OH}$) sont amphotères et dépendent par conséquent du pH. A pH acide, ils sont principalement sous forme protonées ($\text{S}=\text{OH}_2^+$) et conduisent préférentiellement à la sorption d'anions. Plus le pH augmente et plus la charge de surface diminue jusqu'à devenir globalement nulle à une valeur de pH égale au pH_{ZPC} , ce dernier désigné par zero point charge (ZPC) par les anglo-saxons, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge électrique de surface devient nulle. En élevant le pH du sol au-dessus de la valeur de ZPC la charge est négative et la capacité d'échange cationique augmente, par contre en diminuant le pH au-dessous de ZPC, il y a apparition d'une charge positive et la capacité d'échange anionique augmente [1]. Pour des pH supérieurs au pH_{ZPC} la charge est globalement négative (sites sous la forme $\equiv\text{S}-\text{O}^-$), ce qui tend à diminuer la sorption d'anions au profit de la sorption de cations [1, 2].

III.1. Oxyhydroxydes de Fer (OHF)

III.1.1. Définition

La proportion du fer dans l'écorce terrestre est d'environ 6,3% en poids. De numéro atomique $Z = 26$, le fer fait partie des éléments de transition. Sa structure électronique est $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$. Il possède deux degrés d'oxydation stables, + II et + III. En raison de sa configuration électronique, le fer (III) ($[\text{Ar}] 3d^5 4s^0$) est plus stable que le fer (II) ($[\text{Ar}] 3d^6 4s^0$). Le fer est présent dans des composés variés, oxydes carbonates de diverses roches et minerais et aussi dans la fonte et les aciers des usines métallurgiques.

Les oxydes et hydroxydes de fer regroupent une grande diversité de phases. Toutefois, leur mode de formation varie selon les conditions du milieu. La nature des ligands rencontrés à la surface des oxyhydroxydes de fer (OHF) sont de types OH, O⁻, OH²⁺, confère à ces matériaux de fortes affinités, intimement liées au pH de la solution de contact, vis-à-vis de bon nombre de cations et d'anions [3]. Ces caractéristiques, ajoutées à l'importante surface spécifique des particules d'OHF [4], en font des matériaux particulièrement intéressants dans les processus de rétention d'éléments contaminants.

Les différentes formes des OHF sont présentées de façon synthétique dans le tableau III.1. Ce dernier regroupe, la formule chimique, le système cristallin et la couleur.

III.1.2. Différentes formes des hydroxydes et oxydes de fer

1. Principaux oxyhydroxyde de fer

➤ *Goethite (α -FeOOH)*

La Goethite a une littérature particulièrement riche pour ses applications comme un adsorbant modèle dans la science de l'environnement et la technologie [5]. Il est connu que la goethite est l'hydroxyde de fer le plus abondant des oxyhydroxydes de fer et le plus stable également. Sa couleur est jaune (ocre) et sa densité varie de 3,8 à 4,4.

La goethite α -FeOOH est iso structurale de la diaspore α -AlOOH [6]. Sa structure a été étudiée en 1968 par *Szytula* [7]. L'ion est le centre d'un octaèdre aux sommets duquel se trouvent trois ions O²⁻ et trois ions OH⁻ appelés ligands. Elle cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Pnma. Les paramètres de la maille ont pour valeurs [3] : a = 9,95 Å, b = 3,01 Å, c = 4,62 Å.

➤ *Akagameite (β -FeOOH)*

L'akagameite (β -FeOOH) est une phase qui cristallise dans la structure quadratique (groupe d'espace I4/m) avec les paramètres de maille suivants [8]: a = b = 10,535 Å, c = 3,030 Å.

➤ *Lépidocrocite (γ -FeOOH)*

La lépidocrocite est de structure dérivant de la boehmite, elle est peut-être simplement obtenue par oxydation d'ions ferreux en solution [9-11]. Dans cette variété chaque atome de fer est situé au sein d'un octaèdre distordu d'atomes d'oxygène.

Tableau III.1 : Description des différentes caractéristiques des oxyhydroxydes de fer.

Propriétés	Hématite	Maghémite	Magnétite	Goethite	Akagameite	Lépidocrocite	Ferrihydrite
Formule	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\beta\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-FeOOH}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Réseau	rhomboédrique	Tétragonal	cubique	orthorhombique	orthorhombique	orthorhombique	amorphe
Couleur	Rouge vif	Brun	Noir	Jaunâtre	Brun	Orange	Brun

A la différence de la boehmite, les atomes d'hydrogène ne sont pas localisés. contrairement aux deux autres variétés α et β qui possèdent des structures tridimensionnelles, la variété γ -FeOOH cristallise en une structure à couches du fait de la réaction topo-tactique mise en jeu lors de sa formation [12].

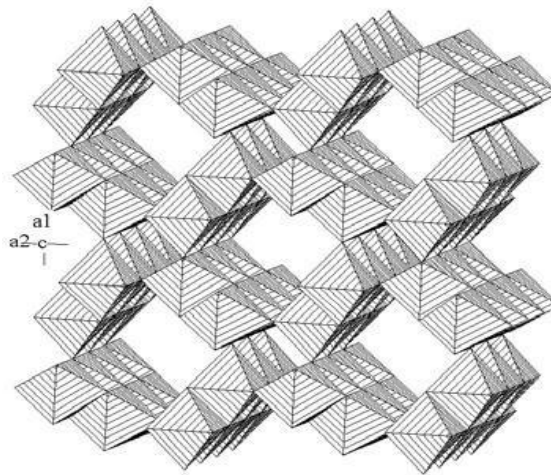


Figure III.1. Représentation des structures de la Lépidocrocite (γ -FeOOH).

2. Principaux Oxyde de fer

➤ Wustite (FeO)

L'oxyde FeO appelé wustite ou protoxyde de fer de couleur noire, sa structure comporte des lacunes de fer qui augmentent en nombre au fur et à mesure que la teneur en oxygène du composé croît. Le cristal parfait aurait une structure cubique à faces centrés ($a = 4,32\text{Å}$), en fait c'est un $\text{Fe}_{0,94}\text{O}$ et $a = 4,28\text{Å}$.

Le protoxyde de fer est instable à températures inférieures à 570°C d'après les réactions suivantes :



Ces réactions deviennent plus rapides pour des températures comprises entre 300°C et 570°C [13]. De plus dans une atmosphère riche en oxygène, la wustite s'oxyde rapidement en magnétite et ensuite lentement en hématite [14].

➤ **Hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)**

L'hématite de couleur rouge, est composée d'oxyde de fer III. Elle cristallise dans une structure rhomboédrique de type corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et appartient au groupe d'espace R-3cH. Ses paramètres de maille sont $a = b = 0,5038(2)$ nm et $c = 1,3772(12)$ nm. La structure est composée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène. Les cations Fe^{3+} occupent les 2/3 des sites octaédriques. Chaque cation Fe^{3+} est donc entouré de six anions O_2^- [15].

➤ **Magnétite (Fe_3O_4)**

La magnétite, minéral naturel, de formule chimique Fe_3O_4 est l'un des matériaux magnétiques le plus anciennement connu. La structure spinelle à laquelle elle appartient a été établie pour la première fois par Bragg [16] et Nishikawa [17] par diffraction des rayons X. Leurs conclusions ont été largement confirmées par des études de diffraction des neutrons : Shull et al [18] ont montré que Fe_3O_4 était un spinelle inverse.

La maille du spinelle Fe_3O_4 est cubique et contient huit groupements atomiques. Dans cette structure, les ions oxygène, plus gros que les ions métalliques, forment sensiblement un empilement cubique à faces centrées (CFC). Ce réseau possède deux sortes de sites interstitiels : (i) sites tétraédriques (ou sites A) entourés de quatre atomes d'oxygène, (ii) sites octaédriques (ou sites B) entourés de six atomes d'oxygène.

➤ **Maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)**

La maghémite est une variété métastable de couleur brune. Elle s'obtient par oxydation de Fe_3O_4 dans l'intervalle de température 200-400°C ou du fer à température ambiante.



Elle a une structure cubique de type spinelle qui dérive de la magnétite par formation de lacunes dans le réseau des actions de ce composé, ce qui s'accompagne d'une légère réduction du paramètre cristallin, celui-ci passe de $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8,378\text{Å}$ à $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 8,34 \text{Å}$ [19].

III.2. Les hydroxydes d'Aluminium

III.2.1. Définition

L'Aluminium est l'un des éléments les plus abondants (8%) sur l'épaisseur de la croûte terrestre. Il est placé derrière l'oxygène (47%) et le silicium (28%) et devant le fer (6,3%). Étant très réducteur, il ne se présente jamais dans la nature sous forme métallique, mais sous des formes plus complexes: hydroxydes, oxyhydroxydes, oxydes mixtes, etc. [20, 21].

Les (hydro) oxydes d'aluminium sont en effet des produits d'altération communs des minéraux aluminosilicates des roches, présentant une surface spécifique élevée et des groupements de surface ayant une forte affinité chimique pour les métaux dissous. Ils possèdent une valeur de pH au point de charge nulle élevée, comparé aux oxydes de manganèse, aux oxydes de silicium et aux argiles telles que la kaolinite ou la montmorillonite. Ainsi, leur surface est chargée positivement sur une large gamme de pH [22].

Les hydroxydes d'alumine représentent la moitié des tonnages d'alumine utilisée dans le monde. Il existe plusieurs variétés métastables et différentes phases hydratées. A l'état naturel, l'aluminium, l'oxygène et l'hydrogène se combinent pour donner lieu à trois structures polymorphes de trihydroxyde d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$) telles que : la gibbsite (hydrargilite) $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, la bayérite $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ et le nordstrandite $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$. Ces structures se différencient par leur système cristallin : alpha, bêta, gamma. Le minéral le plus fréquemment rencontré est la gibbsite. La bayérite est le minéral que l'on obtient dans le procédé Bayer. Par vieillissement, ce minéral se transforme d'ailleurs en gibbsite [23].

III.2.2. Différentes formes des hydroxydes et oxydes d'aluminium

1. Hydroxyde et oxyhydroxyde d'Aluminium

➤ Bayérite ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$)

L'addition de base à une solution de nitrate ou de chlorure d'aluminium aboutit à la formation de l'hydroxyde d'aluminium, la bayérite $\text{Al}(\text{OH})_3$. Cet hydroxyde présente une structure lamellaire formée d'une succession de plans d'octaèdres AlO_6 dans lesquels les ions Al^{3+} sont réunis entre eux au sein des feuillettes par des doubles ponts hydroxo.

2. Oxyde d'Aluminium

➤ Corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Il peut être formé à haute température ($>1200^\circ\text{C}$) à partir de la boehmite ou de la gibbsite. Le corindon présente une structure très dense avec une très faible surface spécifique. La déshydratation de la diaspore $\alpha\text{-AlOOH}$ conduit directement à la formation du corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [27].

➤ Spinelle $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ce type d'oxyde d'aluminium est de type spinelle, elle est beaucoup plus poreuse et réactive, peuvent être préparées par traitement thermique de $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou AlOOH . A plus haute température, elles aboutissent irréversiblement au corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [28].

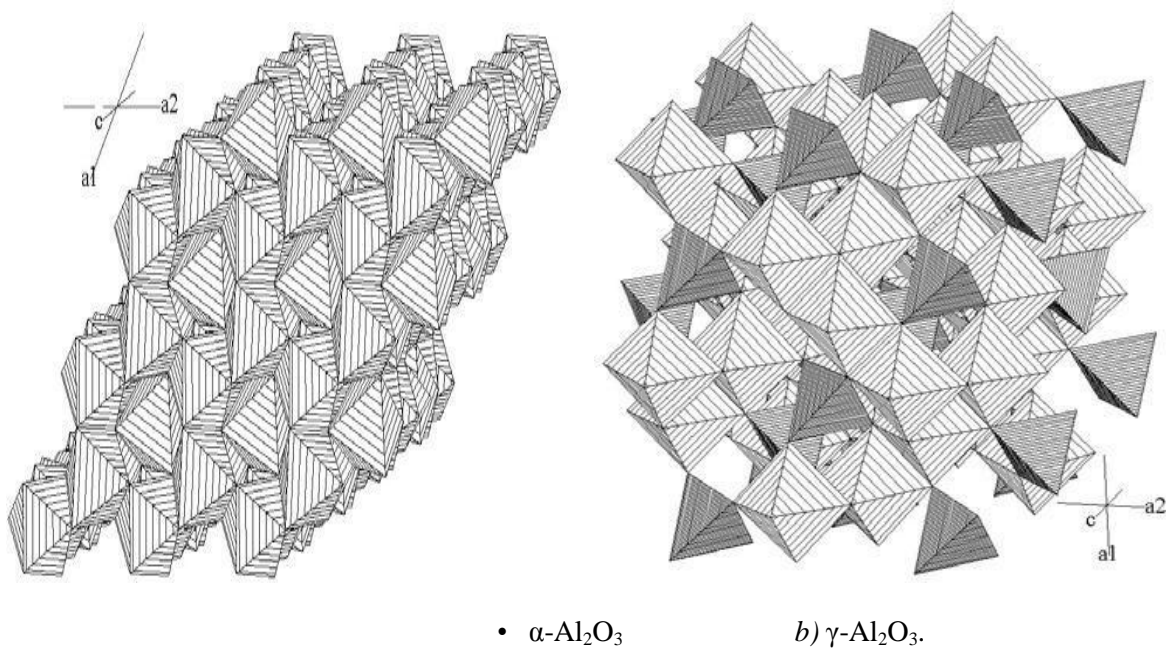


Figure III.3. Représentation de la structure de type corindon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et spinelle $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

III.3. Synthèse Bibliographique

Les différents types d'oxyhydroxyde de fer sont utilisés comme pigment et peintres, où ces domaines sont les ancêtres des nanomatériaux très en vogue de nos jours. En cosmétique, la législation interdit l'utilisation de nombreux pigments pour cause de toxicité ou de réaction avec la peau, mais les oxyhydroxydes de fer comme la goethite, l'hématite et la magnétite, ainsi que l'oxyde d'aluminium comme l'alumine sont parmi les pigments qui sont utilisables dans la production de produits cosmétiques, parce qu'ils ne présentent pas une réaction chimique avec la peau [29].

Dans le domaine de traitement des eaux, plusieurs recherches sont orientées vers l'utilisation des oxyhydroxydes de fer comme supports adsorbants, et cela par la facilité de les synthétiser au laboratoire, soit par le titrage d'une solution chlorure de fer (FeCl_3) par le NaOH , et cela selon le matériau à obtenir. Parmi les travaux publiés par les chercheurs on peut citer :

Mattias Bäckström et al (2003), ont étudié l'effet de l'acide fulvique sur l'adsorption du Hg et Cd sur la goethite. Ils ont montré que l'adsorption de l'acide fulvique sur la goethite est de 90% pour un $\text{pH}=3-7,5$ et 10% pour un $\text{pH}=10$. L'adsorption du Hg sur la goethite en absence de l'acide fulvique est de 10% à $\text{pH}=3$ et 70% à $\text{pH}=10$, en présence de l'acide fulvique (20ppm) a dépassé les 92%. Pour l'élimination du Cd, en présence de l'acide fulvique le pourcentage d'adsorption augmente de 0% à 100% à $\text{pH}=6$ [30].

HE et al (2002), ont étudié la photo-dégradation du colorant MY10 dans une solution de $\alpha\text{-FeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$. Le polluant organique MY10 peut être dégradé par un support (goethite) en présence de H_2O_2 qui favorise cette dégradation. Le temps de contact est atteint au bout de 30min, à $T=25^\circ\text{C}$ avec un rapport de $m/V = 0,5\text{g/l}$. Ils ont noté aussi que la meilleure élimination est obtenue à $\text{pH}=5$, par contre elle est défavorisée pour un $\text{pH}=8$ et 9, cette différence s'explique par le point de charge nulle de la goethite ($\text{pH}_{\text{pzc}}=8,0$) [31].

Parida et al (1996), ont étudié la capacité d'adsorption de différents hydroxydes de fer tels que : $\alpha\text{-FeOOH}$; $\beta\text{-FeOOH}$; $\gamma\text{-FeOOH}$; $\delta\text{-FeOOH}$ et la ferrihydrite (HFO) ; le pH_{ZPC} diffère de : 7,75 ; 7,9 ; 7,26 ; 8,00 ; 7,89 respectivement. Ces chercheurs ont montré que le pourcentage d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale et le pH . La séquence de la capacité d'adsorption proposée est de : $\beta\text{-FeOOH} < \alpha\text{-FeOOH} < \gamma\text{-FeOOH} < \delta\text{-FeOOH} < \text{ferrihydrite}$ [32].

Nirdosh et al (1990), ont étudié la sorption du radium en batch sur la goethite à deux valeurs de pH (pH 1 et 10). Les résultats obtenus montrent clairement que la sorption est d'autant plus élevée que le pH est alcalin : presque 30% du radium a disparu de la solution à pH acide alors que ce pourcentage s'élève à 99,9% à pH 10. Les auteurs expliquent cette tendance par la présence à la surface de la goethite de groupements hydroxylés chargés négativement qui recouvrent la surface en intégralité [33].

Hsi et Langmuir (1985), ont mené des travaux très complets sur la rétention de l'uranium par les oxyhydroxydes de fer tels que la goethite, l'hématite de synthèse, l'hématite naturelle et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorphe. De façon générale, leurs études révèlent que la rétention de l'uranium par des OHF est très forte et maximale dès que le pH est supérieur à 5 (100% pour l'oxyhydroxyde de fer amorphe et la goethite, 80% pour l'hématite synthétique et 65% pour l'hématite naturelle) [34]. Ces résultats ont été confirmés par Morisson. (*Morisson., 1995*) bien que les oxyhydroxydes de fer aient été synthétisés à partir de produits différents [35].

Pierre et Moore (1982) ont étudié l'adsorption de l'arsenic sur des oxyhydroxydes de fer amorphes. Ils ont montré que l'élimination de l'arsenic est rapide et elle dépend du pH de la solution. Pour As(III), le maximum d'adsorption est obtenu entre pH5 et pH8. Concernant As(V) un maximum d'adsorption est obtenu pour un pH compris entre 4 et 5 [36].

Les recherches actuelles sont orientées vers l'utilisation des oxydes de fer magnétiques comme la maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et la magnétite (Fe_3O_4), et cela parce qu'ils sont facilement synthétisés par Co-précipitation alcaline. Ils peuvent être utilisés seuls ou associés avec d'autres matériaux pour améliorer la capacité d'adsorption de différents polluants sur ces matériaux.

Zhu et al (2011), ont synthétisé des composites de cellulose/ Fe_3O_4 /charbon actif. Les différents matériaux ont été utilisés dans l'adsorption du colorant rouge Congo. L'adsorbant magnétique présente des caractéristiques de super-paramagnétisme, et il est séparé de la solution du colorant par un aimant ; la capacité d'adsorption maximale est de $66,09 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$; la cinétique suit le modèle de pseudo-second ordre, et les paramètres thermodynamiques révèlent que l'adsorption est une physisorption, et le processus est spontané et favorable [37].

Karna Barquist et al (2010), ont synthétisés des composites de zéolite avec la maghémite (γ - Fe_2O_3), ensuite fonctionnalisés avec 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) pour former des composites zéolitiques bi-fonctionnels. L'adsorption de chromate sur ces matériaux composites a été attribuée à l'adsorption de surface externe par une interaction électrostatique entre les groupes amine chargés positivement et les anions de chromate chargés négativement. La récupération du composite oxyde de fer / zéolite est réalisée en utilisant un processus magnétique. La capacité d'adsorption est de $0,85 \text{ mmol.g}^{-1}$ à $\text{pH} = 2$ [38].

Na yang et al (2008), ont synthétisé un composite par un charbon actif à base de balle de riz et l'oxyde de fer magnétique (Fe_3O_4). Il était intéressant de constater que le composite obtenu conservait un diamètre de pores relativement grand de 3,1 nm, et une surface spécifique importante de $770 \text{ m}^2.\text{g}$ avec un revêtement de 23% en poids de Fe_3O_4 . Le composite est utilisé pour éliminer le colorant bleu de méthylène. Le composite a démontré une performance de séparation magnétique parfaite de l'adsorbant et une capacité d'adsorption élevée de 321 mg.g^{-1} [39].

Sheha. et al (2007), ont étudié l'adsorption du césium (Cs) par la magnétite naturelle et la ferrite synthétisée, l'adsorption dépend fortement du pH du milieu où l'efficacité d'élimination augmente lorsque le pH devient alcalin. Le temps d'équilibre a été atteint dans les 60 minutes et la cinétique suit le modèle de pseudo-second ordre. Les isothermes d'adsorption ont été analysées en utilisant les modèles isothermes de Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich et Redlich-Peterson. Ces derniers ont donné une bonne corrélation [40].

Les hydroxydes d'aluminium sont moins étudiés dans l'adsorption des polluants, par rapport aux hydroxydes de fer. On cite quelques travaux :

Mazet et al (1990), ont étudié l'adsorption de substances humiques, d'acides humiques et d'acides fulviques sur floes formés d'hydroxyde d'aluminium; la capacité d'adsorption maximale de ce matériau est $830\text{-}640 \text{ mg.g}^{-1}$. La cinétique d'adsorption des acides humiques sur floes et la mesure du potentiel électrocinétique des particules montrent qu'il existe au moins, probablement, deux mécanismes simultanés d'adsorption: l'un par attraction électrostatique provoquant la neutralisation rapide de la charge du floe, le second permettant selon une cinétique lente, la fixation d'une quantité d'acides humiques, par échange avec les groupements hydroxyde du floe [41].

Maring et Goldberg (1997), ont étudié l'adsorption de l'arsenic sur des hydroxydes d'aluminium amorphes ($\text{Al}(\text{OH})_3$). ils ont montré que le maximum d'adsorption était situé entre pH 5,5 et pH 9 pour As^{III} ; pour As^{V} , ils trouvent un maximum d'adsorption compris entre pH 7,5 et pH 9,5. Ce décalage de pH par rapport aux oxyhydroxydes de fer (maximum d'adsorption entre pH 4 et pH 5) s'explique par le point de charge nulle des hydroxydes d'aluminium amorphes (PZC = 9,5) qui est plus élevé que celui des oxyhydroxydes de fer (pour la ferrihydrite : PZC = 8,5 ; pour la goethite PZC = 8,31) [42].

Références bibliographiques

- [1] G. Sposito, New york, oxford university press, (1989).
- [2] G.P. H. Koch-Steindl, Radiat Environ Biophys, 40 (2001) 93–104.
- [3] J.P. Jolivet, Inter Ed. et CNRS Ed., Paris, (1994).
- [4] R.J. Atkinson, A.M. Posner, J.P. Quirk, The Journal of Physical Chemistry, 71 (1967) 550-558.
- [5] S. Belattar, Mémoire de magister, Université Mentouri-Constantine, (2009).
- [6] L. Francke, Thèse de doctorat, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, (2002).
- [7] A. Szytuła, A. Burewicz, Ž. Dimitrijević, S. Kraśnicki, H. Rżany, J. Todorović, A. Wanic, W. Wolski, physica status solidi (b), 26 (1968) 429-434.
- [8] C. Beinoit, Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay, (2007).
- [9] M.A. Blesa, E. Matijević, Advances in Colloid and Interface Science, 29 (1989) 173-221.
- [10] T. Misawa, K. Hashimoto, S. Shimodaira, Corrosion Science, 14 (1974) 131-149.
- [11] S. Hamada, K. Kuma, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 49 (1976) 3695-3696.
- [12] Y. Cudennec, A. Lecerf, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry, 4 (2001) 885-891.
- [13] T. Kodama, K.i. Tominaga, M. Tabata, T. Yoshida, Y. Tamaura, Journal of the American Ceramic Society, 75 (1992) 1287-1289.
- [14] K. Mori, T. Okada, Y. Takagi, Y. Takada, T. Mizoguchi, Japanese Journal of Applied Physics, 38 (1999) L189.
- [15] L. Truffault, École Doctorale Sciences et Technologies, Université D'orléans, (2010).
- [16] W.H. Bragg , Nature, 95 (1915) 561.

- [17] S.H. Nishikawa, O. Ji, Proceedings of the Tokyo Mathematico-Physical Society. 2nd Series, 8 (1915) 199-209_191.
- [18] C.G. Shull, J.S. Smart, Physical Review, 76 (1949) 1256-1257.
- [19] H.K.E. Hamadouche, Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou., (2012).
- [20] C. Bernard, Aluminium Péchiney, Ed. Techno-Nathan, (1990).
- [21] P. Pascal, , Tome 6, "L'aluminium", Ed. Masson, (1962).
- [22] A. Froideval, Docteur de l'Université Louis Pasteur - Strasbourg I (2004).
- [23] H. Belhouchet, Université Ferhat Abbas-Setif. UFAS (Algérie), (2008).
- [24] D.W.B. J. L. Bersillow, F. Fiessinger, J.D.J. Hem, Res. US Geol. Surv., (1978) 325.
- [25] V.J. Ingram-Jones, R.C.T. Slade, T.W. Davies, J.C. Southern, S. Salvador, Journal of Materials Chemistry, 6 (1996) 73-79.
- [26] H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Klopogge, L. Duong, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 58 (2002) 265-272.
- [27] X.L. Wang, R. Hubbard Camden, B. Alexander Kathleen, F. Becher Paul, A. Fernandez-Baca Jaime, S. Spooner, Journal of the American Ceramic Society, 77 (1994) 1569-1575.
- [28] E.J.W. Verwey, Crystalline Materials, 1935, pp. 317.
- [29] M. Bohic, Docteur de l'Ecole des Mines de Paris, (2007).
- [30] M. Bäckström, M. Dario, S. Karlsson, B. Allard, Science of The Total Environment, 304 (2003) 257-268.
- [31] J. He, W. Ma, J. He, J. Zhao, J.C. Yu, Applied Catalysis B: Environmental, 39 (2002) 211-220.
- [32] K.M. Parida, B. Gorai, N.N. Das, S.B. Rao, Journal of Colloid and Interface Science, 185 (1997) 355-362.
- [33] I. Nirdosh, W.B. Trembley, C.R. Johnson, Hydrometallurgy, 24 (1990) 237-248.
- [34] H. Ching-kuo Daniel, D. Langmuir, Geochimica et Cosmochimica Acta, 49 (1985) 1931-1941.

- [35] S.J. Morrison, R.R. Spangler, V.S. Tripathi, *Journal of Contaminant Hydrology*, 17 (1995) 333-346.
- [36] M.L. Pierce, C.B. Moore, *Water Research*, 16 (1982) 1247-1253.
- [37] H.Y. Zhu, Y.Q. Fu, R. Jiang, J.H. Jiang, L. Xiao, G.M. Zeng, S.L. Zhao, Y. Wang, *Chemical Engineering Journal*, 173 (2011) 494-502.
- [38] K. Barquist, S.C. Larsen, *Microporous and Mesoporous Materials*, 130 (2010) 197-202.
- [39] N. Yang, S. Zhu, D. Zhang, S. Xu, *Materials Letters*, 62 (2008) 645-647.
- [40] R.R. Sheha, E. Metwally, *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 354-361.
- [41] M. Mazet, L. Angbo, B. Serpaud, *Water Research*, 24 (1990) 1509-1518.
- [42] B.A. Manning, S. Goldberg, *Environmental Science & Technology*, 31 (1997) 2005-2011.

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part, les matériaux utilisés comme adsorbants et d'autres part, les outils employés ainsi que les diverses techniques utilisées pour caractériser ces matériaux.

Nous présentons en premier lieu les différentes techniques de caractérisation des matériaux : fluorescence aux rayons X, diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, microscopies électroniques à balayage (MEB), adsorption désorption de l'azote à sa température de liquéfaction et méthode BET.

Par la suite on présentera les polluants utilisés comme modèles et les protocoles opératoires utilisés.

IV.1. Méthodes de caractérisation

IV.1.1. Analyse chimique par fluorescence aux rayons X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide.

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique [1].

Les différents constituants de boues sont déterminés par fluorescence au RX de type PANalytical Axios max avec l'application Omnic 27, et des porte-échantillons de 10 mm de diamètre.

IV.1.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui est basée sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad \text{V.1}$$

d_{hkl} : Distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å,

θ : Angle de Bragg,

λ : Longueur d'onde du rayonnement Å.

Cette technique consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support et permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges [2].

La réalisation des analyses de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à poudre Philips X'PERT, en utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Les diagrammes de diffraction sont enregistrés selon le programme suivant :

- Angle de balayage : $3^\circ < 2\theta < 80^\circ$,
- Pas en 2θ : $0,033^\circ$,
- Temps de pose : 1,4 s.

IV.1.3. Spectroscopie infra-rouge

C'est l'une des méthodes complémentaires de la diffraction des rayons X pour l'étude structurale des boues. Les spectres IR ont été enregistrés en utilisant un spectromètre FTIR Tensor 27 de Bruker (Karlsruhe, Allemagne) équipé d'un détecteur DLaTGS. Les spectres ont été obtenus par balayage de 50 scans à une résolution de 4 cm^{-1} de 4000 à 550 cm^{-1} . Pour le contrôle des instruments et des mesures, le traitement des spectres et la manipulation des données, on a utilisé le programme OPUS (version 6.5) de Bruker. Les spectres enregistrés sont la moyenne de trois spectres de chaque échantillon avec un lissage de 18 points.

IV.1.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique utilise un faisceau électronique, au lieu du rayonnement lumineux comme les microscopes optiques, et permet d'obtenir des images d'un objet de quelques nanomètres pour un MET et de quelques dizaines de nanomètres pour un MEB. La microscopie électronique à balayage consiste en l'analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon par un canon à électrons. Ceux-ci sont soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 kV [2].

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un FEI Quanta 200. La tension accélératrice est de 15 keV et les échantillons sont maintenus sur un porte-échantillon en laiton grâce à du ruban adhésif double face en carbone.

La préparation des échantillons à observer se fait de la manière suivante : quelques milligrammes de solide sont déposés sur une pastille adhésive en carbone fixée sur le porte-échantillon en acier.

Un couplage MEB-microanalyse X (EDX) permet d'effectuer des analyses élémentaires, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Il permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$.

IV.1.5. Analyse texturale par adsorption-désorption de l'azote à 77K

Lorsqu'un solide divisé est soumis à une certaine pression de gaz ou vapeur dans une enceinte fermée et maintenue à température constante, on observe une diminution progressive de la pression du gaz tandis que le poids du solide augmente jusqu'à l'établissement d'un équilibre. On dit que le solide *adsorbe* le gaz. Cette adsorption résulte de l'attraction des molécules de gaz ou vapeur par des forces physiques ou chimiques émanant de la surface du solide. Un état d'équilibre d'adsorption est caractérisé par une quantité de matière ou masse adsorbée qui dépend de la pression du gaz P.

Une isotherme d'adsorption est l'ensemble des états d'équilibre, pour une température T donnée, pour toute les valeurs de P comprise entre 0 et P^0 (pression de vapeur saturante de l'adsorbable à la température T). Pour l'obtenir, on trace les variations de la quantité de la molécule sonde adsorbée par gramme d'adsorbat en fonction de la pression relative d'équilibre (P/P^0) [2].

L'analyse texturale des solides peut ainsi être faite à partir des isothermes d'adsorption physique qui sont classés en six types distincts, décrits initialement par Brunauer et al. [3] (Figure IV.1).

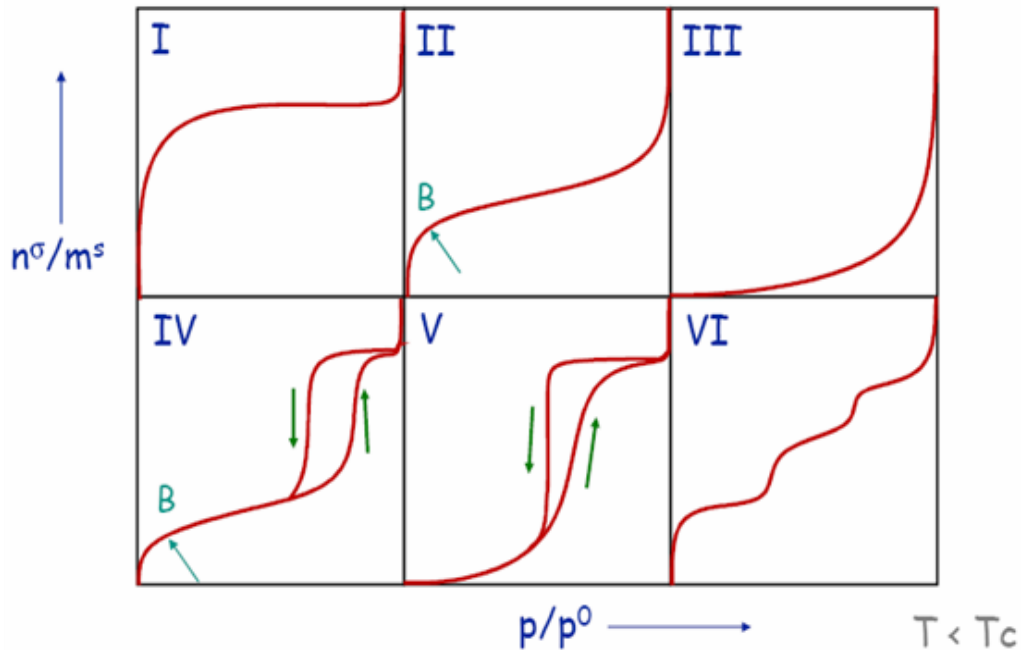


Figure IV.1 : Classification des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes solide-gaz.

Chaque type d'isotherme représente une catégorie de matériau, établie selon la dimension des pores, c'est-à-dire selon le type de porosité. Il est couramment admis que :

- Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou microporeux, c'est-à-dire avec des diamètres de pores inférieurs à 2,5 nm ;
- Les isothermes de type II et III sont caractéristiques de solides macroporeux, c'est-à-dire avec des diamètres de pores supérieurs à 50 nm ;
- Les isothermes de types IV et V sont représentatives des solides mésoporeux, c'est-à-dire avec des pores de diamètres compris entre 2,5 et 50 nm.

Les isothermes d'adsorption correspondant aux boues sont obtenues avec un appareil Micrométrics ASAP 2020. Les mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée. Pour ce faire, l'échantillon calciné est placé dans une cellule en pyrex et soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($< 10^{-4}$ torr), à une température de 200°C pour une durée de 10 heures. La cellule est connectée par la suite à l'appareil pour les mesures.

La surface spécifique S_{BET} représente le rapport entre la surface superficielle et la masse d'un solide :

$$S_{BET} = \frac{\text{surface développée par la poudre}}{\text{masse de la poudre}}$$

La méthode BET proposée par Brunauer-Emmett-Teller permet de relier la quantité du gaz adsorbé à la surface du solide.

IV.1.6. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau d'énergie supérieur. Un milieu homogène traversé par de la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer –Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \dots \dots \dots \text{IV. 2}$$

Avec:

A : Absorbance, I_0 : intensité du faisceau incident, I: intensité du faisceau émergent de la solution, ϵ : Coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm), l: longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm), C: concentration de la solution à analyser [4].

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé est de type HACH DR 2000. Une cellule en quartz de a été employée.

V.1.7. Spectrophotomètre d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique de spectroscopie atomique servant à déterminer la concentration des éléments métalliques (métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ainsi que les métalloïdes dans un échantillon. Ceux-ci sont atomisés à l'aide d'une flamme alimentée d'un mélange de gaz ou dans un four par électromagnétique. La sensibilité de ce dernier est plus importante que la flamme et permet de quantifier les éléments recherchés de l'ordre du ppb. La technique permet de mesurer la concentration de plus de 60 métaux différents en solution [5].

La teneur de la solution métallique (Cd(II)) est déterminée par le spectrophotomètre d'absorption atomique Type PayUnicam SP9 avec une flamme air-acétylène, équipé de lampes à cathode creuse de Cd (228,8 nm).

IV.2. Source et Préparation des matériaux adsorbants

Les matériaux utilisés dans cette étude sont deux boues. La première est à base de fer, elle provient du complexe de détergents de Sour-El-Ghozlane « SIDET ex ENAD » ; et la deuxième est une boue à base d'Aluminium qui provient du complexe de détergents de Ain Temouchent « Henkel ex ENAD ». Les deux stations utilisent le procédé physico-chimique de coagulation-floculation au chlorure ferrique (FeCl_3) et au chlorure d'Aluminium (AlCl_3) respectivement pour les deux complexes. Ces derniers réagissent avec la chaux en formant un floc d'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) et d'hydroxyde d'Aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) contribuant à l'élimination de la matière active anionique majoritairement utilisée pour la fabrication du détergent et qui est aussi la principale composante des eaux usées.

Ces déchets, rassemblés sous le nom de boues, et après récupération sont séchées à 105°C , puis traitées thermiquement à deux températures : 500°C et 1000°C . Cette opération est effectuée dans un four à moufle de type Nabertherm, dans des creusets en céramique. La montée linéaire en température se fait à $2^\circ\text{C}/\text{min}$, jusqu'à ce que la température désirée soit atteinte ; le chauffage est alors maintenu pendant deux heures. Les matériaux obtenus sont nommés : B100, B500 et B1000 pour la boue à base de fer et A100, A500 et A1000 pour la boue à base d'aluminium.

IV.3. Application à l'adsorption

IV.3.1. Adsorbats

Les adsorbats utilisés comme modèle dans notre étude sont :

- ✓ Deux colorants utilisés dans l'industrie textile algérienne particulièrement SOITEXHAM située à El Kerma-Oran : Orange benzoïque SRL-150 et jaune bencid ETL. Ces deux colorants sont de structure non connues, et absorbent à des longueurs d'ondes de : 420 et 490 nm respectivement.
- ✓ Un métal lourd toxique, le cadmium, qui est un polluant dangereux pour l'écosystème aquatique, et pose aussi un risque pour la santé humaine. Le Cd(II) se trouve et s'accumule dans les sols, à travers les engrais et dans les effluents industriels [6].

IV.3.2. Effet du pH

Le pH de la solution a un effet primordial sur le processus d'adsorption. Il peut affecter la charge superficielle du support et les structures moléculaires des adsorbats. Ce qui rend l'étude de l'effet de ce facteur sur la capacité de rétention indispensable.

Pour cette étude on a pris des volumes de 25 mL de solution de deux colorants à 50 mg/L, ces dernières sont ajustées à différents pH (3, 5, 7 et 9) avec les solutions d'acide nitrique (0,1N) et d'hydroxyde de sodium (0,1N) selon le cas. Des masses de 50 mg de différentes boues sont ajoutées aux solutions et sont agitées pendant un temps de 90 min. Les surnageant sont récupérés par centrifugation et sont analysées par spectrophotomètre UV-Visible.

Pour l'étude de l'effet du pH sur l'élimination du Cd(II), une masse de boue brute (B100) de 50 mg a été mise en contact avec un volume de 50 mL de la solution métallique à une concentration initiale de 50 mg/L. Le pH des suspensions est ajusté, selon le pH désiré (3, 5, 7, et 9), en utilisant des solutions de HNO₃ (0,1N) et de NaOH (0,1N). Le mélange obtenu a été agité pendant 90 min. la suspension est ensuite centrifugée afin de déterminer la concentration résiduelle en ion cadmium à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique type PayUnicam SP9.

IV.3.3. Effet de la masse de l'adsorbant

Le but de cette étude est de connaître l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'élimination des colorants. Dans des flacons contenant 25 mL de solution de colorants à 50 mg/L, et à un pH adéquat, nous avons introduit des masses croissantes de boues de 25 à 200 mg. Les solutions sont mises en agitation pendant 90 minutes. Les surnageant sont analysés, par la suite, pour déterminer la concentration résiduelle du colorant en fonction de la masse de l'adsorbant ajouté.

IV.3.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique exprimée en termes de quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est en fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [7]. La cinétique d'adsorption a été étudiée à pH adéquat, en prenant des volumes de 25 mL d'une solution de colorant à une concentration initiale de 50 mg/L, qu'on place dans des flacons et on additionne des masses de 50 mg de différentes boues étudiés (B100, B500, B1000, A100, A500 et A1000). Les flacons sont ensuite placés sur un agitateur mécanique avec une vitesse de 950 tr.min⁻¹ ; pendant des temps variant de 5 minutes à 210 minutes. Les échantillons sont ensuite centrifugés, et les surnageant sont analysés au spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'ondes adéquate. Pour le cadmium, on a étudié l'effet du pH et l'effet de la concentration initiale sur la cinétique de sorption sur le matériau B100. Pour effectuer cette étude, une masse de B100 de 50 mg a été mise en contact avec un volume de 50 mL de la solution métallique à des concentrations initiales de 25 et 50 mg.L⁻¹. Le mélange obtenu a été agité à une vitesse de 950 tr.min⁻¹ et à des intervalles de temps entre 5 et 120 min. La suspension est ensuite centrifugée afin de déterminer la concentration résiduelle en ion cadmium à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

IV.3.5. Modélisation de la cinétique

Afin d'étudier l'étape limitant de l'adsorption de différents polluants sur les boues, trois modèles cinétiques sont proposés : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire.

La conformité entre les résultats expérimentaux et les modèles cinétiques est exprimée par le facteur de corrélation empirique R^2 , une valeur proche de 1 indique que le modèle appliqué décrit convenablement la cinétique d'adsorption.

1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation du pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [8] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t , soit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \dots \dots \dots \text{IV. 3}$$

Où $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation V.3 peut être intégrée comme suit :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(K_1 \frac{t}{2,303} \right) \dots \dots \dots \text{IV. 4}$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g), K_1 : constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}), t : temps de contact (min).

2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [9] ont présenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation :

$$\frac{q_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots \text{IV. 5}$$

En intégrant l'équation IV.5 et en notant que $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 \times q_e^2} \right) + \frac{t}{q_e} \dots \dots \dots \text{IV. 6}$$

Où K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min).

La vitesse initiale d'adsorption « h » à $t \rightarrow 0$ est définie comme :

$$h = K_2 \times q_e^2 \dots \dots \dots \text{IV. 7}$$

h , q_e et K_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/q_t en fonction de t .

3. Modèle de diffusion intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est originaire de la deuxième loi de Fick. Weber et Morris affirment que si la diffusion intra-particulaire est l'étape limitant l'adsorption, alors la quantité fixée varie avec la racine carrée du temps, ceci veut dire que la diffusion intra-particulaire est l'étape limitant dans l'adsorption [10].

Ainsi, les vitesses d'adsorption en fonction de la racine carrée du temps sont souvent mesurées en déterminant la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la racine carrée du temps [11].

Ho et McKay ont démontré que la courbe q_t en fonction de la racine carrée du temps doit passer par l'origine, si la diffusion intra particulaire est la seule étape limitant l'adsorption [12]. Quand la courbe ne passe pas par l'origine, ceci peut indiquer le contrôle de la couche limite de la diffusion sur l'adsorption et peut indiquer aussi que la diffusion intra particulaire n'est pas l'étape limitant et que l'adsorption est contrôlée par d'autres phénomènes opérant simultanément.

On se basant sur les travaux de Weber et Morris [10], l'équation de la diffusion intra particulaire est définie par la relation suivante :

$$q_t = K_{id} \times t^{1/2} + l \dots \dots \dots \text{IV. 8}$$

Où K_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g.min}^{1/2}$)

L'ordonnée à l'origine « l » renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

IV.3.6. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Il est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [13], il fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, il permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche [14].

L'isotherme d'adsorption a été réalisée dans des flacons. Un volume de 25 mL des différentes solutions du colorant SRL-150 à différentes concentrations comprise entre 10 et 500 mg/L à pH adéquat, sont mis en agitation avec une masse adéquate de boue à température ambiante (25°C).

Un calcul relativement simple permet d'obtenir la quantité de produit fixé. La quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivant :

$$q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \dots \dots \dots \text{IV. 9}$$

Avec :

q_e : la quantité du colorant par unité de masse de solide en (mg.g^{-1}), C_i : la concentration initiale en (mg.L^{-1}), C_e : la concentration résiduelle du colorant à l'équilibre (mg.L^{-1}), V : le volume d'adsorbat en (mL), m : la masse de l'adsorbant en (mg).

IV.3.7. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption en solution aqueuse. Les hypothèses de base de ce modèle sont les suivantes : [15].

- La surface de l'adsorbant est uniforme, tous les emplacements d'adsorption sont égaux (énergétiquement homogène),
- Les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autre (il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées),
- Tous l'adsorption a lieu par le même mécanisme,
- A adoption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà absorbée,
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité,
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule,
- La réaction d'adsorption est réversible,
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

L'équation de Langmuir non linéaire peut s'écrire sous la forme :

$$q_e = q_m \left(\frac{K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \right) \dots \dots \dots \text{IV. 10}$$

La transformée linéaire de ce modèle donne deux équations : forme linéaire I (Langmuir I) et forme linéaire II (Langmuir II).

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{1+K_L \times q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \dots \dots \dots \text{IV. 11} \quad \text{Forme linéaire I.}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \dots \dots \dots \text{IV. 12} \quad \text{Forme linéaire II.}$$

q_e : quantité d'adsorbat nécessaire pour la formation d'une monocouche à la surface de l'adsorbant (mg.g^{-1}), q_m : représente la quantité maximale du polluant adsorbé à l'équilibre

par gramme de sorbant, K_L : constante empirique représente l'affinité adsorbat/adsorbant, C_e : représente la concentration résiduelle du polluant à l'équilibre (mg.L^{-1}).

L'utilisation de ce modèle est limitée car l'ajustement des données expérimentales par ces modèles peut être parfait sans que les complexes de surface ne soient identifiés. D'autre part, étant donné l'hétérogénéité des sites d'adsorption, il est rare qu'un modèle puisse rendre compte des phénomènes sur un large domaine de concentration en solution. Des isothermes composites doivent alors être utilisées [16].

2. *Modèle de Freundlich*

L'isotherme de Freundlich est le plus ancien des isothermes non linéaires, il est appliqué à de nombreux cas notamment dans l'adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité. Sa formule empirique est: [17]

$$q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots \text{IV. 14}$$

Avec :
 q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide (mg.g^{-1}), C_e : concentration résiduelle du soluté (mg.L^{-1}), K_f : la quantité d'adsorbat retenu, et reflète la capacité d'adsorption du solide pour le soluté ; n_f : une constante empirique représente l'affinité adsorbat/adsorbant.

Ces constantes sont déterminées expérimentalement en représentant l'équation de Freundlich en coordonnées logarithmiques :

$$\log q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e + \log K_f \dots \dots \dots \text{IV. 15}$$

La constante " n " donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, [18] alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée, ($0,5 < n < 1$). Cette constante est très souvent remplacée par $1/n$ (facteur d'hétérogénéité). Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire.

3. *Modèle de Redlich-Peterson*

Le modèle de Redlich-Peterson est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature.

Il combine les éléments des deux modèles précédents (Langmuir et Freundlich). Il est appliqué surtout quand le mécanisme d'adsorption est hybride (adsorption homogène et hétérogène en même temps) et qu'elle ne suit pas une isotherme de type monocouche idéale [19].

L'équation de Redlich-Peterson est souvent utilisée comme modèle compris entre celui de Langmuir et Freundlich. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{K_R \times C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \dots \dots \dots \text{IV. 16}$$

Où : K_R et a_R sont les constantes de l'isotherme de Redlich-Peterson, β est un exposant variant entre 0 et 1.

Le modèle de Redlich-Peterson comprend trois paramètres et peut être appliqué en système homogène ou hétérogène.

4. Modèle de sips

Le modèle de Sips pour de faibles concentrations est réduit au modèle de Freundlich ; et à de fortes concentrations, le modèle de Sips prédit la capacité d'adsorption en monocouche, qui est une spécificité de l'isotherme de Langmuir. Aussi, pour $\beta = 1$, l'équation de Sips est réduite au modèle de Langmuir. Le modèle de Sips est exprimé par l'équation suivante [20] :

$$q_e = \frac{q_m \times K_S \times C_e^{ms}}{1 + K_S \times C_e^{ms}} \dots \dots \dots \text{IV. 17}$$

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}), q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}), q_m : capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}), ms : paramètre de l'équation de Sips, K_s : constante d'équilibre d'adsorption (L.mg^{-1}) $^\beta$.

IV.3.8. Etude de l'effet de la température

L'effet de la température sur l'élimination de colorant orange benzoïque (SRL-150) et le jaune bemacid (ETL) a été établi à trois températures différentes 25, 35 et 45 °C. Des flacons contenant 50 mg de boues (B500 et A1000) et 25 mL de solution de colorants à des concentrations de 30-50-70-100-200-300-400 et 500 mg/L à pH=3 pour le colorant SRL-150 et pH naturel pour le colorant ETL sont placés dans un bain-marie successivement à 25, 35 et 45°C pendant 90 minutes d'agitation pour le colorant SRL-150 et 60 minutes pour le colorant ETL.

IV.4 Caractérisation de boues

IV.4.1. Boues à base de fer

1. Analyse chimique par fluorescence aux rayons X

D'après les résultats obtenus (tableau IV.1), exprimés en pourcentage massique ; il est intéressant de constater que les principaux éléments présents dans ces boues sont : l'oxygène, le carbone, le fer, le calcium et le silicium. La diminution du taux massique du carbone dans les boues traitées est due à la calcination, ce qui induit à l'augmentation du taux de l'oxygène et de fer. La présence d'un taux élevée de fer est due à l'utilisation du chlorure ferrique comme coagulant dans le procédé d'épuration. Par ailleurs une faible valeur de Si a été détectée et elle est due principalement à l'utilisation de la silice dans le procédé de la production du détergent.

Tableau IV.1 : Composition chimique de différentes boues

Composant	B100	B500	B1000
Oxygène	39,55	43,25	42,70
Carbone	29,5	9,4	3,23
Fer	21,65	23,59	23,82
Calcium	11,62	16,86	19,25
Silicone	3,27	4,37	4,52
Phosphore	2,35	3,15	3,78
Sulfure	1,63	2,27	1,88
Sodium	0,70	0,95	0,43
Magnésium	0,48	0,60	0,70
Aluminium	0,29	0,48	0,40
Chlorure	0,12	0,18	0,10

2. Diffraction des rayons X

La diffraction X nous permet de détecter les phases présentes dans la boue brute et les boues traitées thermiquement ; et de vérifier leur cristallinité. Pour ce faire nos diagrammes de diffraction seront comparés avec ceux présents dans la littérature en utilisant la base de donnée PDF2 du logiciel X'Pert Highscore.

La figure IV.2 présente les diagrammes de diffraction des RX des matériaux B100, B500 et B1000.

a. Boue brute (B100)

On peut constater que le diffractogramme de la boue brute (Figure IV.2) présente trois raies principales qui sont caractéristiques de la calcite (CaCO_3), avec des valeurs de $29,46^\circ$; $36,06^\circ$; et $48,50^\circ$ en 2 θ , correspondant aux plans (006), (110) et (116)

respectivement qui s'indexent dans le groupe d'espace orthorhombique [21]. Des raies caractéristiques du quartz (SiO_2) sont obtenus à $27,06^\circ$; $39,46^\circ$ et $43,22^\circ$ correspondant aux réflexions (011), (102) et (200) [22]. On observe aussi la présence des raies communes entre la calcite, le quartz et l'anhydrite (CaSO_4) où cette dernière présente des réflexions intenses à 23° ; 43° et $47,47^\circ$ [23]. Aussi, une autre phase est présente avec des réflexions communes à la calcite, le quartz et l'anhydrite ; il s'agit, et d'après Hazemane et al [24], de la nontronite ($\text{Na}_{0,33}(\text{Fe}^{+3})_2(\text{AlSi})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2/n\text{H}_2\text{O}$) qui présente des raies à $36,08^\circ$; $39,48^\circ$; $43,91^\circ$ et $47,47^\circ$ en deux thêta et qui s'indexent dans le groupe d'espace P21/n du système monoclinique [25].

Nous notons aussi que le diffractogramme présente un fond amorphe qui pourrait être caractéristique de la phase d'hydroxyde de fer amorphe [26]. Il est à noter que Suiyi Zhu et al, ont obtenu une phase amorphe avec des pics caractéristiques du quartz sur le diagramme de diffraction X d'une boue ferrique issu des traitements des eaux souterraines. Suite à un traitement solvothérmal de cette boue, les phases amorphes cristallisent en donnant un matériau magnétique Fe_3O_4 [27].

b. Boue calcinée à 500°C (B500)

Le diffractogramme des rayons X de la boue calcinée à 500°C (Figure IV.2) indique l'apparition de nouvelles raies de diffraction en deux thêtas pour la calcite à $23,10^\circ$, $29,47^\circ$ et $61,07^\circ$ correspondant aux plans (012), (104) et (119), et l'anhydrite à $2\theta = 25,36^\circ$. On note aussi l'apparition des nouvelles réflexions à $26,62^\circ$; $36,07^\circ$; $39,46^\circ$; $43,25^\circ$; $47,44^\circ$ et $61,07^\circ$ correspondant aux plans (120), (040), (200), (220), (041), (250).

Ces raies sont caractéristiques à l'oxyhydroxyde de fer nommé la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) qui s'indexent dans le groupe d'espace orthorhombique Pbnm [24, 28]. Cette phase est probablement obtenue suite à la cristallisation des phases amorphes des hydroxydes de fer de la boue brute (B100).

Une autre phase est détectée par la présence de nouvelles réflexions similaire à la goethite à $47,44^\circ$ et $61,07^\circ$ en deux thêtas, d'après Harcourt [29]. Cette phase est la pyrite (FeS_2) de groupe d'espace Pa3 du système cubique. Nous remarquons aussi l'apparition des raies communes entre la calcite, l'anhydrite, le quartz, la goethite et la pyrite ($23,10^\circ$; $26,62^\circ$; $36,12^\circ$; $39,46^\circ$; $47,44^\circ$, $48,50^\circ$ et $61,07^\circ$). Des résultats similaires ont été obtenus par Hongkyun et al [30], où ils ont utilisés une boue issue d'une station de drainage de mine où les diffractogrammes des RX montrent la présence du Fe_2O_3 , de la calcite et du quartz dans la boue.

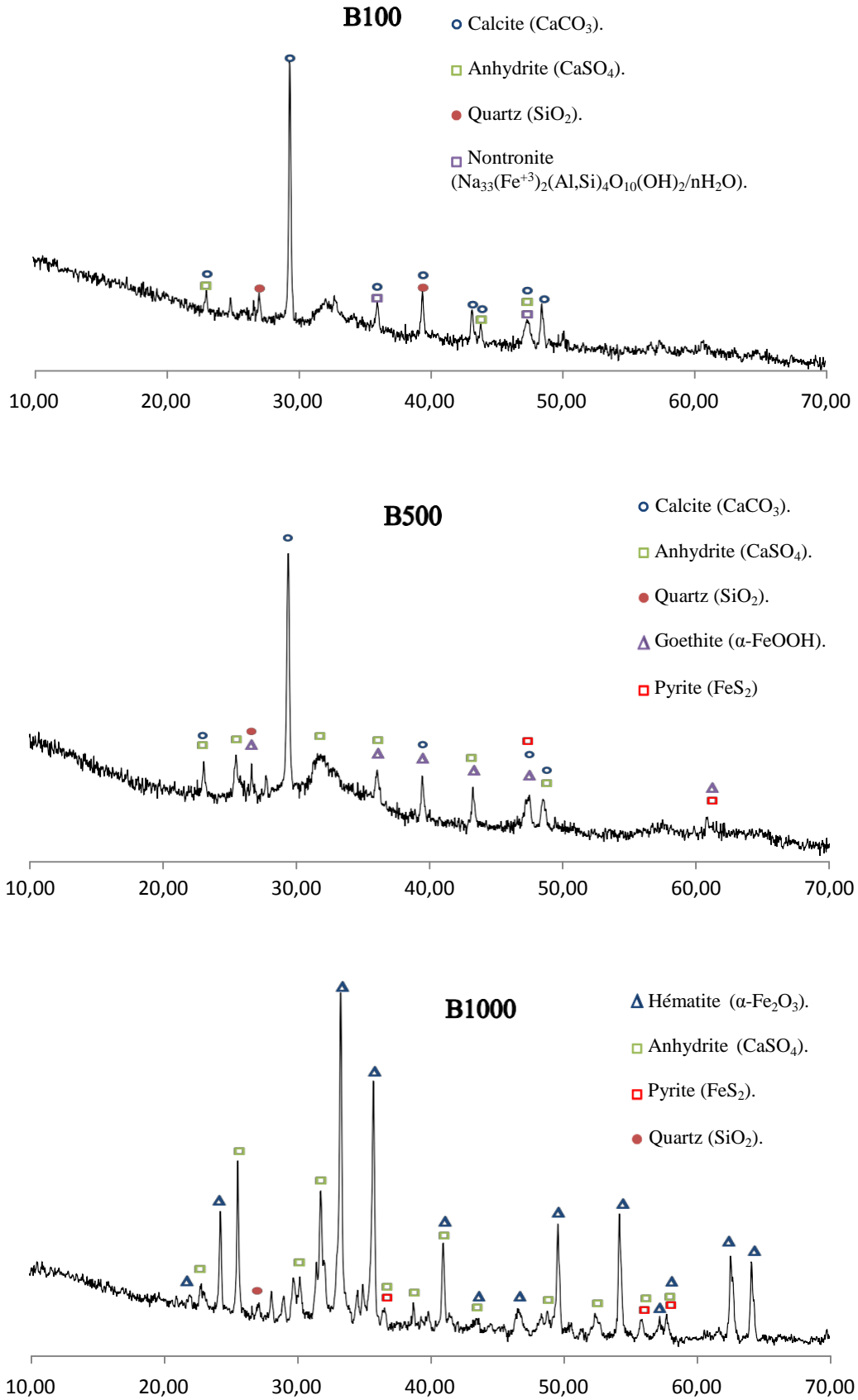


Figure IV.2 : DRX des matériaux B100, B500 et B1000

c. Boue calcinée à 1000°C (B1000)

Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu pour la boue calcinée à 1000°C (Figure IV.2) met en évidence un composé bien cristallisé du fait de la présence de raies fines et intenses. En effet, on constate la disparition ou l'atténuation des pics caractéristiques aux calcites et la goethite ainsi que l'apparition de nouvelles raies. Les réflexions les plus intenses sont situées au voisinage de 24,29° ; 33,32° ; 35,75° ; 62,61° et 64,12°, correspondant au plans (104), (110), (006), (214) et (300), ces raies s'indexent dans le groupe d'espace rhomboédrique R-3c caractéristique à l'hématite (α -Fe₂O₃) [31]. On note aussi l'apparition d'autres raies à 21,98° ; 40,46° ; 49,65° ; 54,28° et 57,75° qui sont caractéristiques de l'hématite. Cela peut indiquer la transformation de la goethite en hématite. On distingue sur la même figure l'apparition de nouvelles raies caractéristique de l'anhydrite (CaSO₄) et la pyrite (FeS₂) [23, 29]; et des raies communes à l'hématite, l'anhydrite et la pyrite. On remarque aussi, une réflexion située au voisinage de 27,06° qui caractérise le quartz, ce qui peut confirmer que cette phase est stable durant le traitement thermique.

3. Spectroscopie infra-rouge

Une technique complémentaire à la diffraction des rayons X pour confirmer la formation de la goethite α -FeOOH et l'hématite α -Fe₂O₃ est la spectroscopie infrarouge.

Les spectres IR de la boue brute et les boues calcinées à 500°C et 1000°C sont donnés respectivement dans la Figure IV.3.

On distingue sur la figure IV.3, des bandes larges situées aux alentours de 3420-3450 cm⁻¹ qui sont attribuées aux groupements hydroxyles (ν_{OH}) [32]. Le spectre de la boue brute (B100) présente deux bandes moins intenses et moins larges à 2929 et 2854, et sont attribuées aux élongations C-H ; d'après Hajjaji et al. (2001), ces vibrations correspondent à la présence de la matière organique dans le matériau [33]. On constate la disparition de ces deux bandes après calcination des boues indiquant la disparition de la matière organique due à la nature de l'activité du complexe. On distingue sur la même figure, des bandes à 1630 et 1640 cm⁻¹ pour B100 et B500 respectivement, qui sont attribuées à la vibration de déformation de l'eau adsorbée [34].

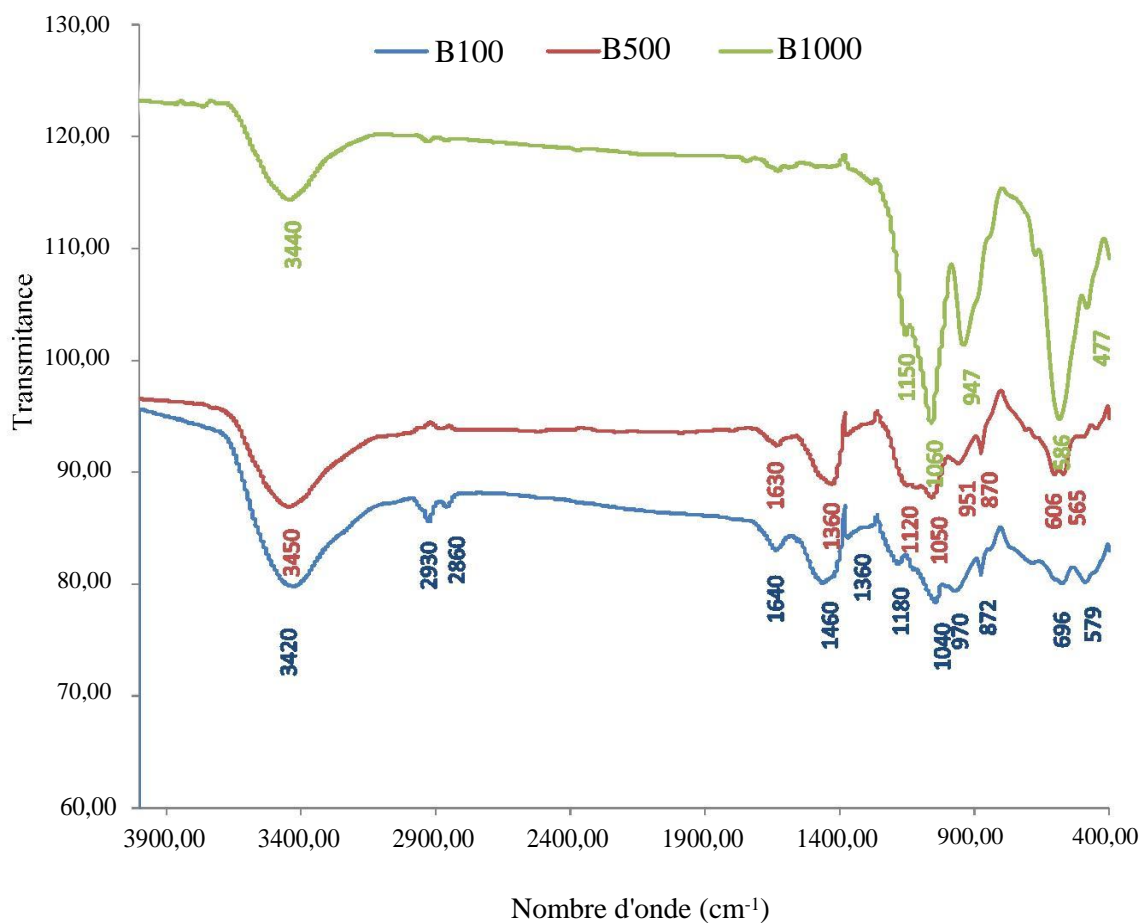


Figure IV.3 : Spectre IR de différentes boues : B100, B500 et B1000.

Des bandes situées entre 1350 et 1480 cm^{-1} correspondant à la vibration $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ mettent en évidence la présence de la calcite dans les boues (B100 et B500) [32]. Les bandes moins intenses situées entre 1040-1180 cm^{-1} pour les trois matériaux correspondent aux vibrations de valence de la liaison Si-O [35]. Tandis que les multiples bandes dans la gamme 500-900 cm^{-1} indiquent la présence de groupement Fe-O-Fe [36]. D'après Ma et al. (2007) [37], l'apparition de nouveaux pics d'absorption aux alentours de 560 à 660 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations « Metal-O », ce qui confirme l'existence de la bande Fe-O. Pour la boue calcinée à 1000°C, on constate l'apparition de nouvelles bandes à 474 et 477 cm^{-1} , qui sont caractéristiques de l'hématite [38].

En se basant sur les résultats obtenus par spectroscopie IR et diffraction des Rayons X, on peut confirmer que la boue étudié est une boue à base de fer, et le traitement thermique a conduit à la formation des oxyde de fer comme la goethite et l'hématite.

4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les figures IV.4 montrent les morphologies typiques observées sur ces trois matériaux. Sur les figures IV.4, nous observons les clichés de la morphologie des boues brute et calcinées, ces derniers nous renseignent sur la taille des entités de matériaux, sur leur forme et leur agrégation. Nous remarquons une différence de morphologie des différents matériaux. Les clichés montrent clairement que le traitement thermique influe sur la cristallinité des matériaux : plus la température augmente plus le matériau est plus cristallin.

5. Isotherme d'adsorption et Surface BET

Les isothermes d'adsorption d'azote par la boue brute (B100) et les boues traitées thermiquement à 500 et 1000°C (B500 et B1000) sont représentées sur les figures IV.5 et IV.6 respectivement.

Pour toutes les boues étudiées, ces isothermes ont l'allure d'isotherme de type III caractéristique d'une texture non poreuse. L'absence de courbure au début de l'adsorption est probablement due aux faibles interactions entre le matériau et la molécule sonde (N₂). On remarque aussi que la branche de désorption coïncide avec celle de l'adsorption.

Les valeurs de surface spécifique BET sont récapitulées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Surface BET de différentes boues étudiées

	B100	B500	B1000
S_{BET} (m²/g)	117,5 ± 0,5	75,5 ± 0,1	2,3 ± 0,2

On peut constater, d'après les résultats récapitulés dans le tableau 2, que la surface varie selon la boue considérée. Elle est de l'ordre de 117,5 m².g⁻¹ pour la boue brute (B100) et 75,5 m².g⁻¹ pour la boue calcinée à 500°C (B500). Pour la boue calcinée à 1000°C (B1000), on remarque une diminution de la surface spécifique jusqu'à atteindre 2,3 m².g⁻¹ qui coïncide avec l'apparition de la phase hématite ; indiquant néanmoins que le matériau est, soit très hétérogène en taille, soit agglomérée [39].

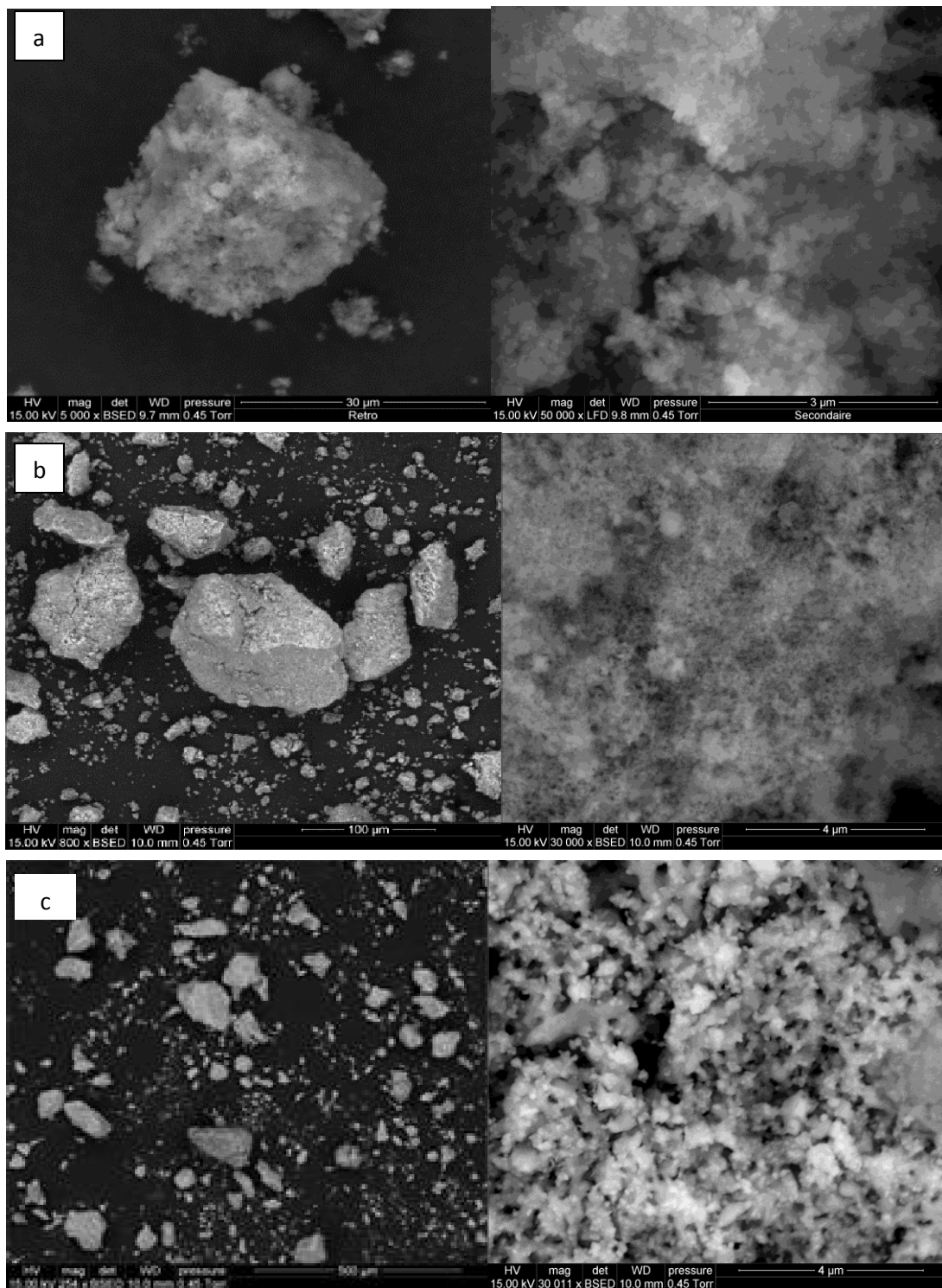


Figure IV.4 : L'image MEB de différentes boues a) B100, b) B500 et c) B1000

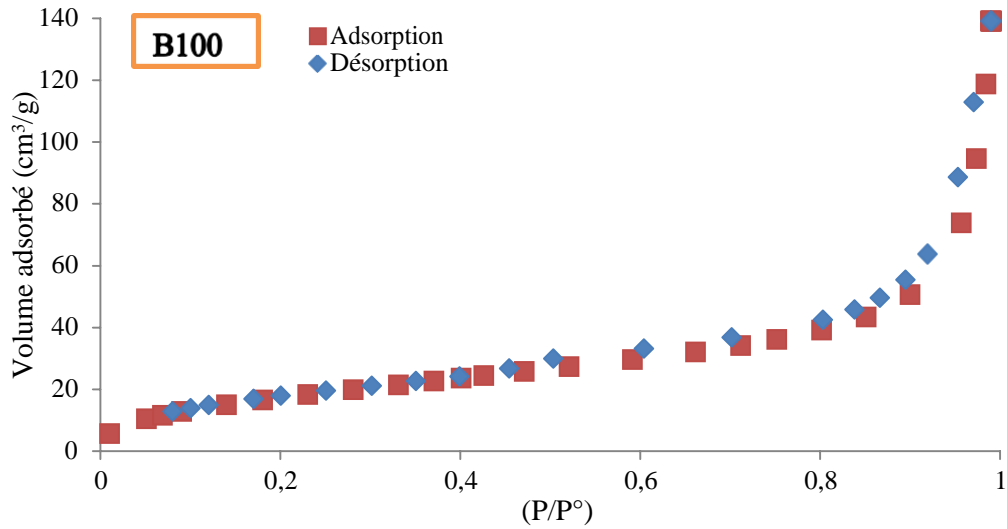


Figure IV.5 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par la boue B100.

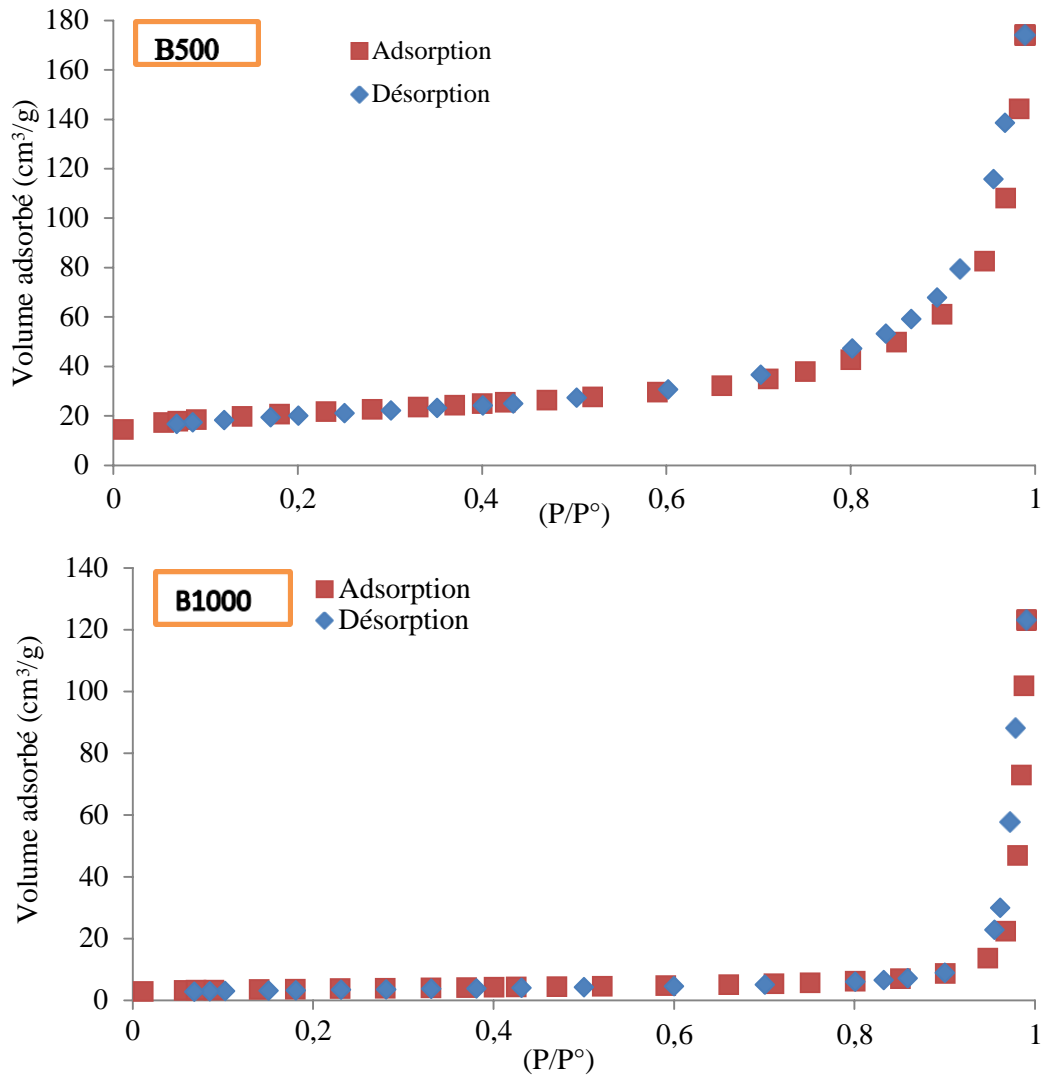


Figure IV.6 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par les boues B500 et B1000.

IV.4.2. Boue à base d'Aluminium

1. Analyse chimique par fluorescence aux rayons X

La composition chimique est déterminée par fluorescence aux rayons X. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Composition chimique de différentes boues

Composant	A100	A500	A1000
Oxygène	41,93	51,46	49,24
Carbone	14,82	6,63	3,81
Aluminium	5,30	4,63	3,34
Calcium	19,20	28,76	31,42
Silicium	3,12	2,15	2,13
Phosphore	4,14	0,65	2,56
Sulfure	2,09	2,32	1,41
Sodium	1,99	1,73	0,58
Magnésium	6,58	1,21	4,95
Chlorure	0,66	0,46	0,55

Selon la composition chimique de boues (tableau IV.3); il est intéressant de constater que les principaux éléments présents sont : l'oxygène, le carbone, l'aluminium, le calcium, le silicium, le magnésium, le sodium, le phosphore et les chlorures. La diminution du taux massique du carbone dans les boues traitées est due à la calcination, ce qui induit à l'augmentation du taux de l'oxygène. La teneur en aluminium reste du même ordre de grandeur au fur et à mesure que la température de traitement augmente. La présence d'un taux élevée du calcium peut être due à l'utilisation de la chaux comme coagulant dans le procédé d'épuration, sa teneur dans les boues augmente avec l'augmentation de la température. Par ailleurs la valeur de Si détectée est due principalement à l'utilisation de la silice dans le procédé de production du détergent.

2. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X de la boue brute et les boues calcinées sont représentés sur la Figure IV.7.

a. Boue brute (A100)

Sur la figure IV.7. (A100), On distingue la présence des raies caractéristiques de la calcite (CaCO_3), avec des valeurs de $23,20^\circ$; $36,11^\circ$; $39,54^\circ$ et $48,60^\circ$ en 2 θ , la raie la plus intense située au voisinage de $29,54^\circ$.

Ces réflexions s'indexent dans le groupe d'espace orthorhombique [21]. Trois raies à faible intensité caractéristiques du quartz (SiO_2) sont présentes à $27,02^\circ$; $45,97^\circ$ et $50,30^\circ$ en deux thêtas, et qui s'indexent dans le groupe d'espace hexagonal [22]. L'anhydrite (CaSO_4) est présente dans notre boue caractérisée par des raies moins intenses situées à $23,20^\circ$; $31,56^\circ$; $47,22^\circ$; et $65,71^\circ$ en deux thêta [23]. On remarque aussi l'apparition de différentes phases tel que : la sillimanite ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$) qui présente des réflexions moins intenses situées à $26,34^\circ$; $33,24^\circ$; $39,54^\circ$; $45,95^\circ$; $60,76^\circ$ et $64,77^\circ$ en deux thêta, et qui s'indexent dans le système orthorhombique Pbnm [40]. La phase woodhouseite ($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) est présente avec des raies à $39,54^\circ$; $60,76^\circ$ et $64,77^\circ$ en 2θ , qui s'indexent dans le groupe d'espace rhomboèdre (R-3m) [41]. Le magnésium silicate hydraté ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et la bayérite ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$) sont présents aussi, avec des pics similaires à la calcite [40, 42]. Les phases obtenus corroborent que l'aluminium est présent dans la boue brute, ainsi que le magnésium, le soufre et le phosphore.

a. Boue calcinée à 500°C (A500)

On distingue sur la figure IV.7. (A500) que l'allure de spectre est similaire au spectre obtenu pour la boue brute (A100), la raie située aux alentours de $31,48^\circ$, caractéristique de la calcite, est plus intense par rapport à la boue brute (A100). Le traitement thermique de la boue brute à 500°C , conduit à la formation d'un nouveau pic situé à $25,55^\circ$ en deux thêtas, qui est caractéristique de la woodhouseite [41].

b. Boue calcinée à 1000°C (B1000)

Le diagramme de diffraction des rayons X obtenu pour la boue calcinée à 1000°C (Figure IV.7. (A1000)) met en évidence un composé bien cristallisé, les réflexions les plus intenses situées au voisinage de $32,20^\circ$; $37,34^\circ$; $53,84^\circ$; $64,14^\circ$; $67,36^\circ$ et $79,64^\circ$ sont caractéristiques à la lime (CaO), ces raies correspondant au plans (111), (200), (220), (311), (222) et (400), et qui s'indexent dans le system cubique (Fm^{-3}m) [43]. On constate également, sur la même figure, l'apparition de nouvelles différentes phases d'hydroxyde d'aluminium tels que : la gibbsite qui s'indexe dans le système monoclinique de groupe d'espace $\text{p}21/\text{n}$ [44], la bauxite présente trois raies situées à $28,64^\circ$; $36,59^\circ$ et $71,97^\circ$ en deux thêtas [45] et le diaspore qui s'indexe dans le groupe d'espace orthorhombique pbmn [40].

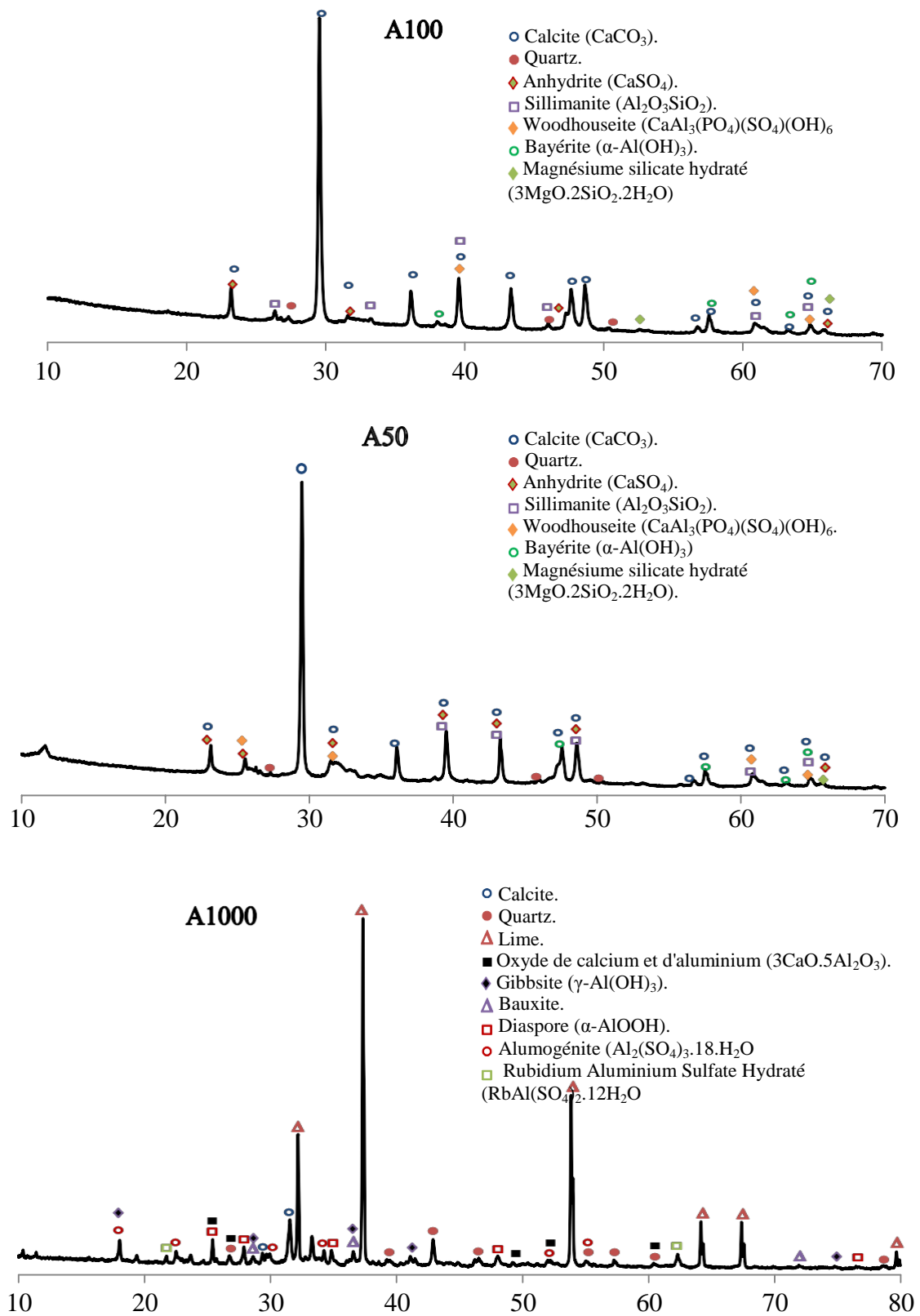


Figure IV.7 : Spectres de diffraction X de boues (A100, A500 et A1000).

On note aussi l'apparition de nouvelles raies qui sont caractéristiques de l'oxyde de calcium et d'aluminium ($3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$) [46]. On distingue sur la même figure, des réflexions situées au voisinage de $39,25^\circ$; $42,90^\circ$; $46,20^\circ$; $55,06^\circ$; $57,25^\circ$; $60,40^\circ$ et $78,55^\circ$ en deux thêta et qui caractérise la phase de quartz, on peut dire que le quartz est bien cristallisé dans la boue A1000 par rapport aux autres boues [22].

Des travaux similaires ont été menés par Segui et al (2012) [47]. Sur ces travaux, des diffractogrammes de RX des cendres de boue d'une usine de papier suggèrent la présence de différentes phases tels que : la lime (CaO), la mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), le calcium silicate (Ca_2SiO_4), la calcite (CaCO_3), la gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) et la merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$).

3. Spectroscopie IR

Les spectres FTIR de la boue brute et calcinée à 500°C et 1000°C , sont présentés sur la figure IV.8.

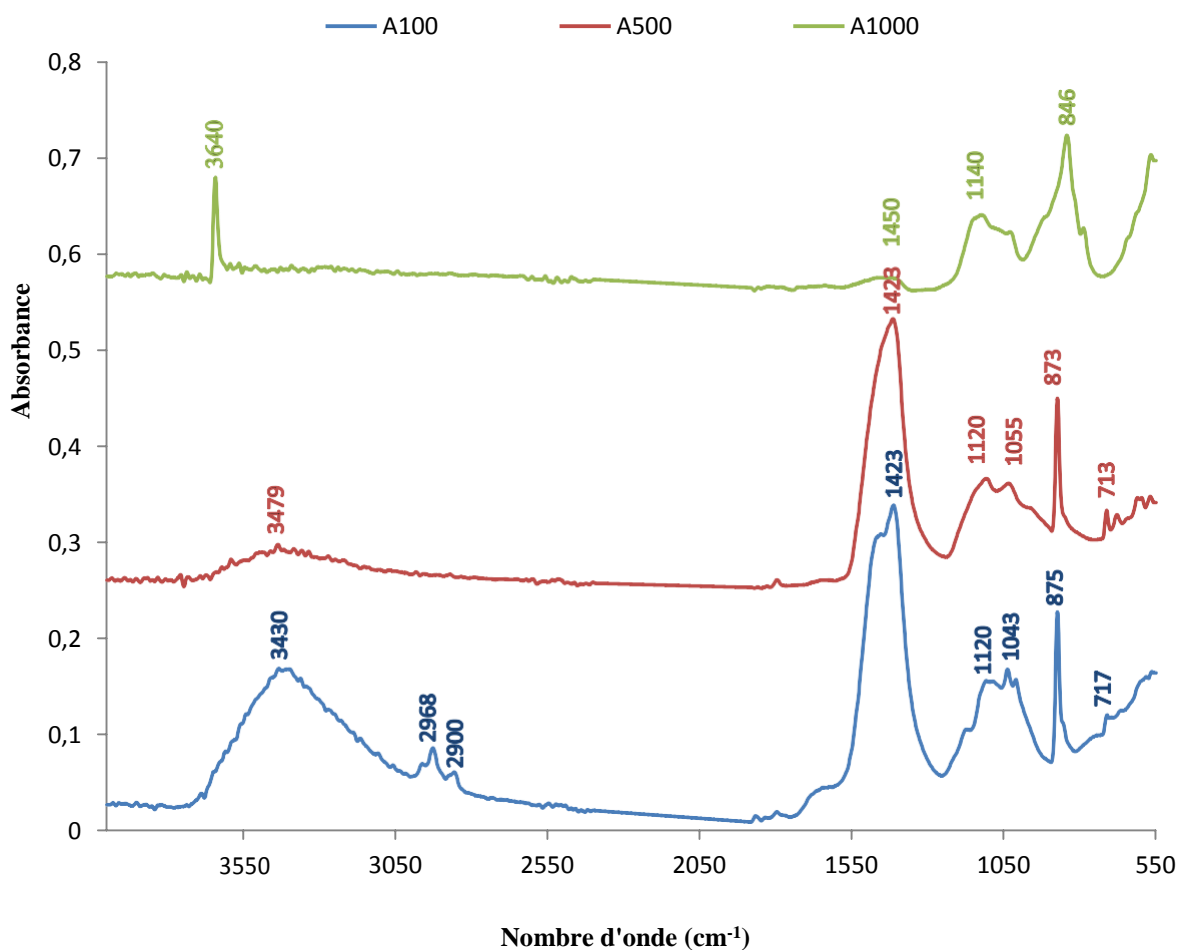


Figure IV.8: Spectre IR de différentes boues : A100, A500 et A1000.

La figure IV.8, met en évidence une bande d'absorption large et intense (A100), située aux alentours de 3430 cm^{-1} caractéristique du groupement O-H. Une bande proche à 3479 cm^{-1} est obtenue pour la boue calcinée à 500°C (A500), et elle est moins large et moins intense, cette bande est probablement dû à la vibration O-H, aussi, la diminution de l'intensité de la bande peut être dû au traitement thermique [32]. Sur la même figure on observe un pic fin et intense situé à 3640 cm^{-1} correspondant à un seul type de groupement OH^- isolé. [48].

On distingue aussi pour la boue brute (A100) l'apparition de deux pics moins intenses aux alentours de 2968 et 2900 cm^{-1} , qui sont attribuées au groupement C-H, ce qui veut dire que la boue brute contient de la matière organique [49].

Les bandes d'adsorption situées aux alentours de 1423 et 870 cm^{-1} sont attribuées à la vibration CO_3 , ceci s'explique par la présence de la calcite (CaCO_3) et la chaux (CaO) dans les boues [50]. Les pics obtenus à 1423 cm^{-1} sont intense pour la boue brute et calcinée à 500°C , et moins intense pour la boue calcinée à 1000°C , cela signifie que la boue calcinée à 1000°C (A1000) est moins riche en calcite. La DRX a également établie que le traitement thermique a réduit la quantité de calcite dans la boue.

Pour les trois matériaux on distingue l'apparition de bandes large entre 1140 - 1043 cm^{-1} qui correspondent aux vibrations d'élongation Si-O-Si. [35] ; et Les petits pics observés à 717 et 713 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation Si-O-Al. Cette bande disparaît pour la boue calcinée à 1000°C .

4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La figure IV.9, montre les morphologies typiques observées sur la boue brute et calcinée à 500 et 1000°C . La composition chimique des différentes boues exprimées en pourcentage massique déterminées par l'EDX est présentée sur le tableau IV.4.

La figure IV.9, montre clairement que le traitement thermique influe sur la texture et la morphologie de la boue. Pour la boue brute (A100), l'image MEB montre une masse de forme irrégulière, le cliché de la boue calcinée à 500°C (A500) révèle une structure de forme différente, les particules sont très agglomérées entre elles. La texture de la boue calcinée à 1000°C montre des particules sous forme de grains agglomérés à différentes tailles et dimensions.

Le Tableau IV.4, corrobore avec les résultats obtenus par fluorescence aux RX, où les pourcentages massiques de différents composants des boues ont tendance à être les mêmes.

Table IV.4: la composition chimique de boues exprimées en pourcentage massique.

	A 100	A500	A1000
Carbone	14±3	10,5±3,5	3,8±0,2
Oxygène	45±4	54±4	48±1
Sodium	1,3±0.6	1,2±0,6	0,577±0,075
Magnésium	4±2	1,8±0,9	4±2
Aluminium	4±2	3±2	2,8±0,8
Calcium	25±7	25,6±3,3	34±4
Silicone	2±1	1,2±0,9	2,1±0,6
Phosphore	2,2±1.9	0,6±0,4	1,8±1,4
Sulfure	1,5±0.8	2±1	3±1
Chlorure	0,5±0.2	0,4±0,2	0,4±0,1

5. Surface BET

Les valeurs de surface spécifique de BET de la boue d'aluminium brute et calcinée à 500 et 10000°C sont récapitulées dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Surface BET de différentes boues étudiées.

S_{BET} (m²/g)	A100	A500	A1000
	21,0 ± 0,6	17,1 ± 0,1	2,4 ± 0,1

On peut constater, d'après les résultats récapitulés dans le tableau IV.5, que la surface varie selon la boue considérée. Elle est de l'ordre de 21 à 17,1 m².g⁻¹, pour la boue brute (A100) et calcinée à 500°C (A500) ; on peut dire que la surface de la boue à base d'Aluminium est plus petite par rapport à la boue à base de fer ; et le traitement thermique à 500°C n'a pas modifié la surface BET. Pour la boue calcinée à 1000°C (A1000), on remarque une diminution de la surface spécifique jusqu'à atteindre 2,4 m².g⁻¹; indiquant néanmoins que le matériau est, soit très hétérogène en taille, soit agglomérée [39]. Le même résultat est obtenu pour la boue à base de fer. On considère que le traitement thermique à 1000°C influe sur la surface de matériaux.

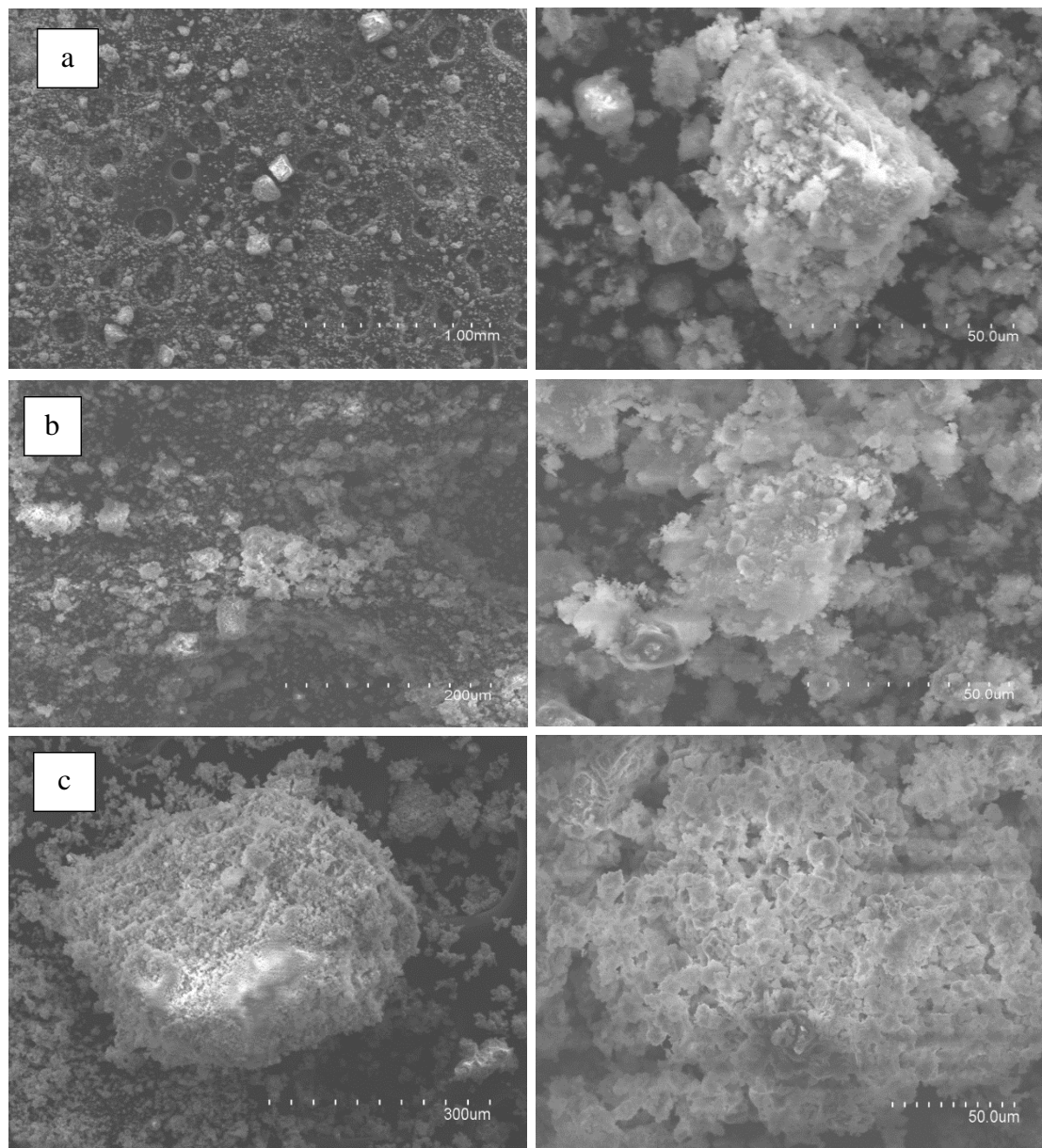


Figure IV.9 : L'image MEB des différentes boues : a) A100, b) A500 et c) A1000.

Références Bibliographiques

- [1] T-M. Valérie, Editions des archives contemporaines, 2014, Collection Sciences Archéologiques
- [2] H. Ettayeb-Hentit, Thèse de doctorat. Université de Mostaganem (2008).
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller., *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, (1938), 309.
- [4] G. W. Ewing, *Instrumental Méthode of chemical analysis*, NY : MacGraw-Hill.1975 .
- [5] C Waterlot, F Douay, *Canadian Journal of Civil Engineering*, 2010 - NRC Research Press
- [6] A. Sarı, M. Tuzen., *Journal of Hazardous Materials* 164, (2009), 1004–1011.
- [7] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan. *Water Res.* 29, (2003), 147-156.
- [8] S. Lagergren. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24, (1898), 1-389.
- [9] Y.S.Ho. G, Mckay. *process Biochem*, 34, (1998), 451-465.
- [10] W.J. Weber, J.C. Morris. *J. sanitary Eng. Div* 89, (1963), 31-60.
- [11] R.S. Juang., F.C. Wu and R.L.J. Tseng, *Colloid Interface Sci.*, 227, (2000), 437-444.
- [12] Y.S.Ho and G, Mckay. *J. Chem. Eng.* 70, (1998), 115-124.
- [13] P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Yong, J. Liu, *Water Research*, 44, (2010),1489-1497 ».
- [14] M.Q. Jiang, Q.P. Wang, X-Y. Jin and Z.L. Chen, *Hazardous Materials*, 170, (2009), 332-339.
- [15] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 40, (1918), 1361–1403.
- [16] I. Langmuir, *J. American Chemical Society*, 38 (1916) 2221–2295.
- [17] H.M.F. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, uk “, (1926).
- [18] H.M.F. Freundlich, *Journal of Physical Chemistry*, 57, (1906), 385-470.
- [19] O. Redlich and D.L. Peterson, *J. phys. Chem.* 63, (1959), 1024-1033.
- [20] R.Sips, *J. Chem. Phys.* 16, (1948), 490-495.
- [21] R.L. Sass, R. Vidale and J. Donohue, *Acta Crystallogr*, 10 , (1957), 567
- [22] O.K. Ogata, Y. Takeuchi, Y. Kudoh and Z. Kristallogr, 179, , (1987), 403
- [23] H. Hendricks, *Ind. Eng. Chem.*, 28, (1936), 440.

- [24] J.L. Hazemann, J.F. Berar and A. Manceau, *Materials Science Forum*, 79, (1991), 821.
- [25] A. Gruner, *Am. Mineral.*, 20, 478, (1935).
- [26] V. Lenoble, Thèse de doctorat. Université de Limoges, (2003) 45.
- [27] S. Zhu, S. Fang, M. Huo, Y. Yu, Y. Chen, X. Yang, Z. Geng, Y. Wang, D. Bian and H. Huo, *Journal of Hazardous Materials* 292, (2015), 173–179.
- [28] Chemical Industries Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.
- [29] G. Harcourt, *Am. Mineral*, 27 (1942) 63.
- [30] H. Lee, D. Kim, J. Kim, M.K. Ji, Y.S. Han, Y.T. Park, H.S. Yun and J. Choi, *Journal of Hazardous Materials* 292, (2015), 146–154.
- [31] V.G. Tsirel'son, M.Y. Antipin, R.P. Strel'tsov, R.P. Ozerov, and Y.T. Struchkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 298, 1137, (1988)
- [32] X. Cheng, X. Huang, X. Wang and D. Sun, *Journal of Hazardous Materials* 177, (2010), 516–523
- [33] M. Hajjaji, S. Kacim, A. Alami, A. El-Bouadili and M. El-Mountassir, *Appl. Clay Sci.* 20, (2001), 1–12.
- [34] E. Gutiérrez-Segura, M. Solache-Ríos, A. Colín-Cruz and C. Fall, *Journal of Environmental Management* 97, (2012), 6-13.
- [35] O. Duggan and S.J. Allen, *Wat. Sci. Tech.* 35, (1997), 21-27.
- [36] K. Nakamoto, John Wiley & Sons Publications, New York, 1978.
- [37] W. Ma, F.Q. Ya, M. Han and R. Wang, *Journal of Hazardous Materials*, 143, (2007), 296–302.
- [38] T. Belin, N. Guigue-Millot, T. Caillot, D. Aymes, and J. C. Niepce, *Journal of Solid State Chemistry* 163, (2002), 459-465
- [39] T.J. DAOU, Docteur de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I., (2007).
- [40] Hanawalt and al., *Anal. Chem.*, 10, 475, (1938).
- [41] T. Kato, *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 1977, 54, (1977).
- [42] Ownmiller, *Am. J. Sci.*, 15, 226, (1928).
- [43] I. Oftedal, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 127, 154, (1927).
- [44] Weiser, Milligan, *J. Phys. Chem.*, 36, 3010, (1932).
- [45] Chemical Abstracts, Private Communication, 27, 1255.
- [46] Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA., Private Communication.

- [47] P. Segui, J.E. Aubert, B. Husson and M. Measson, *Applied Clay Science* 57, (2012), 79–85.
- [48] F. Loïc, Thèse de doctorat. L'université Bordeaux I, (2002).
- [49] I. Sönmez and Y. Cebeci, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 234, (2004), 27–33.
- [50] A. Mendez, J. Paz-Ferreiro, F. Araujo and B. Gasco, *Soil, J. Anal. Appl. Pyrolysis* 107, (2014), 46–52.

Dans cette partie de notre travail, nous avons appliqué les matériaux obtenus à partir des boues de stations d'épuration des eaux usées de deux complexes de détergents, dans l'élimination, en solution aqueuses, de deux colorants industriels : l'Orange benzoïque SRL-150 et le jaune bemacid ETL.

V.1. Elimination de l'Orange benzoïque (SRL-150)

V.1.1. Effet du pH

Pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption des différents matériaux, il est nécessaire de déterminer le pH qui favorise mieux l'adsorption du colorant SRL-150.

Les figures V.1 et V.2 montrent l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre, pour chaque groupe de matériaux (B100, B500 et B1000) et (A100, A500 et A1000), en fonction du pH de la solution.

D'après la figure V.1, on constate que l'élimination du colorant est mieux adaptée dans un milieu acide (pH =3) avec une capacité de fixation de 12,75 mg/g pour B500. Quand le pH augmente de 3 à 9 nous remarquons une diminution de la quantité adsorbée, jusqu'à atteindre une valeur de 8 mg/g. On constate aussi, que dans le cas de B100 et B1000, l'élimination est favorable quand le pH= 3, avec une diminution de la quantité adsorbée par rapport à B500. La quantité maximale enregistrée est de 8,81 mg/g pour B100. Ce comportement s'explique par le fait qu'il y a une attraction entre la surface des hydroxyles, et le colorant SRL-150, ce qui confirme aussi que le colorant industriel qu'on a utilisé est un colorant acide (anionique). Ce qui explique la diminution de la sorption du colorant en augmentant le pH. L'effet de pH sur l'adsorption de colorant SRL-150 observée dans cette étude peut être expliqué par la protonation des surfaces des adsorbants et des interactions électrostatiques entre les matériaux et le colorant [1]. Lorsque le milieu est acide (pH < PZC), les groupements fonctionnels de surface des hydroxydes seront protonés par un excès de protons H⁺ (équation. V.1), donc la surface acquiert une charge positive.



Lorsque le milieu est basique (pH > PZC), les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH⁻ de la solution, donc la surface a une charge négative, selon le mécanisme suivant :



Herrera et al (2001) ont trouvé que l'élimination du colorant acide ORII par l'hématite est favorable à pH= 3, et le pourcentage d'adsorption diminue au-delà de pH= 7 [2].

La figure V.2, montre que pour A100, il y a un effet de pH. La meilleure fixation est obtenue à pH acide (pH= 3) avec un taux de 50% d'élimination. Quand le pH augmente, on constate une diminution dans le taux de fixation du colorant SRL-150, pour un pH égale à 5 et 7. A pH 9, on note une augmentation légère dans le taux d'élimination qui atteint les 43%. Pour la boue traitée à 500°C et à 1000°C (A500 et A1000), il n'y a pas un effet du pH, l'élimination du colorant SRL-150 est totale pour l'A1000, est cela sur toute la gamme du pH. Pour A500 on note une petite diminution de la quantité adsorbée de 22mg/g à pH =3 et 21mg/g pour les autres valeurs du pH, en effet l'adsorption n'est pas influencée par le pH. Ce comportement peut être expliqué par le point isoélectrique pH_{ZPC} de la boue à base d'aluminium, qui possède une valeur de pH au point de charge nulle élevée, donc sa surface est chargée positivement sur une large gamme de pH [3].

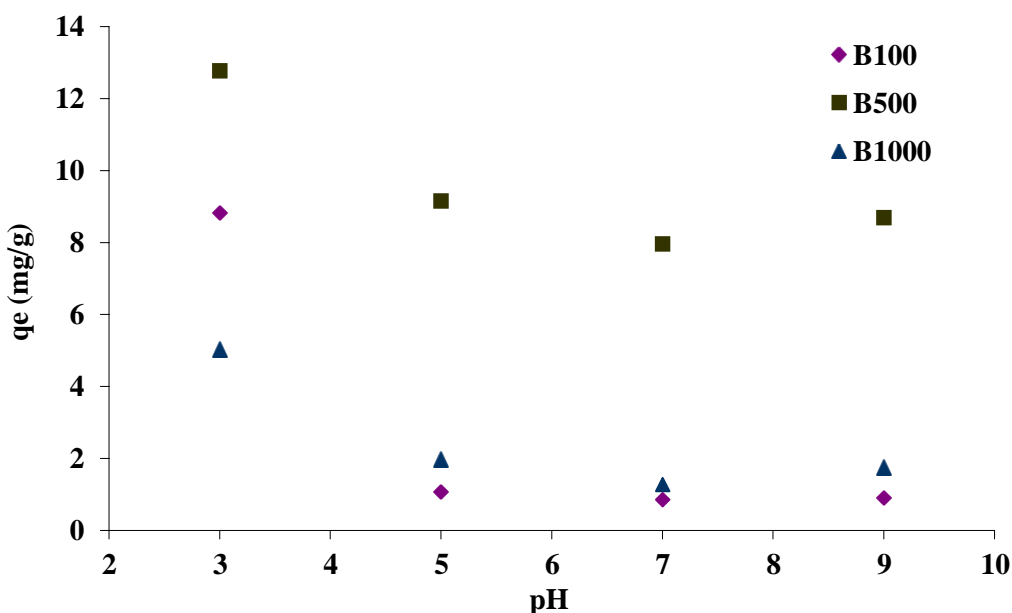


Figure V.1 : Influence du pH sur l'adsorption du colorant SRL-150 par B100, B500 et B1000.

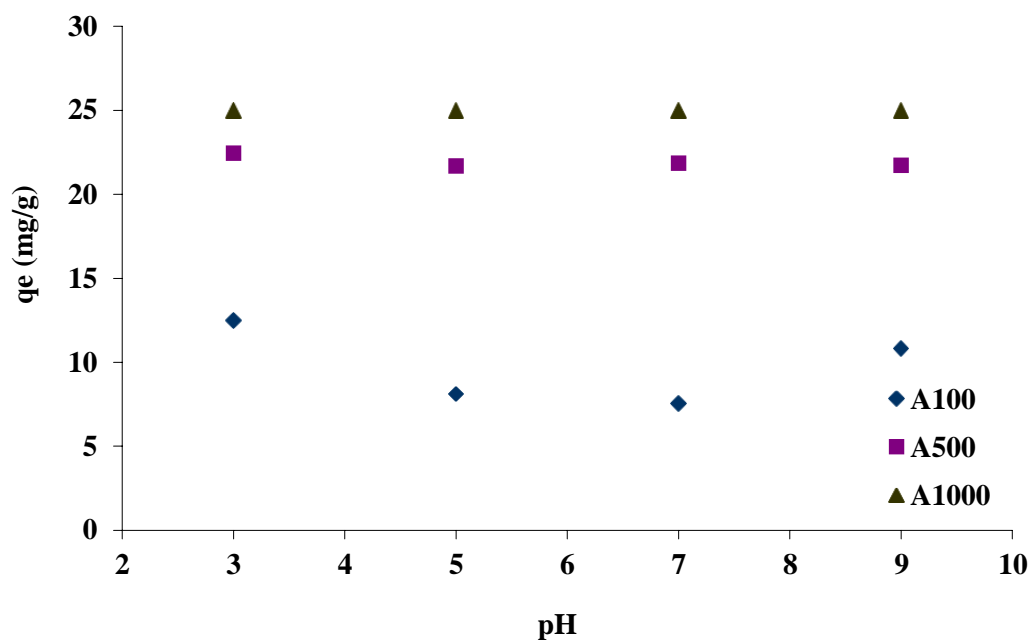


Figure V.2 : Influence du pH sur l'adsorption du colorant SRL-150 par A100, A500 et A1000.

V.1.2. Effet de la masse de l'adsorbant

On représente sur les figures V.3 et V.4 respectivement, le pourcentage d'élimination de colorant SRL-150 en fonction de la masse des différents matériaux.

La figure V.3, montre clairement qu'il y a un effet de masse de différentes boues sur l'adsorption du colorant SRL-150, les quantités retenues maximales sont différentes selon la nature de la boue. Le pourcentage d'élimination du colorant sur la boue à base d'aluminium est illustré sur la figure V.4, nous constatons que l'élimination est totale à partir de $m = 50$ mg, et elle est stable au-delà de cette valeur, et ceci pour A1000, elle est de l'ordre de 90% pour A500. Pour la boue brute l'élimination est meilleure à partir de $m = 175$ mg. L'augmentation de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant est due principalement à l'augmentation de la surface de l'adsorbant qui fournit plus de sites de liaisons pour l'adsorption [4]. Des résultats similaires sont obtenus par Sevil et al (2007) pour l'élimination de Zn(II) et Cu(II) par une argile naturelle [5], et Aarfane et al (2014) dans l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène sur des cendres volantes et des mâchefers [6].

Pour la suite du travail, nous avons choisi un pH= 3 pour la boue ferrique (B), et pH naturel pour la boue d'aluminium (A). Pour travailler dans les mêmes conditions, on a fixé une masse de 50mg (R=2) pour les deux boues.

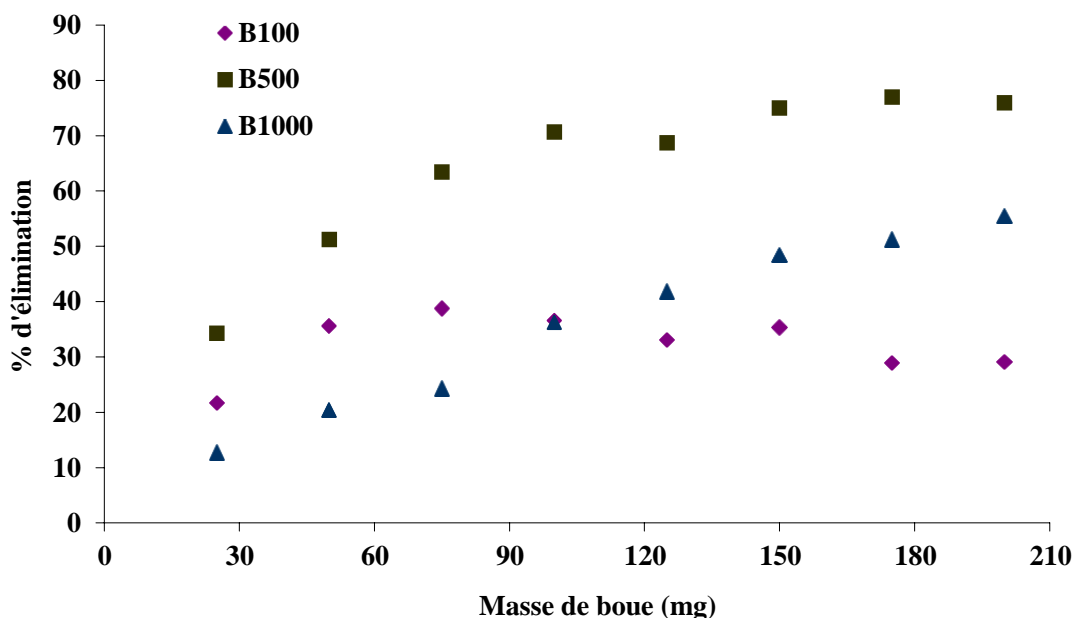


Figure V.3 : Effet de la masse de B100, B500 et B1000 sur l'élimination du colorant SRL-150.

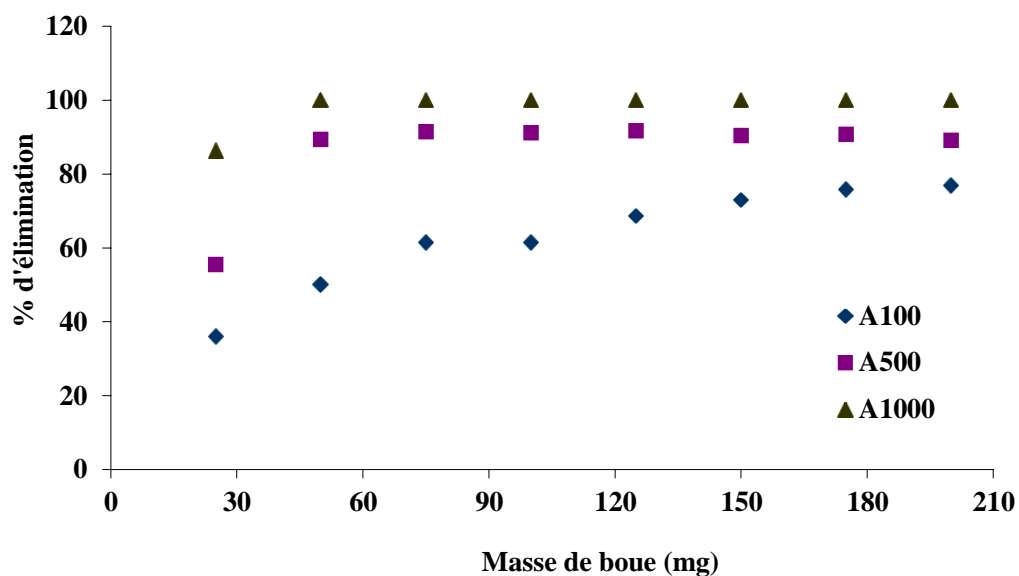


Figure V.4 : Effet de la masse de A100, A500 et A1000 sur l'élimination du colorant SRL-150.

V.1.3. Cinétique de sorption

L'évolution de la quantité adsorbée de colorant SRL-150 sur les différentes boues en fonction du temps d'agitation, et à la température ambiante est représentée sur les figures V.5 et V.6 respectivement pour les matériaux B100-500 et 1000, et A100-500 et 1000.

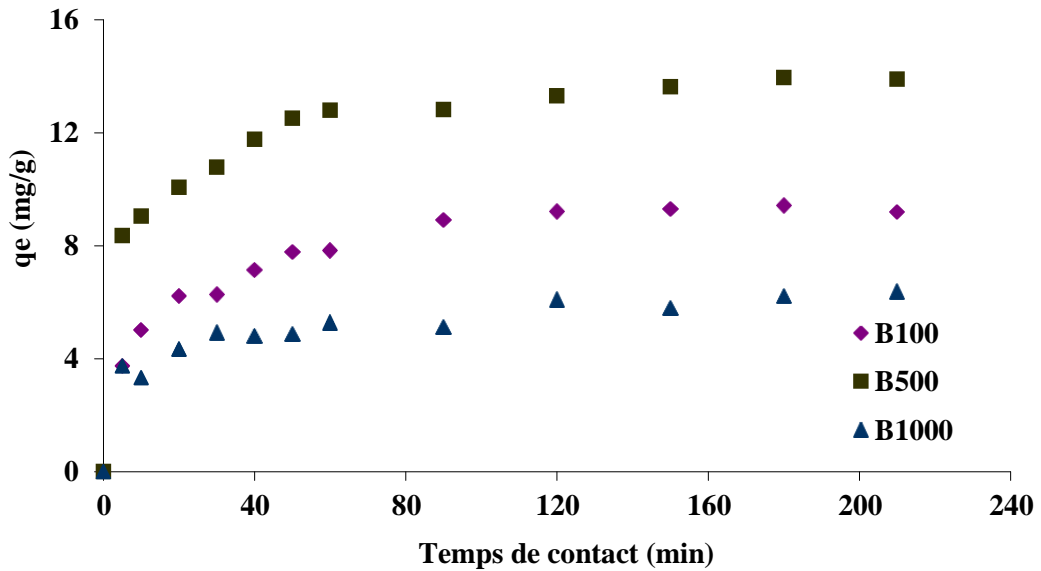


Figure V.5: Cinétique d'adsorption du SRL-150 par B100, B500 et B1000
($m/V= 2g/L$, $T= 25^{\circ}C$, $pH= 3$).

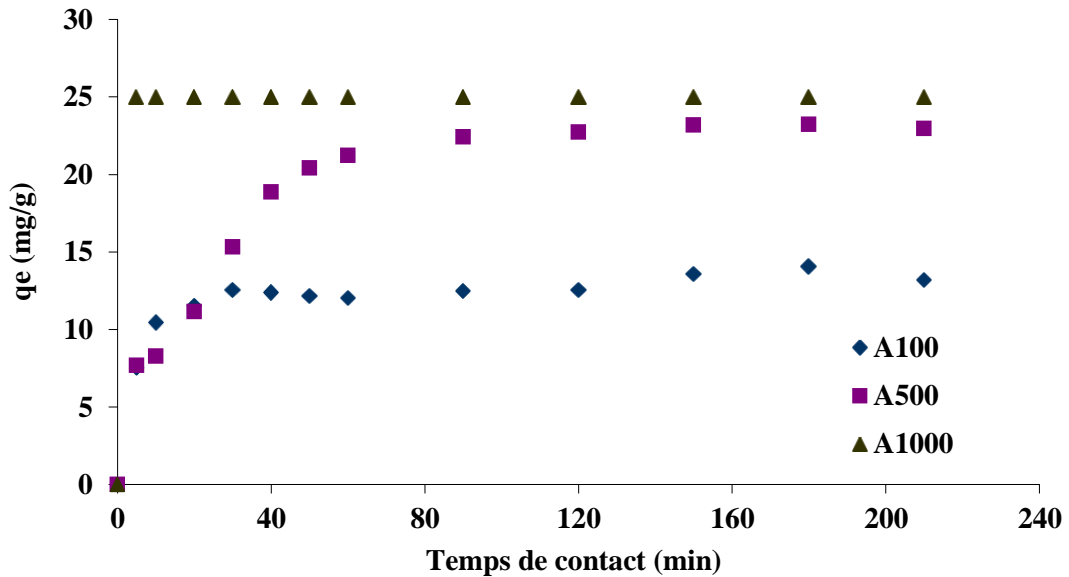


Figure V.6: Cinétique d'adsorption du SRL-150 par l'A100, A500 et A1000.
($m/V= 2g/L$, $T= 25^{\circ}C$, $pH= 6$).

Les résultats, illustrés sur la figure V.5, montrent clairement que, quel que soit le matériau utilisé, les courbes de cinétique obtenues ont la même forme caractérisée par une forte sorption du colorant dès les premières minutes de contact adsorbant-adsorbat et qui s'atténue pour atteindre un état d'équilibre aux environs de 90 minutes. Ces résultats indiquent une influence de matériau utilisé sur l'élimination du colorant SRL-150, les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant la boue (B500), avec une fixation de 13,94 mg/g. Diverses études réalisées sur l'élimination de différents polluants par les hydroxydes de fer, confirment la rapidité des réactions de rétention de polluants sur ces matériaux [7-9].

L'allure de deux courbes représentant les cinétiques d'adsorption du colorant SRL-150 sur la boue brute (A100) et la boue (A500) (Figure V.6), montrent que l'équilibre est rapidement atteint au bout de 90 minutes de contact. Cette allure permet de mettre en évidence deux zones: (i) la première partie de la courbe révèle une adsorption rapide avec des taux d'adsorption de l'ordre de 90 % pour la boue A500 et 50% pour la boue A100 au bout de 90 minutes, (ii) la deuxième partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes.

On observe sur la même figure, que le colorant SRL-150 s'adsorbe mieux sur la boue (A1000) avec une élimination de 100 % et une fixation de 25mg/g au bout de cinq minutes de contact.

Ces résultats montrent clairement que les matériaux à base d'aluminium sont beaucoup plus efficaces que les matériaux à base de fer.

❖ *Modélisation de la cinétique d'adsorption*

D'après *Lee et al. 1989* [10], trois étapes de transfert de masse sont associées lors de l'adsorption d'un soluté par un matériau poreux. Initialement, l'adsorbat migre à travers la solution pour atteindre la surface externe de l'adsorbant par diffusion moléculaire, suivi d'un mouvement de soluté de la surface externe, des particules vers des sites internes à travers des pores et finalement, le soluté s'adsorbe sur les sites actifs d'adsorption à l'intérieur des particules de l'adsorbant.

Afin d'étudier l'étape limitant l'adsorption de différents polluants sur les boues, trois modèles cinétiques sont proposés : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. La conformité entre les résultats expérimentaux et les modèles cinétiques est exprimée par le facteur de corrélation empirique R^2 , une valeur élevée de R^2 indique que le modèle appliqué décrit convenablement la cinétique d'adsorption.

Les figures V.7-V.12 montrent les formes linéaires de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra particulaire. Les constantes de vitesses et les coefficients de corrélation des modèles sont rassemblés dans le tableau V.1.

La modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant SRL-150 sur les boues (tableau V.1) montre clairement que le modèle de pseudo second ordre est le mieux applicable à nos résultats expérimentaux. En effet, avec des coefficients de corrélation presque égale à l'unité ; et des capacités d'adsorption calculées se rapprochant des capacités d'adsorption maximales, on peut déduire que l'adsorption du colorant SRL-150 suit le modèle de pseudo-second ordre. Des résultats semblables ont été reportés par Syieluing wong et al., 2017 ; Gabriela et al., 2016 et Tais, 2016 ; lors de l'adsorption de différents colorants par les boues [11-13].

Pour les modèles de pseudo-premier ordre et diffusion intra-particulaire (tableau V.1) on constate que les deux modèles ne sont pas en bonne adéquation avec l'ensemble des résultats, une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales et calculés. Et le coefficient de régression R^2 corrobore également la non validité de ces modèles.

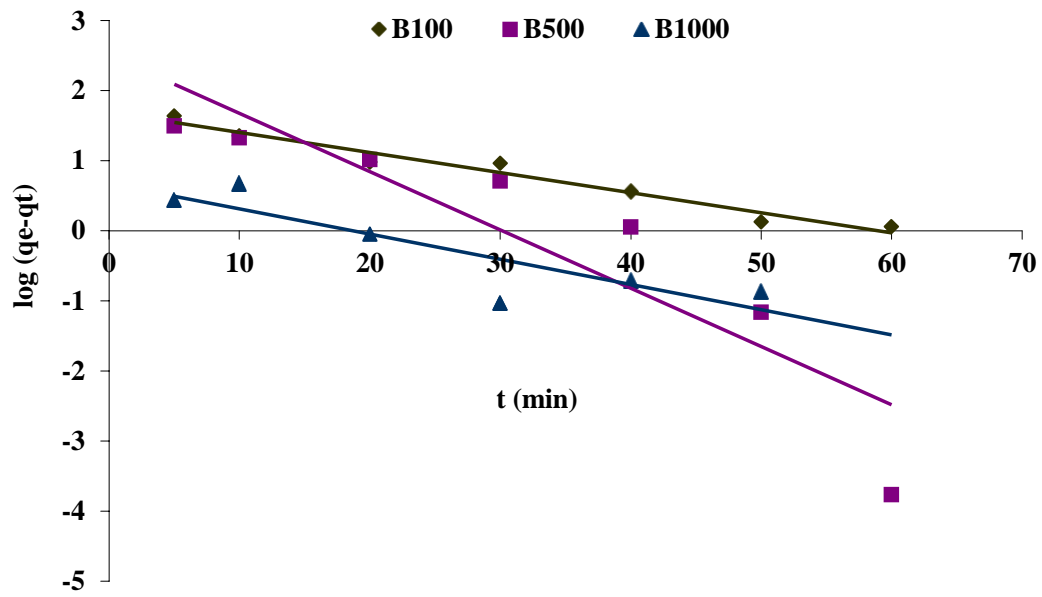


Figure V.7 : Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption de SRL-150 sur les boues B100, B500 et B1000.

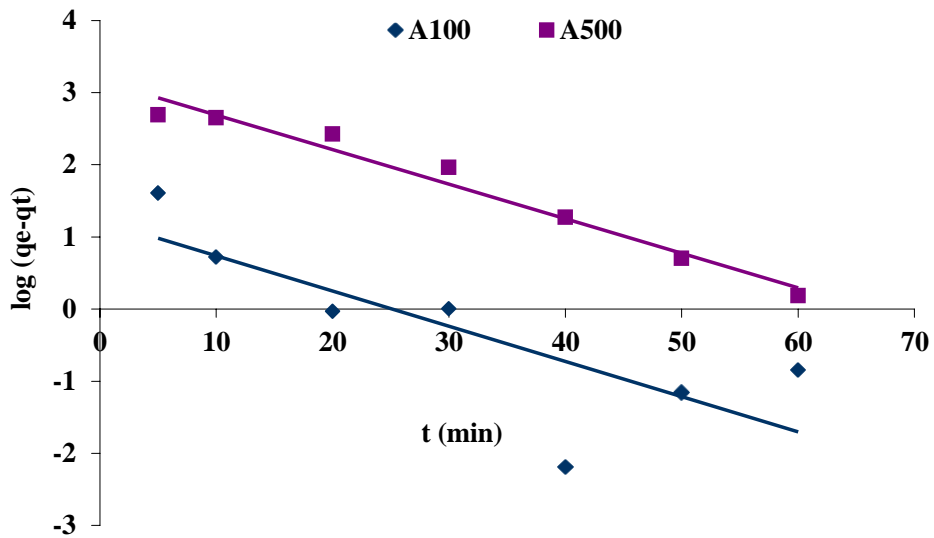


Figure V.8 : Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption de SRL-150 sur les boues A100 et A500

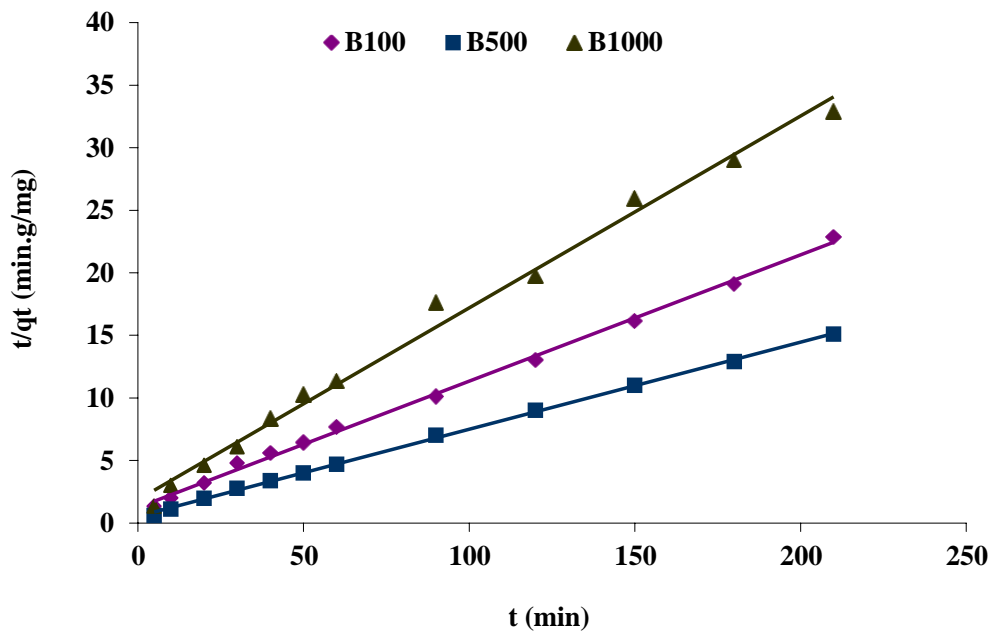


Figure V.9 : Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption de SRL-150 sur les boues B100, B500 et B1000.

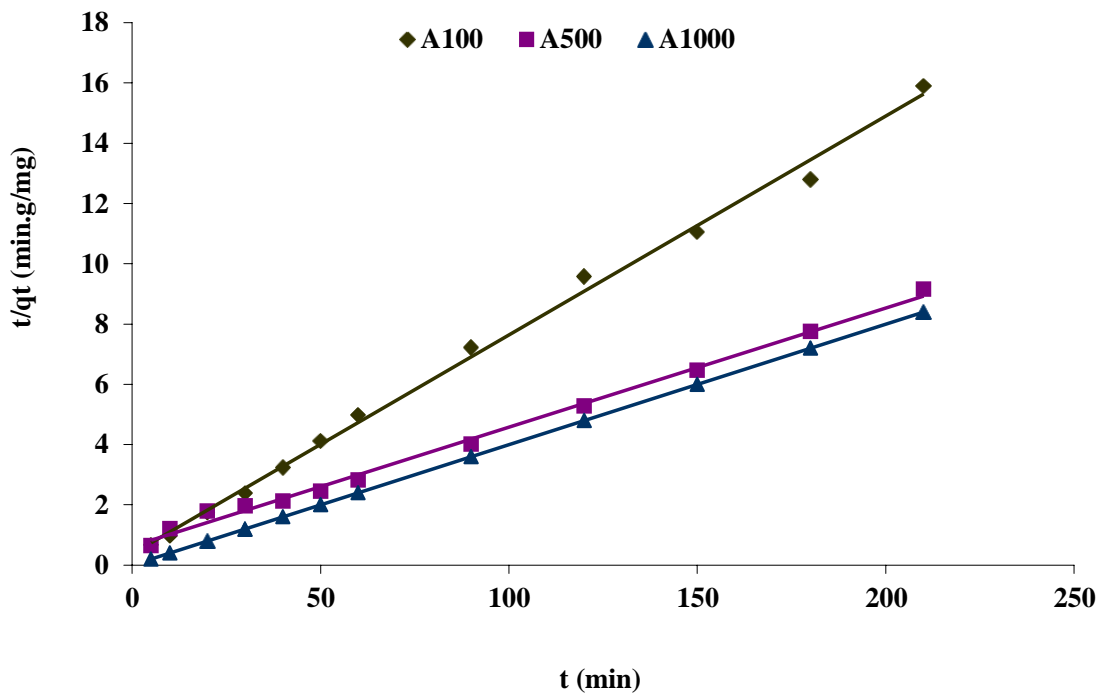


Figure V.10 : Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption de SRL-150 sur les boues A100, A500 et A1000.

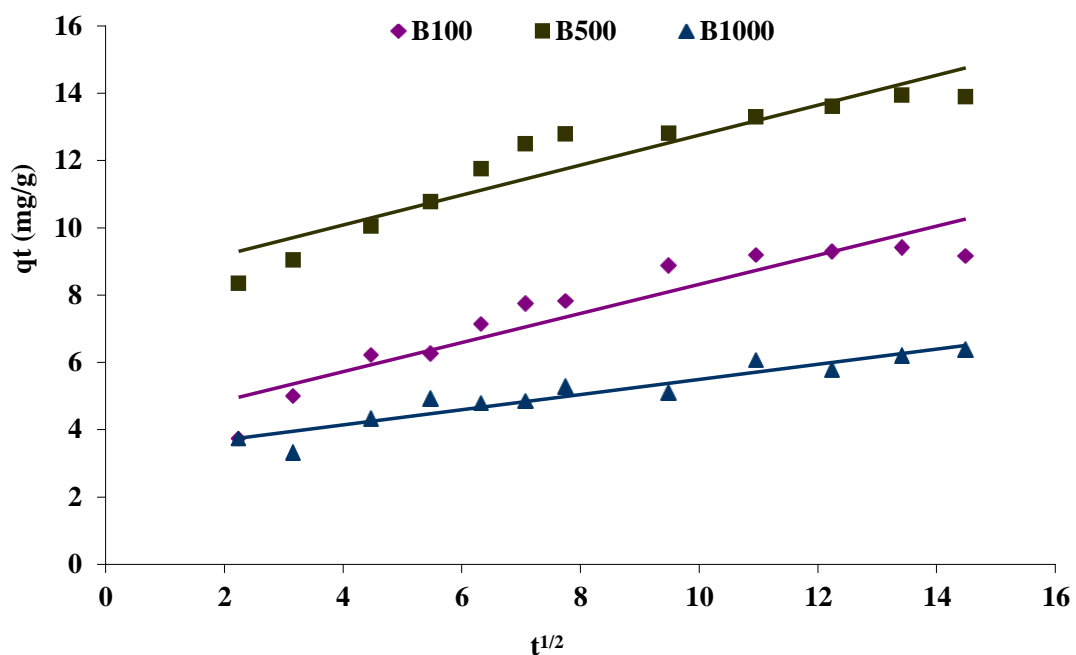


Figure V.11 : Tracé du modèle de la diffusion intra particulaire de l'adsorption de SRL-150 sur les boues B100, B500 et B1000.

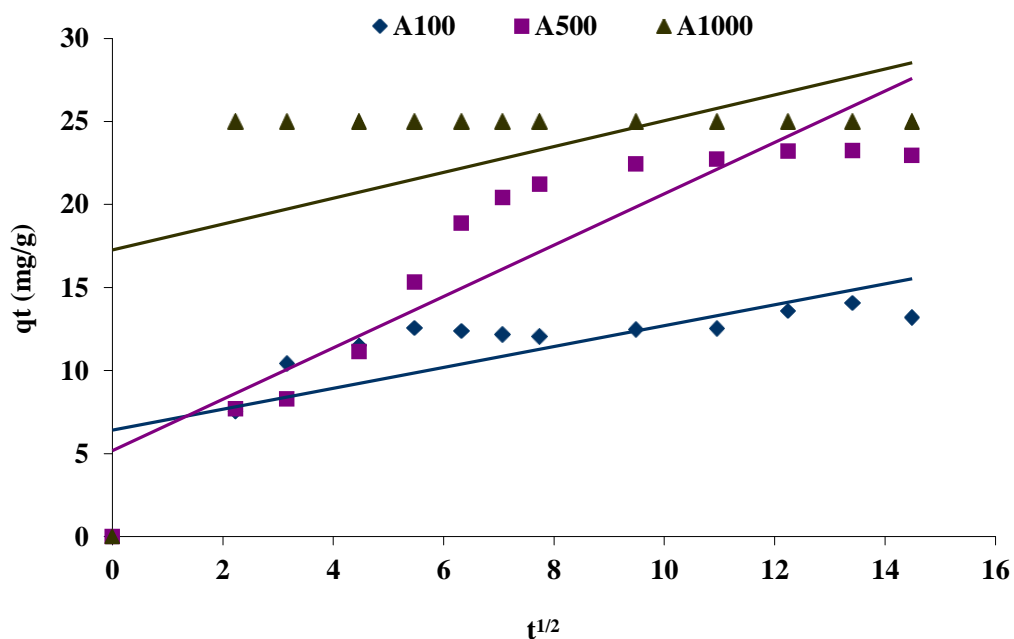


Figure V.12 : Tracé du modèle de la diffusion intra particulaire de l'adsorption de SRL-150 sur les boues A100, A500 et A1000.

Tableau V.1 : Modélisation cinétiques de l'adsorption de SRL-150 sur les boues.

Boues	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre				Diffusion intra-particulaire		
	$q_{e_{exp}}$	q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	h	R^2	K_{id}	l	R^2
	(mg/g)	(mg/g)	(min^{-1})		(mg/g)	($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	($mg.g^{-1}.min^{-1}$)		($min^{1/2}$)	($mg.g^{-1}$)	
B100	9,19	5,42	0,065	0,9667	9,91	0,0080	0,79	0,9977	0,4324	3,9933	0,8752
B500	13,29	12,25	0,19	0,8272	14,34	0,0091	1,88	0,9991	0,4449	8,3039	0,8773
B1000	6,08	1,95	0,082	0,7694	6,52	0,012	0,53	0,9924	0,2254	3,2423	0,902
A100	12,53	3,27	0,112	0,6422	13,77	0,014	2,56	0,9964	0,6289	6,417	0,5723
A500	22,73	23,73	1,103	0,9708	25,31	0,0024	1,59	0,9954	1,547	5,1819	0,8253
A1000	25,00	-----	-----	-----	25	0	0	1	0,7781	17,266	0,2518

V.1.4. Isotherme d'adsorption

L'adsorption d'une substance d'une phase vers la surface d'une autre phase dans un système donné, conduit à une distribution thermodynamique de cette substance entre les deux phases jusqu'à atteindre l'équilibre. Cette distribution peut être exprimée en termes d'isotherme d'adsorption [14]. L'isotherme d'adsorption est représentée par la quantité du colorant SRL-150 adsorbée par les différentes boues, à la température ambiante (25°C), par rapport à la concentration à l'équilibre. Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 90 min a été considéré pour la suite des travaux, et cela pour les deux types de boues.

Les isothermes d'adsorption du colorant SRL-150 sur les différentes boues brutes et traitées (B et A) sont représentées sur les figures V.13 et V.14 respectivement.

D'après la figure V.13, et on se basant sur la classification des isothermes d'adsorption donné par Gile et al [15] concernant la pente initiale et la forme finale de la courbe, les isothermes d'adsorption du colorant SRL-150 sur la boue ferrique brute (B100) et celle traitée à 500°C (B500) obtenues sont de type L (Langmuir) sous-groupe 1, correspondant à la formation d'une monocouche de colorant sur les matrices. Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. B500 donne de meilleurs résultats par rapport à B100, cette efficacité est due probablement à la présence de la phase goethite.

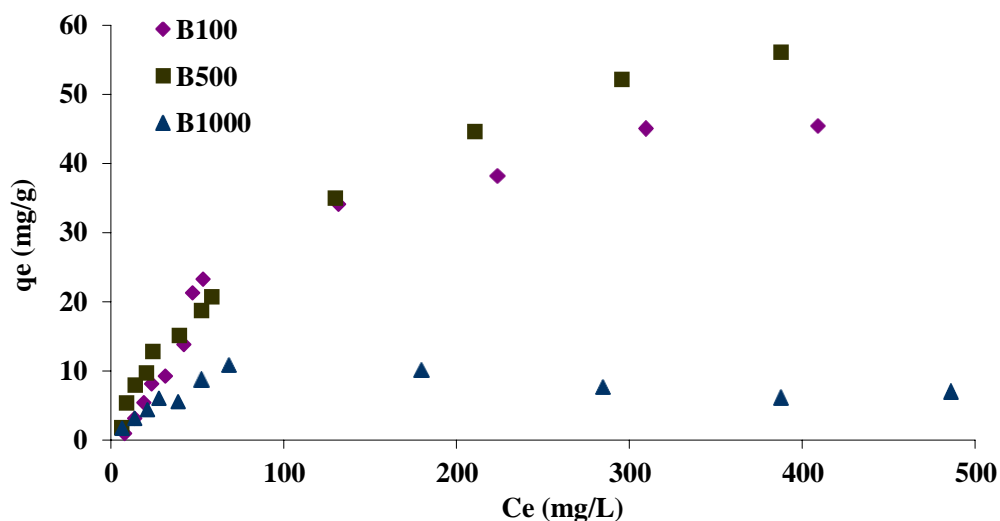


Figure V.13 : Isotherme d'adsorption de SRL-150 sur les boues B100, B500 et B1000.

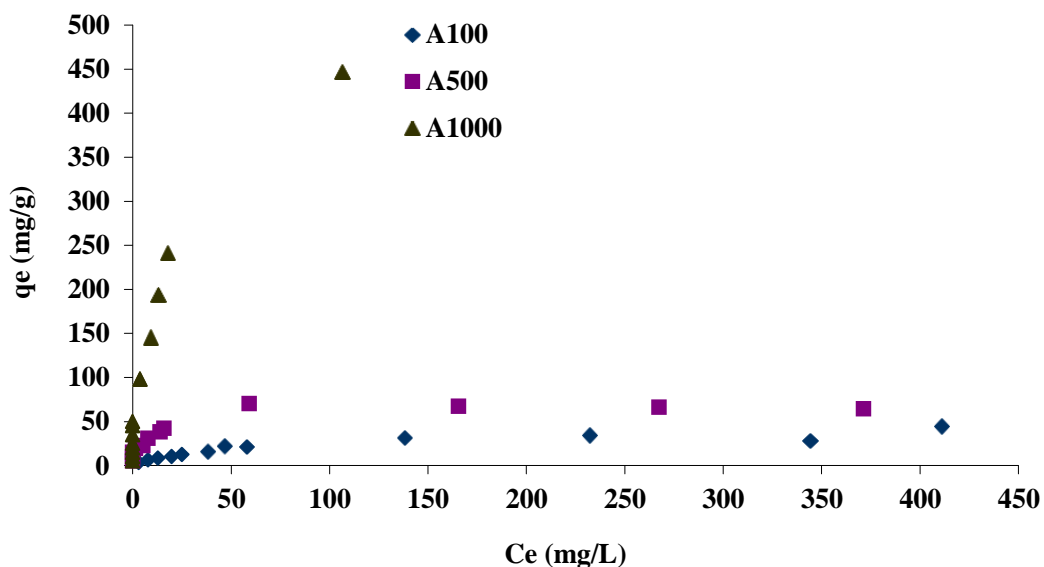


Figure V.14 : Isotherme d'adsorption de SRL-150 sur les boues A100, A500 et A1000.

Sur la même courbe, on remarque aussi que l'allure de l'isotherme obtenue avec B1000 est différente par rapport à B100 et B500 ; l'isotherme est de type L sous-groupe 2, où on a obtenu un palier de saturation très court pour les faibles concentrations initiales. La quantité du colorant SRL-150 adsorbé par la boue diminue avec les fortes concentrations initiales du colorant. Donc la faible affinité adsorbat-adsorbant vers les faibles concentrations peut être expliquée par la saturation des sites de la boue, et par la faible surface spécifique qui est égale à $2,3 \text{ m}^2/\text{g}$.

La séquence d'efficacité des trois boues est : B500>B100>B1000 ; avec des quantités adsorbées maximales enregistrées de 56, 45 et 10 mg/g respectivement.

La figure V.14, montre l'allure des trois isothermes d'adsorption du matériau A. Pour A100, l'isotherme est de type H, sous-groupe 1, et elle est de type H, sous-groupe 2 pour A500 et A1000. Ce type d'isotherme est caractérisé par la forte affinité adsorbat-adsorbant. On remarque aussi sur la même figure que A1000 a une grande affinité avec le colorant SRL-150, par rapport au deux autres boues. La quantité adsorbée maximale enregistrée égale à 446,7 mg/g pour une concentration initiale de 1000 mg/L, avec un taux d'élimination de 89%. Cette grande affinité peut être expliquée par le taux d'aluminium et de calcium présent dans la boue, ce qui était montré dans les spectres de fluorescence au RX. D'après Kacha et al (1997) [16], la modification de la bentonite par des sels d'aluminium a favorisé l'adsorption du colorant textile jaune supranol, et l'élimination est quasiment totale.

La séquence d'efficacité est : A1000 > A500 > A100, avec des quantités adsorbées maximales enregistrées pour les trois boues respectivement: 241, 66 et 44,31 mg/g pour une concentration initiale de 500 mg/L.

Les différents modèles d'adsorption ont été testés, et l'intérêt d'utilisation de plusieurs modèles est d'obtenir des informations concernant la capacité d'adsorption maximale, les interactions possibles entre les adsorbats, l'énergie d'adsorption, ainsi que les mécanismes d'adsorption et les réactions mises en jeu à l'interface liquide-solide [17]. Les courbes d'adsorption obtenues expérimentalement sont modélisées par les équations à deux paramètres tels que Langmuir et Freundlich (linéaire et non linéaire), et des modèles à trois paramètres comme celui de Redlich-peterson et Sips.

➤ ***Modèles de Langmuir***

Les résultats de la forme linéaire et non linéaire du modèle de Langmuir sont représentés sur les figures V. (15-20) et les paramètres du modèle sont récapitulés dans le tableau V.2.

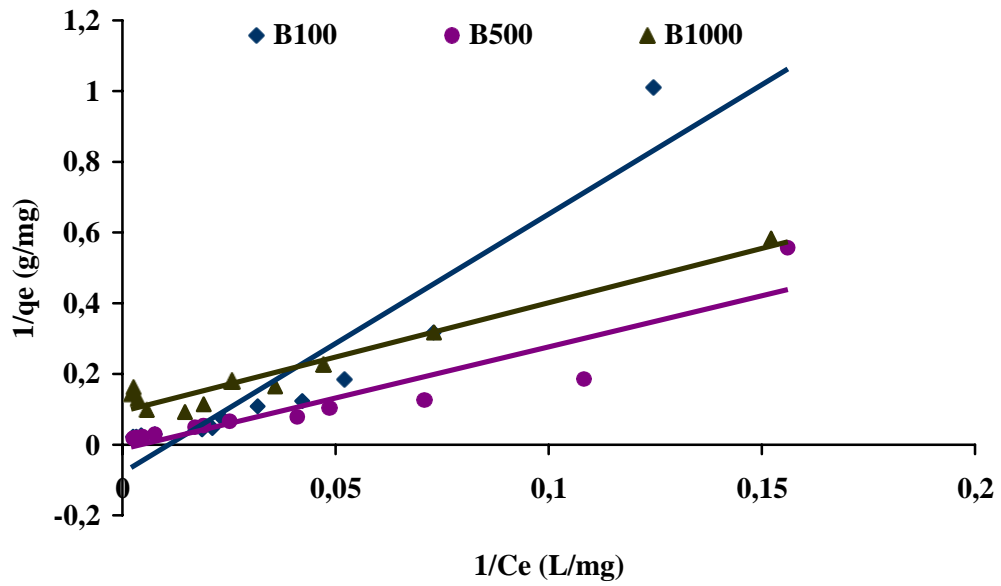


Figure V.15 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur la B100, B500 et B1000 par le modèle de Langmuir de forme linéaire I

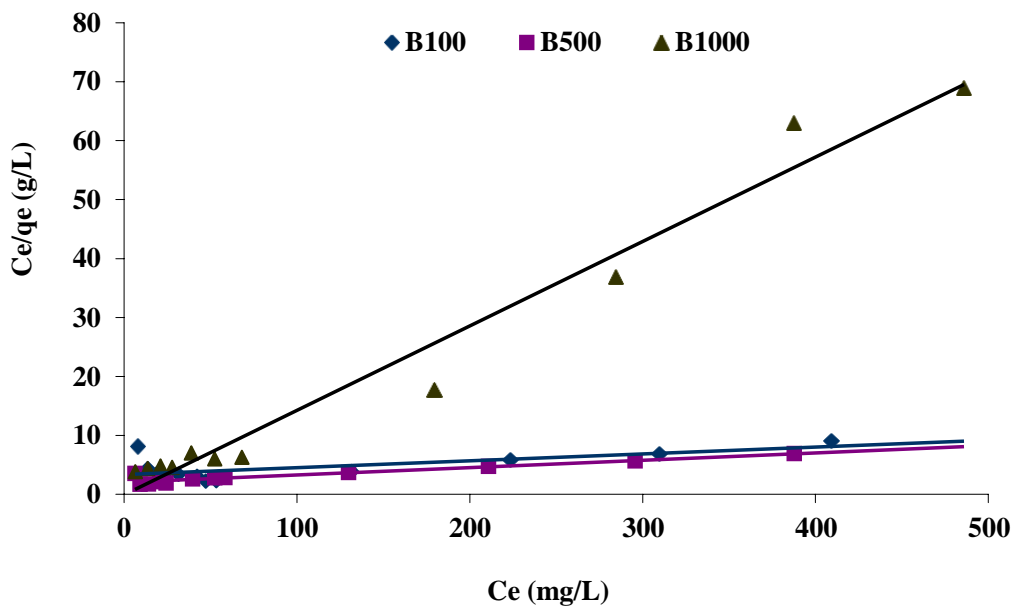


Figure V.16 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur la B100, B500 et B1000 par le modèle de Langmuir de forme linéaire II

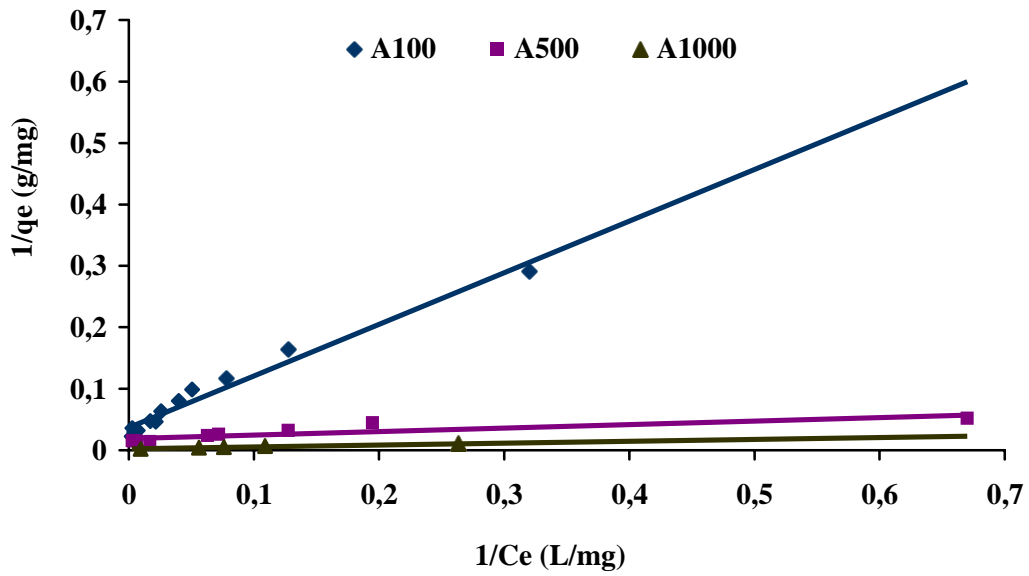


Figure V.17 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur la A100, A500 et A1000 par le modèle de Langmuir de forme linéaire I.

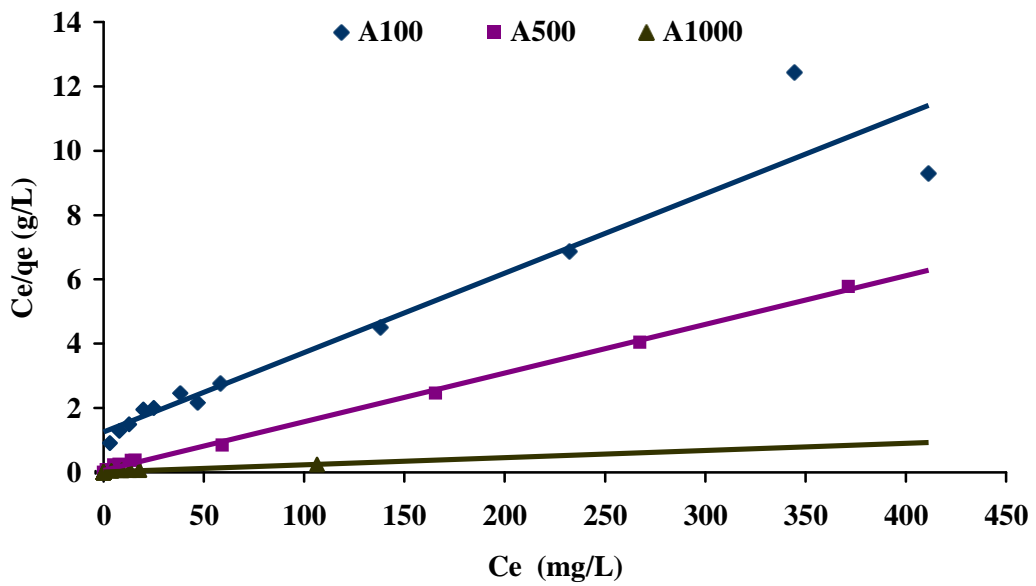


Figure V.18 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur la A100, A500 et A1000 par le modèle de Langmuir de forme linéaire II.

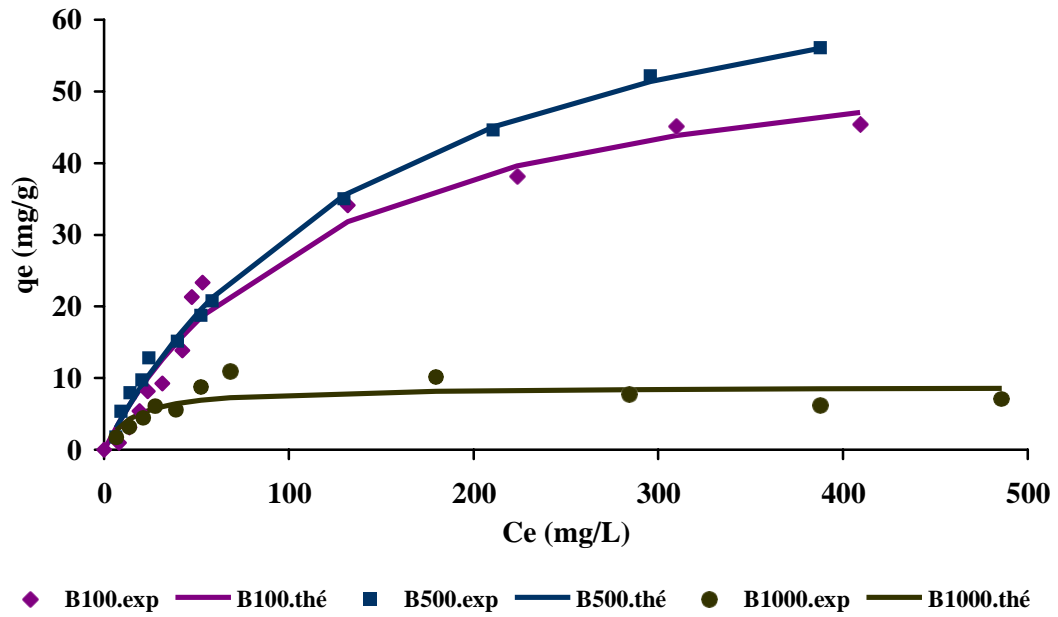


Figure V.19 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur la B100, B500 et B1000 par le modèle de Langmuir non linéaire.

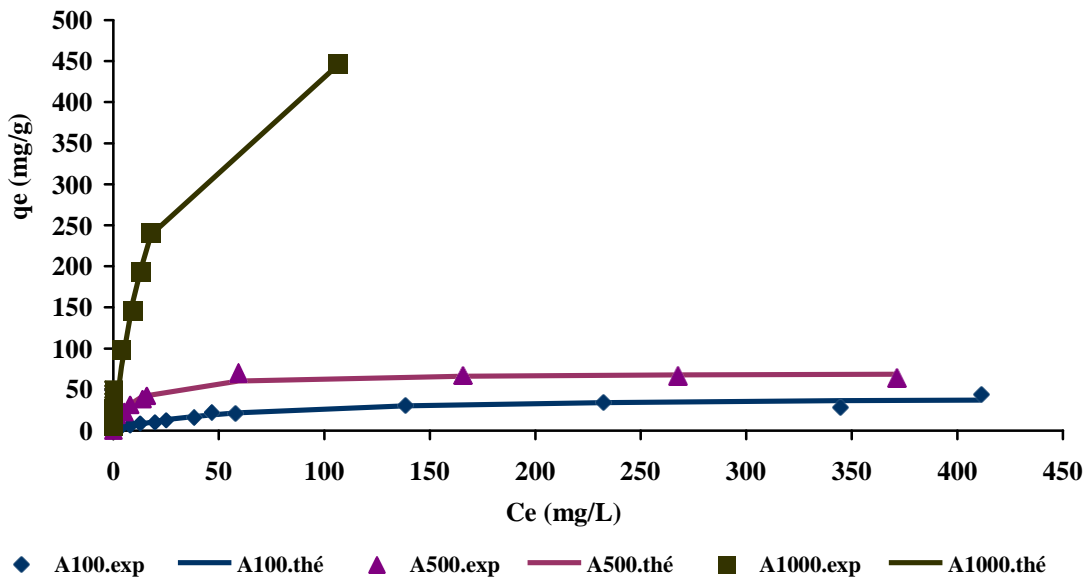


Figure V.20 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur les boues : A100, A500 et A1000 par le modèle de Langmuir non linéaire.

Tableau V.2 : Constantes des isothermes de Langmuir linéaire et non linéaire.

Boues	Langmuir linéaire I				Langmuir linéaire II			Langmuir non linéaire		
	q_{exp} ($mg.g^{-1}$)	qm ($mg.g^{-1}$)	K_L ($L.g^{-1}$)	R^2	qm ($mg.g^{-1}$)	K_L ($L.g^{-1}$)	R^2	qm ($mg.g^{-1}$)	K_L ($L.g^{-1}$)	R^2
B100	45	-----	-----	-----	85,47	$3,4.10^{-3}$	0,460	60,89	0,008	0,98
B500	56	-----	-----	-----	80,64	$5,9.10^{-3}$	0,909	79,05	0,006	0,998
B1000	10	10,60	0,03	0,94	-----	-----	-----	8,83	0,068	0,773
A100	44,31	27,10	0,043	0,97	40,48	0,019	0,916	41,85	0,018	0,966
A500	66	52,08	0,33	0,76	66,22	0,265	0,998	70,20	0,106	0,976
A1000	446,7	384,61	0,085	0,95	454,54	0,196	0,931	540,62	0,044	0,993

Les résultats du tableau V.2, montrent clairement une différence dans le mode de fixation du colorant SRL-150 sur les différentes boues. Les résultats de l'adsorption du colorant SRL-150 sur les boues B100 et B500 obéissent uniquement au modèle de Langmuir non linéaire, avec une capacité d'adsorption maximale de l'ordre de celle obtenu expérimentalement. Les figures V.19 et V.20 montrent une bonne corrélation entre les quantités d'adsorption théorique et expérimentale, avec des coefficients de corrélation supérieure à 0,98. Les résultats obtenus par la boue (B1000) sont mieux adaptés par le modèle de Langmuir de forme linéaire I, avec une quantité d'adsorption maximale égale à celle obtenu expérimentalement, et un coefficient de régression de 0,94. On note aussi que les résultats de différentes boues à base d'aluminium (A100, A500 et A1000) sont mieux adaptés avec le modèle de Langmuir linéaire II et non linéaire, avec des coefficients de régression satisfaisant, qui sont proche de l'unité, et des capacités d'adsorption maximales proches aux capacités trouvé expérimentalement.

➤ **Modèle de Freundlich**

Les résultats de la forme linéaire et non linéaire du modèle de Freundlich sont représentés sur les figures V. (21-24) et les paramètres du modèle sont récapitulés dans le tableau V.3.

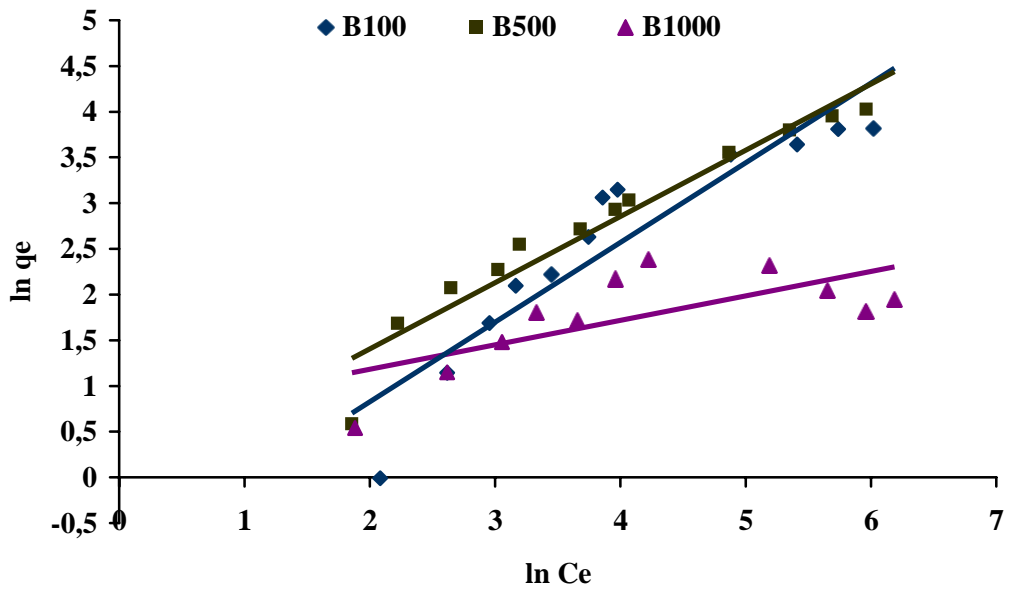


Figure V.21 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur les boues B100, B500 et B1000 par le modèle de Freundlich linéaire.

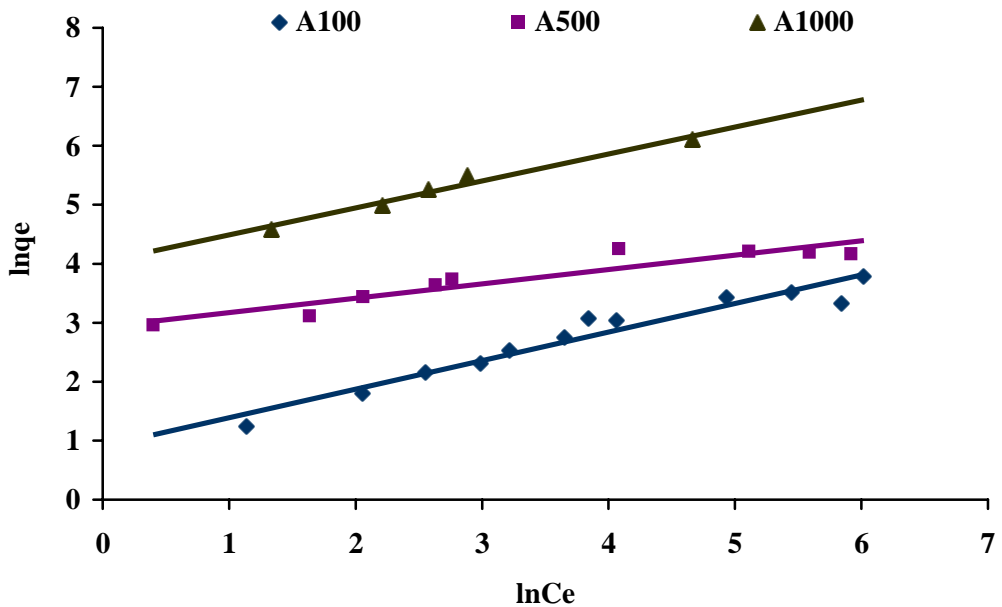


Figure V.22 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur les boues A100, A500 et A1000 par le modèle de Freundlich linéaire.

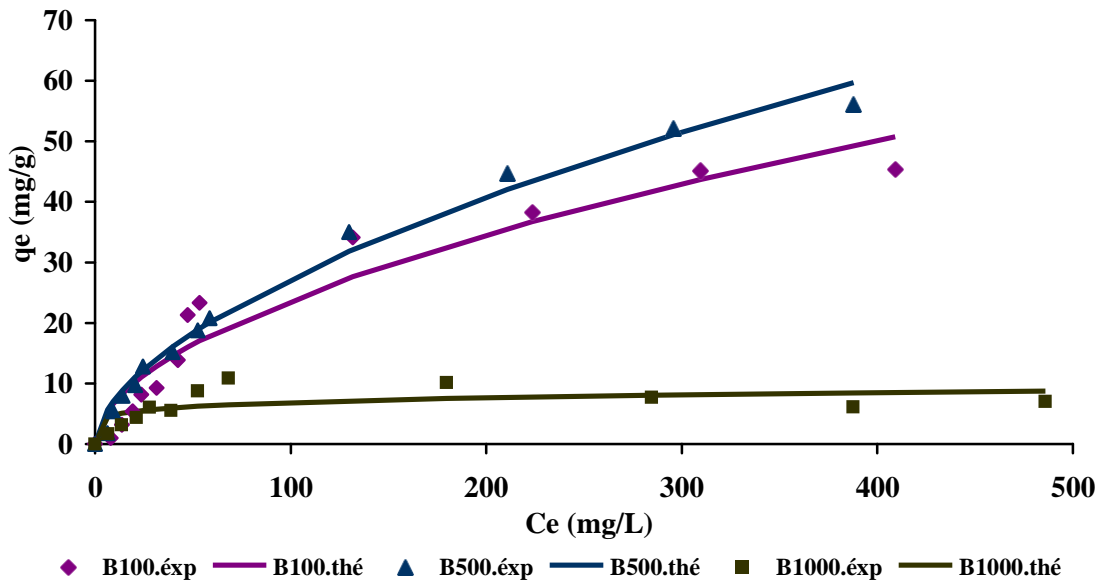


Figure V.23 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur les boues B100, B500 et B1000 par le modèle de Freundlich non linéaire.

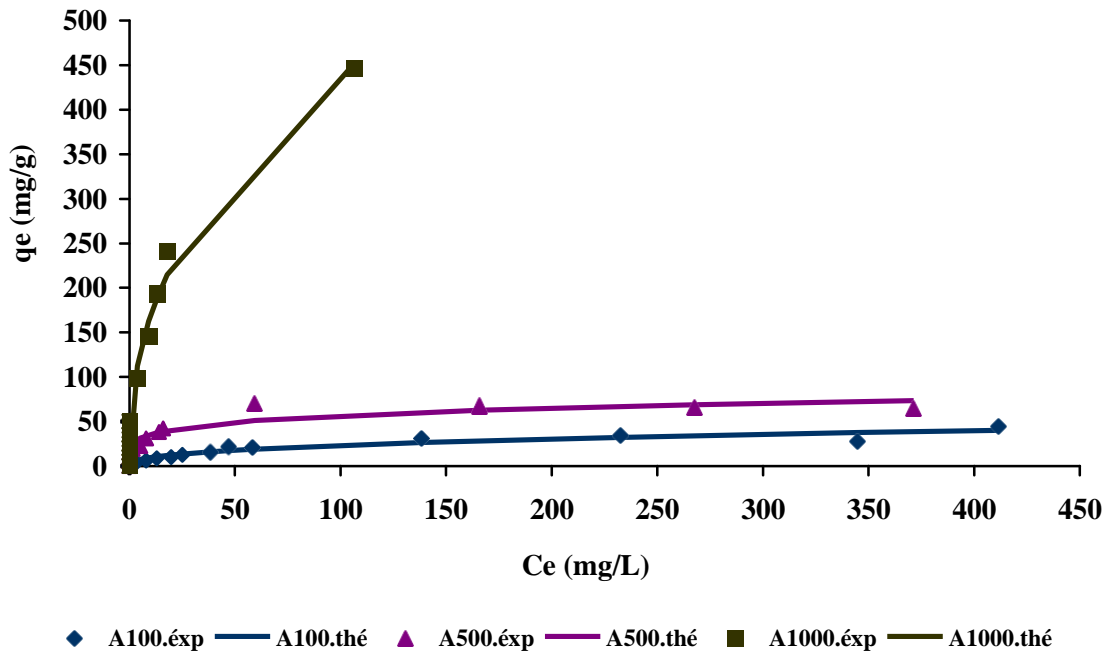


Figure V.24 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur les boues A100, A500 et A1000 par le modèle de Freundlich non linéaire.

Tableau V.3 : Constantes des isothermes de Freundlich linéaire et non linéaire.

Boues	Freundlich linéaire			Freundlich non linéaire		
	K_f	n	R^2	K_f	n	R^2
B100	-----	-----	-----	2,02	1,86	0,965
B500	-----	-----	-----	1,93	1,73	0,994
B1000	1,91	3,73	0,49	3,39	6,56	0,56
A100	2,46	2,06	0,94	3,83	2,56	0,955
A500	18,7	4,11	0,879	22,63	5,02	0,946
A1000	56,49	2,18	0,974	64,41	2,39	0,989

D'après le tableau V.3, on constate que le modèle de Freundlich linéaire, n'est pas du tout applicable pour les boues B100 et B500, par rapport au modèle non linéaire, qui est en bonne corrélation ($R^2 > 0,96$). Le coefficient n qui caractérise l'intensité de l'adsorption est supérieur à 1, ces résultats confirment le type d'adsorption qu'est de type L (Langmuir). Ce dernier suggère une saturation progressive de l'adsorbant. Pour la boue traitée à 1000°C (B1000), on peut dire que les deux modèles de Freundlich ne sont pas applicables.

Les résultats obtenus par les boues (A100, A500 et A1000), sont adéquats avec les deux modèles de Freundlich. En effet, le modèle non linéaire s'avère le plus adéquat (coefficient de corrélation $> 0,94$). Les valeurs de n sont supérieures à 1 ($n \gg 1$), ce qui montre une grande affinité l'adsorbant-adsorbant.

➤ **Modèle de Redlich-Peterson**

Les données expérimentales et théoriques du modèle de Redlich-peterson sont représentées sur les figures V.25 et V.26 respectivement et les paramètres sont récapitulés dans le tableau V.4.

D'après les résultats obtenus dans le tableau V.4, on constate que l'équation de Redlich-peterson décrit très convenablement l'adsorption du colorant SRL-150 sur B100 et B500 avec un bon accord entre les valeurs théoriques et expérimentales (Figure V.25). Le coefficient de corrélation est supérieur à 0,98 ; les constantes de Redlich-peterson K_R et a_R augmentent avec l'augmentation de la température de traitement des boues. Le paramètre β est compris entre 1 et 0, ceci indique une adsorption favorable énergétiquement sur les boues hétérogènes. Pour les autres boues, ce modèle n'est pas applicable.

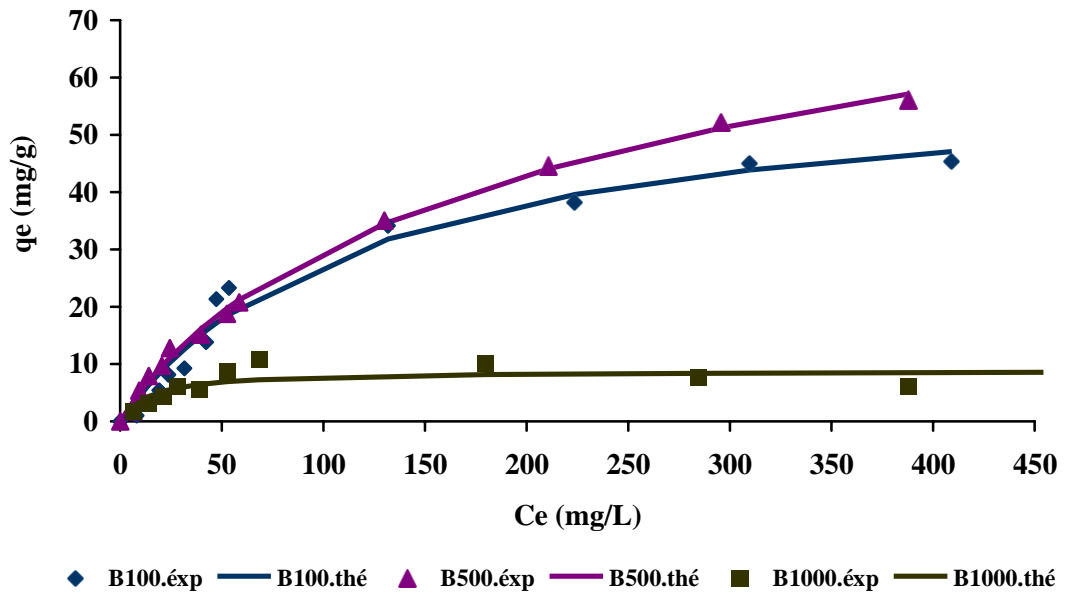


Figure V.25 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur les boues B100, B500 et B1000 par le modèle de Redlich-peterson.

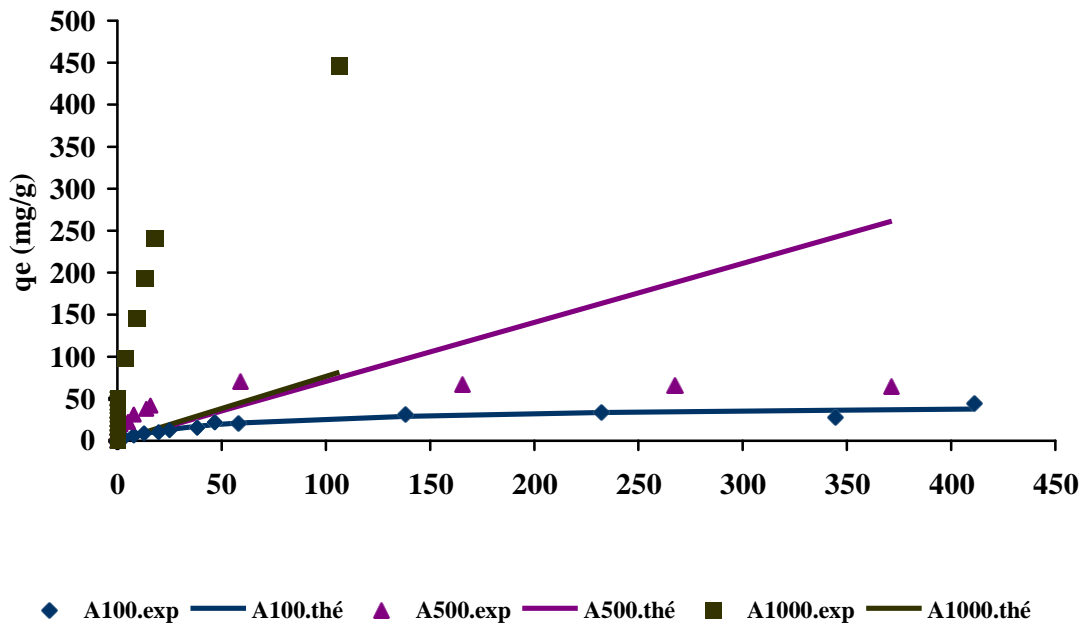


Figure V.26 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur l'A100, A500 et A1000 par le modèle de Redlich-peterson.

Tableau V.4 : Constantes d'isothermes de Redlich-peterson.

Boues	B100	B500	B1000	A100	A500	A1000
K_R	0,50	0,60	0,60	0,89	1,24	
a_R	0,0083	0,0248	0,068	0,036	0,76	non défini
β	1	0,81	1	0,91	0	
R^2	0,9874	0,9987	0,7731	0,640	0,7149	

➤ *Modèle de Sips*

La modélisation selon le modèle de Sips est représentée sur les figures V.27 et V.28, et les paramètres de Sips sont récapitulés dans le tableau V.5.

On constate que d'après les valeurs figurants dans le Tableau V.5, que le modèle de Sips est mieux adapté pour les différentes boues (B100, B500, A100 et A500) ; avec des coefficients de corrélation satisfaisant ($R^2 > 0,96$), et des quantités d'adsorption maximales enregistrées proches des valeurs trouvées expérimentalement. L'allure des courbes (Figure V.27 et V.28) montre clairement la bonne adéquation des valeurs théoriques et expérimentales. On constate aussi que le modèle de Sips n'est pas convenable pour les boues traitées à 1000°C (Tableau V.5).

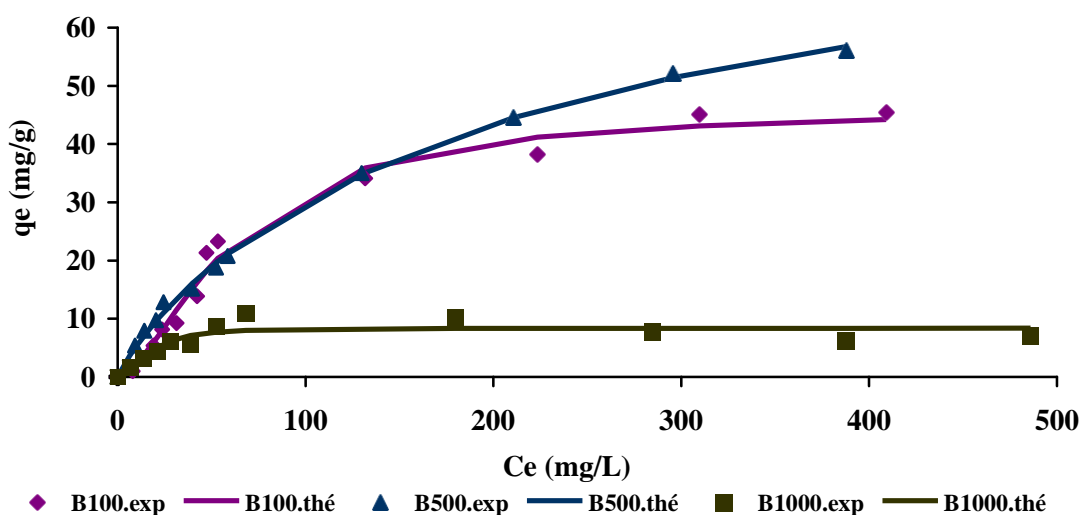


Figure V. 27 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur les boues B100, B500 et A1000 par le modèle de Sips.

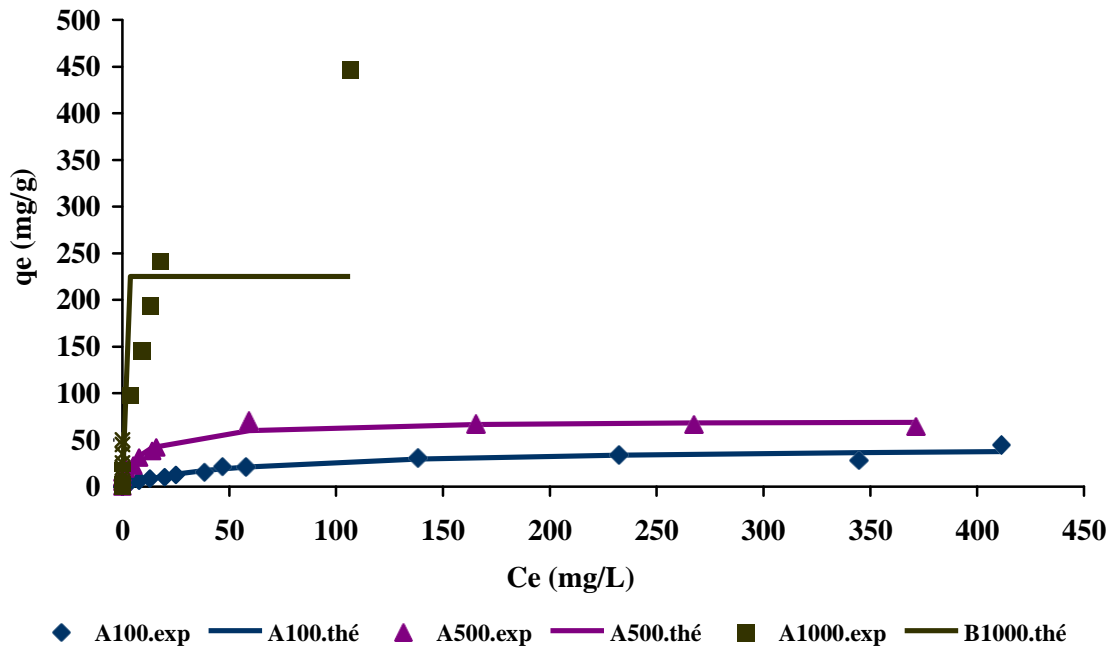


Figure V.28: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de SRL-150 sur les boues A100, A500 et A1000 par le modèle de Sips.

Tableau V.5 : paramètres de modèle de Sips pour les différentes boues.

Boues	B100	B500	B1000	A100	A500	A1000
ms	1,64	0,90	2,26	0,89	0,90	29,93
$K_S (L.mg^{-1})^{ms}$	0,001	0,007	0,0014	0,0234	0,1291	13,24
$qm_{exp}(mg.g^{-1})$	45	56	10	44,36	66	446,7
$qms (mg.g^{-1})$	46,14	90,74	8,34	44,38	71,40	224,95
R^2	0,9930	0,9986	0,8953	0,9666	0,9757	0,7972

V.1.5. Isothermes d'adsorption à différentes températures

La température est un facteur important qui peut influencer l'adsorption. Dans cette partie, on a voulu étudier l'effet de la température sur l'adsorption du colorant SRL-150 par les différentes boues. De ce fait, on a pris les boues qui ont donné un taux d'élimination élevé du colorant SRL-150 : la boue à base de fer (B500), qui a donné une fixation de 56,11 mg/g, pour une concentration initiale égale à 500 mg/L, et la boue à base d'aluminium (A1000), qui a donné une fixation de 446,73 mg/g, pour une concentration initiale égale à 1000 mg/L.

Pour travailler dans les mêmes conditions expérimentales, on a pris une gamme de concentrations initiales de colorant SRL-150 (30-500 mg/L), une masse de chaque matériau de 50mg et un temps de contact de 90 min pour B500 et 60 min pour A1000.

Les isothermes d'adsorption du colorant SRL-150, à 25, 35 et 45°C, sur les deux boues sont représentées sur les figures V.29 et V.30 respectivement.

D'après la figure V.29, on peut dire que la température a un effet favorable pour l'adsorption du colorant SRL-150 sur la boue ferrique (B500), quand la température augmente de 25 à 45°C. La quantité adsorbée augmente de 56,11mg/g à 188,54 mg/g, ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. On constate aussi sur la même figure que l'allure des courbes change en fonction de la température. A 25°C l'isotherme est de type L (sous-groupe 1), à 35°C l'isotherme est de type S ($n < 1$), quand la température atteint 45°C, l'isotherme est de type L (sous-groupe 3). Ce comportement peut être dû à l'augmentation de sites vacants en fonction de la température.

Sur la figure V.30, en utilisant la boue à base d'Aluminium, le phénomène contraire est observé. La quantité adsorbée diminue quand la température augmente, elle passe de 241 mg/g à 25°C, à 228 mg/g à 45°C. Ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. L'allure des courbes est identique, et elle est de type H (sous-groupe 1).

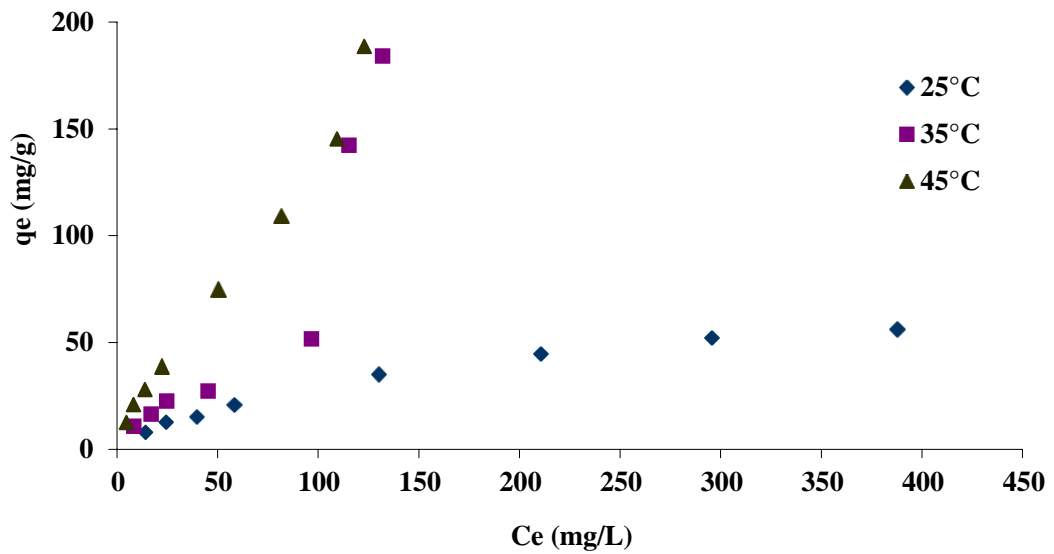


Figure V.29 : Isotherme d'adsorption de SRL-150 sur la boue B500 à différentes températures

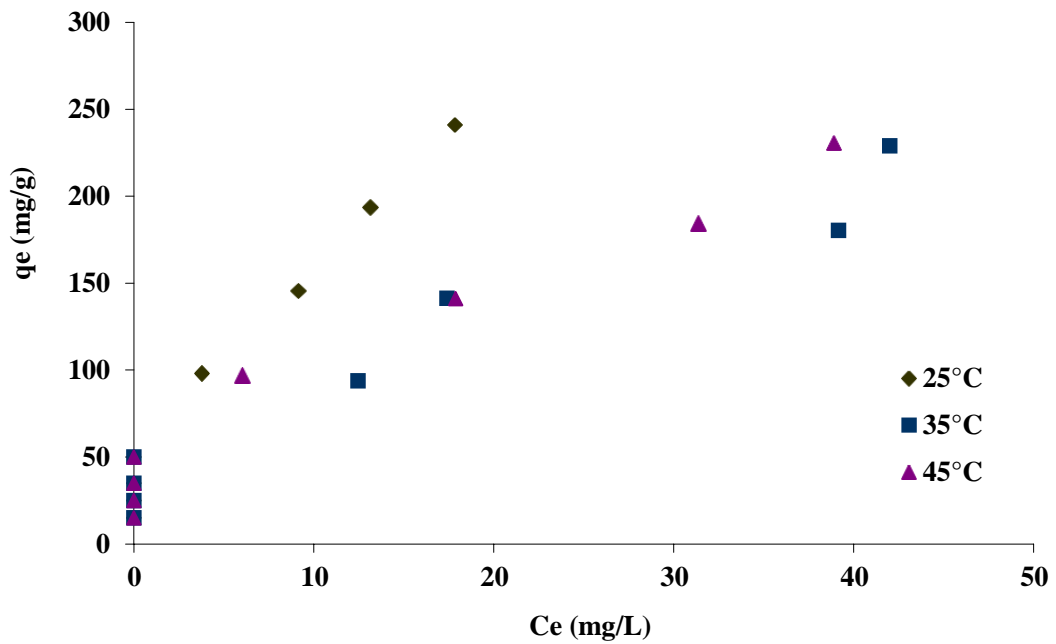


Figure V.30 : Isotherme d'adsorption de SRL-150 sur la boue A1000 à différentes températures.

V.1.6. Grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques, mettent en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, (ΔG), de l'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (ΔS). Elles permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [18, 19], qui peut être soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H}{R \times T} \right) \dots \dots \dots \text{V. 3}$$

Où

K_d : Coefficient de distribution ; ΔH : Enthalpie (Joule/mole.K) ; ΔS : Entropie (Joule/mole.K) ; T : Température absolue (K) ; R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K).

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \dots \dots \dots \text{V. 4}$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température. L'enthalpie standard ΔH , et l'entropie standard ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots \text{V. 5}$$

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour la B500 et la boue A1000 est représenté sur la figure V.31.

A partir du tracé de la figure V.31, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces derniers sont regroupés dans le tableau V.6.

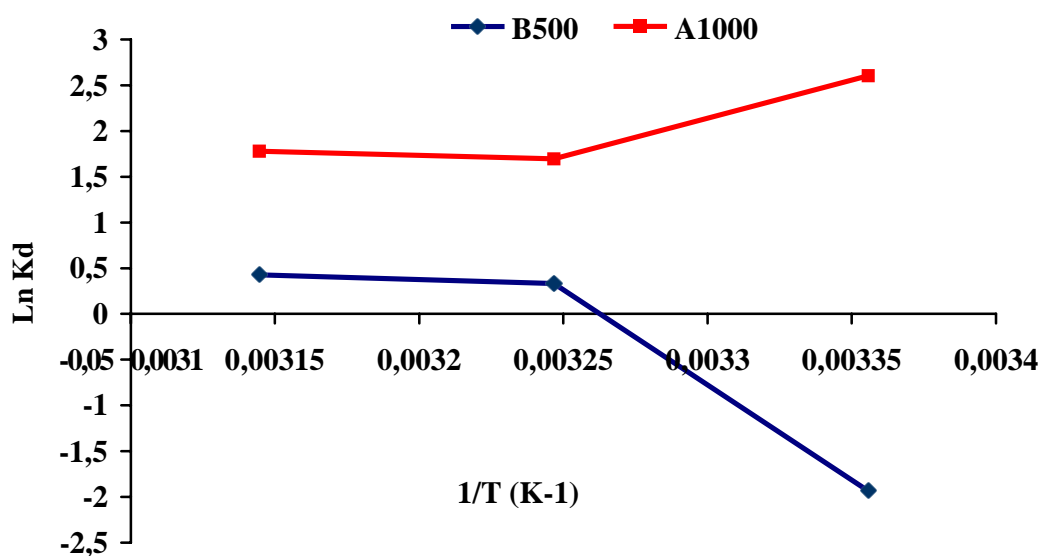


Figure V.31 : Evolution de ln Kd en fonction de 1/T du colorant SRL-150

Tableau V.6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant SRL-150 par les matériaux B500 et A1000.

Température (K)	B500			A1000		
	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (J/mol)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (J/mol)
298	93,898	301,83	3953	-32,865	-89,93	-6065,86
308			934,36			-5166,56
318			-2083,94			-4267,26

D'après les résultats obtenus (tableau V.6), les valeurs de ΔG sont négatives et cela pour les deux boues, ces résultats indiquent que le processus d'adsorption est spontané dans la gamme de températures étudiées. D'après Zeng et al (2014) [20], les valeurs de ΔG compris entre 0 et -20 kJ.mol^{-1} sont caractéristiques de la physisorption. On remarque aussi que, quand la température augmente l'énergie libre (ΔG) diminue, ce qui peut être expliqué par une adsorption défavorable. La valeur négative de ΔH (A1000) indique que le processus est exothermique, l'augmentation de la température induit à la diminution du taux d'adsorption du colorant SRL-150.

La valeur négative de ΔS suggère que le système adsorbat-adsorbant est plus ordonné, cela veut dire que le nombre de degrés de liberté à l'interface solide-liquide diminue avec l'adsorption. Plus l'énergie est libérée plus la valeur de ΔS augmente ; des résultats similaires ont été rapportés par Bessaha et al (2016) [21], dans l'adsorption des colorants par les halloysites modifiés.

Le phénomène inverse est remarqué pour la boue (B500), où le processus mis en jeu est endothermique. L'augmentation de la température induit à l'augmentation du taux d'adsorption du colorant SRL-150 de la solution vers l'interface liquide-solide. La valeur positive de ΔS indique qu'il y a une augmentation du désordre et aléatoire dans la surface solide-liquide pendant le processus d'adsorption [22].

L'étude de l'adsorption du colorant SRL-150 étant terminée, la suite du travail dans ce chapitre, sera consacrée à l'adsorption du deuxième colorant modèle : le jaune ETL, par les deux matrices B500 et A1000.

V.2. Elimination du colorant industriel ETL

V.2.1. Effet du pH

L'effet de pH (3-9) sur l'adsorption du colorant ETL sur les deux matrices B500 et A1000 est représenté sur la figure V.32.

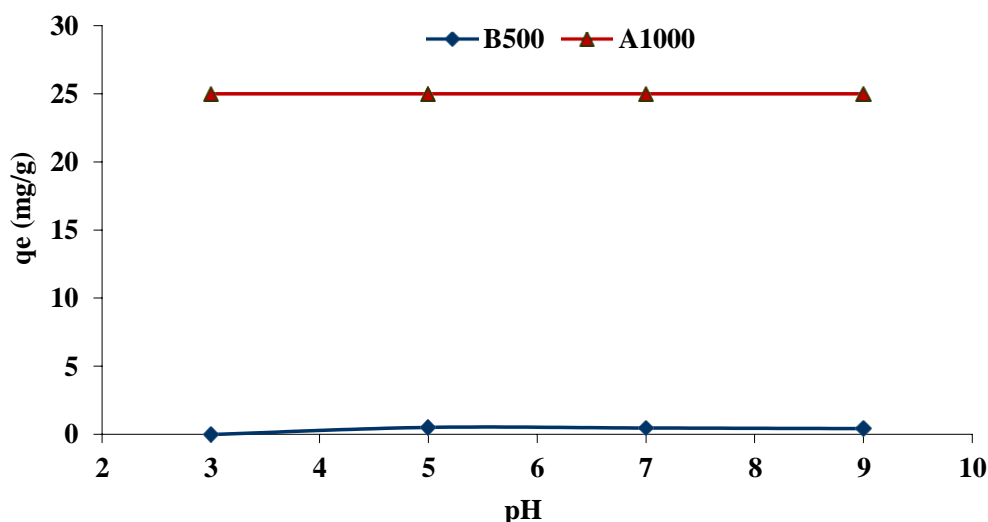


Figure V.32: Effet du pH sur l'adsorption du colorant ETL par B500 et A1000.

A travers l'effet du pH sur l'adsorption du colorant ETL par B500, on constate qu'il n'y a pas de rétention notable du colorant. Il semble que le colorant n'a aucune affinité pour le matériau sur toute la gamme de pH. En revanche, le matériau A1000 manifeste une grande affinité envers le colorant ETL, et cela sur toute la gamme de pH. Ce résultat est en parfait accord avec les résultats obtenus précédemment (adsorption du colorant SRL-150), et confirme aussi que le pH n'influe pas sur l'élimination du colorant ETL par A1000.

V.2.2. Cinétique d'adsorption

Pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, nous avons étudié la cinétique d'adsorption du colorant industriel ETL sur la boue A1000, pour cela on a choisi un intervalle de temps de contact de 5 à 210 min. l'essai est effectué à pH naturel (pH= 5,63) et à deux concentrations initiales : 50 et 100mg/L ; cela nous permettra d'étudier l'effet de la concentration initiale sur la cinétique. (Figure V.33)

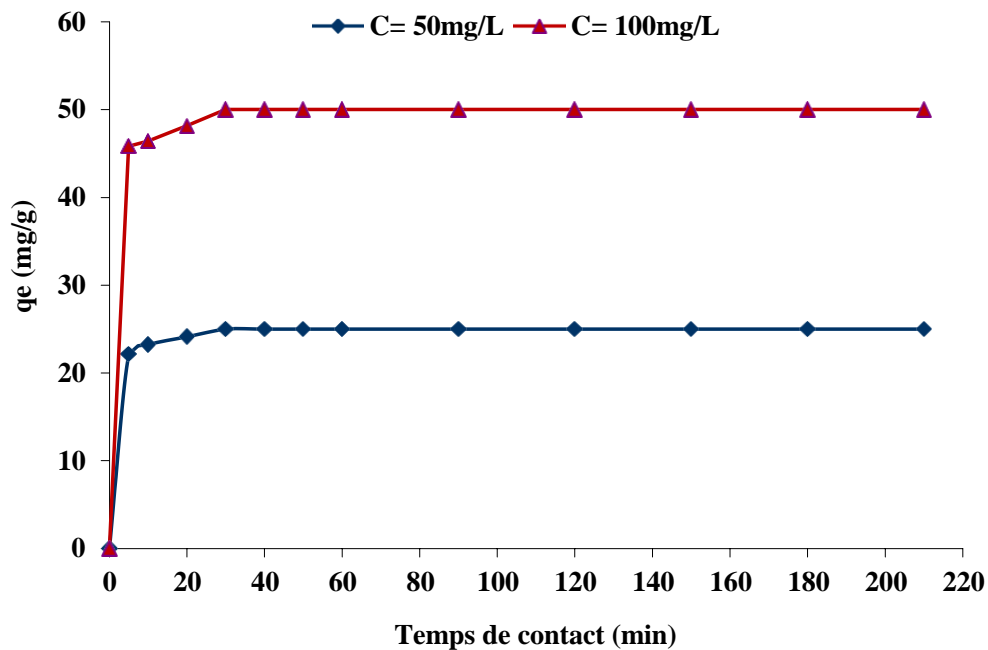


Figure V.33: Cinétique d'adsorption du colorant ETL sur l'A1000.

L'adsorption du colorant ETL sur la boue A1000 est très rapide dès les premières minutes de contact (Figure V.33). Quel que soit la concentration initiale, l'équilibre est atteint au bout de 30 min de contact avec une élimination totale, correspondant à une capacité d'adsorption de 25mg/g pour la concentration initiale de 50mg/L, et 50mg/g pour une concentration initiale de 100mg/L. la même tendance a été observée pour le colorant SRL-150.

❖ *Modélisation de la cinétique*

Les mêmes modèles utilisés précédemment dans l'élimination du colorant orange benzoïque (SRL-150), sont utilisés dans l'élimination du colorant ETL par la boue A1000. Les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire sont représentés sur les figures V.34, V.35 et V.36 respectivement, et les paramètres calculés pour les différents modèles sont regroupés dans le tableau V.7.

Les résultats obtenus (Tableau V.7), montrent que l'adsorption du colorant ETL par A1000 suit parfaitement le modèle pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation R^2 égale à l'unité et les quantités d'adsorption maximales presque égales aux quantités d'adsorption calculées. En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h , A1000 adsorbe très rapidement le colorant ETL. Des résultats similaires ont été publiés par Ho et McKay (1999) [23], qui attestent que la cinétique de la plupart des matériaux solides étudiés suivent le modèle de pseudo-second ordre.

Bien que les valeurs des coefficients de détermination R^2 , sont relativement correctes ($R^2 > 0,9$), les valeurs des quantités adsorbées calculées, sont inférieurs à celles obtenues expérimentalement. Ceci va dans le sens que le modèle cinétique pseudo-premier ordre n'est pas en total adéquation avec nos résultats. Par ailleurs, le modèle de diffusion intra-particulaire, est loin d'être applicable à nos résultats.

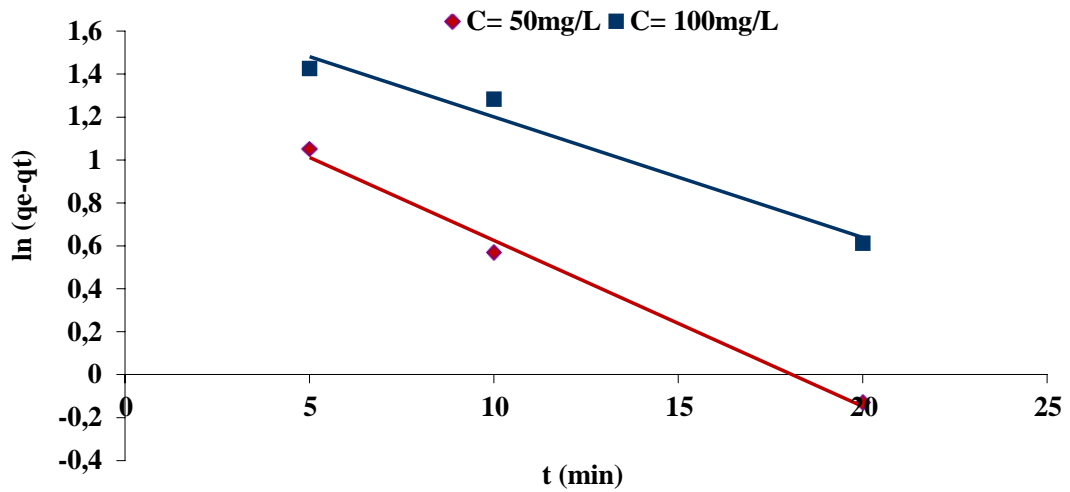


Figure V.34 : Modélisation de la cinétique d'élimination du colorant ETL par A1000 selon le modèle de pseudo-premier ordre.

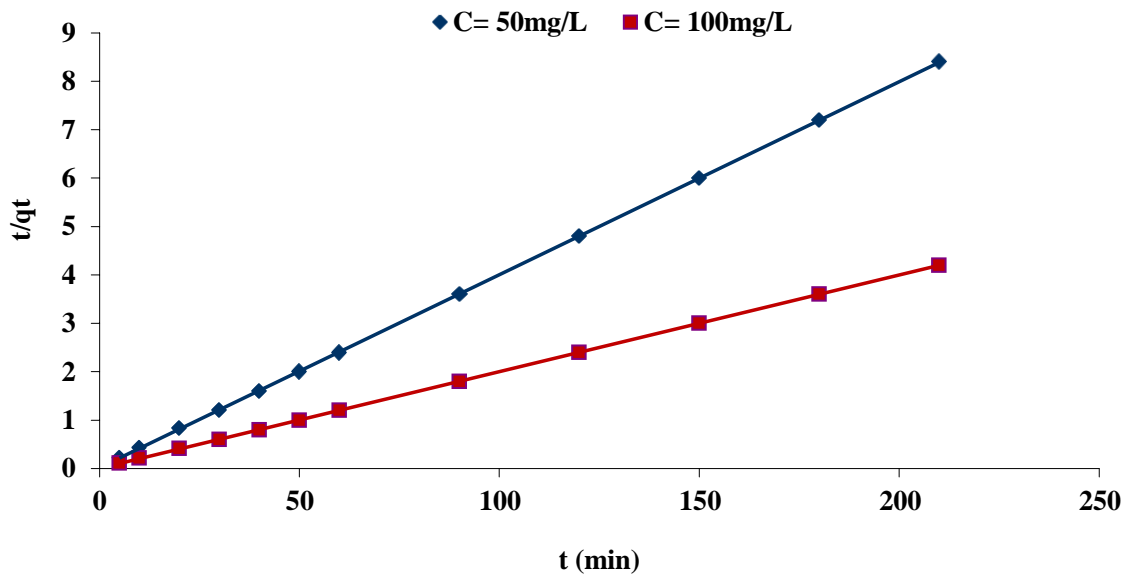


Figure V.35 : Modélisation de la cinétique d'élimination du colorant ETL par A1000 selon le modèle de pseudo-second ordre.

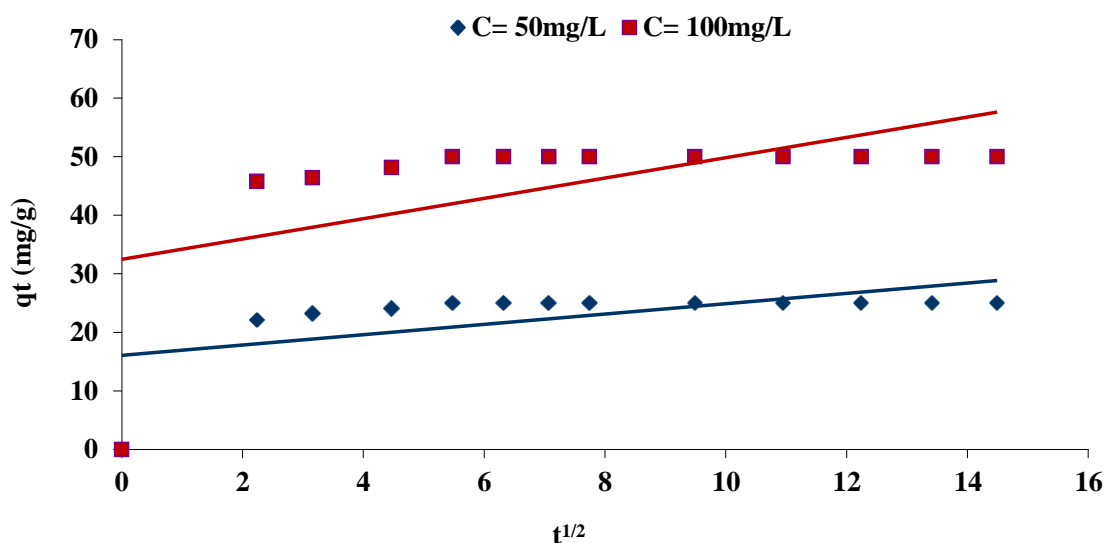


Figure V.36 : Modélisation de la cinétique d'élimination du colorant ETL par A1000 selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Tableau V.7 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant ETL selon les trois modèles à température ambiante.

C (mg/L)	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre				Diffusion intra-particulaire		
	$q_{e\text{exp}}$ (mg.g ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	k_1	R^2	q_e (mg.g ⁻¹)	k_2	h	R^2	K_{id}	l	R^2
50	25	4,05	0,178	0,9927	25,06	0,099	62,5	1	0,8831	16,059	0,3309
100	50	5,81	0,129	0,9719	50,25	0,053	135,13	1	1,7346	32,46	0,3194

V.2.3. Isotherme d'adsorption

Afin de mieux cerner notre sujet, nous nous sommes intéressés à l'examen de l'adsorption du colorant ETL sur le matériau A1000 et d'étudier les isothermes d'adsorption à différentes températures. Les résultats correspondants sont donnés sur la Figure V.37 et ceux relatifs à la linéarisation et non linéarisation, selon les modèles de Langmuir et Freundlich, et les modèles de Redlich-Peterson et Sips, sont regroupés dans le Tableau V.8.

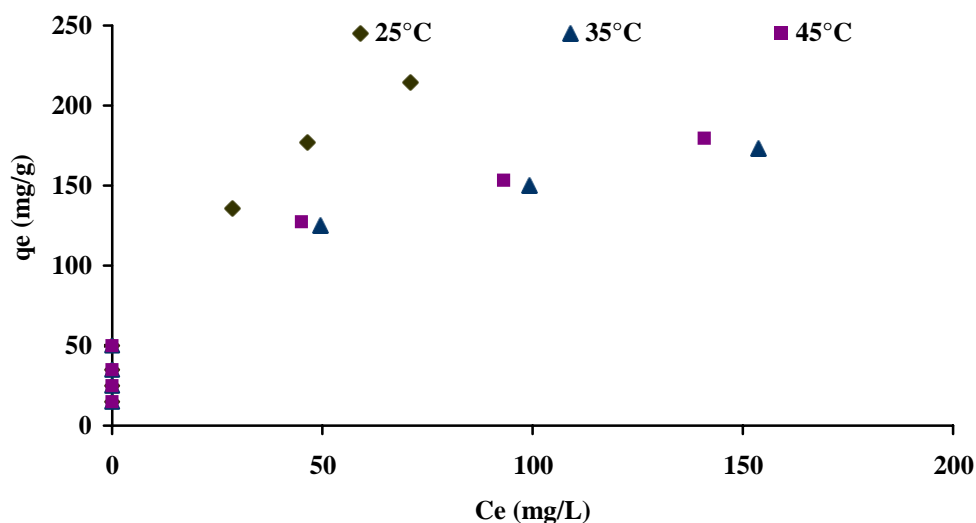


Figure V.37 : Isotherme d'adsorption du colorant ETL sur la boue A1000.

L'allure des courbes de la figure V.37, met en évidence des courbes similaires pour les trois températures étudiées ; et qui sont de type H (sous-groupe 1). La comparaison de l'efficacité de rétention du colorant ETL sur A1000 montre de façon générale une bonne adsorbabilité à la température ambiante ($T = 25^{\circ}\text{C}$) avec une capacité de 214,52 mg/g. Quand la température passe à 35 et 45°C , on remarque une diminution dans la capacité qui passe à 179,58 mg/g à 45°C . Il faut noter, par ailleurs que les valeurs obtenues aux deux températures 35 et 45 sont rapprochées.

En se basant sur les valeurs du coefficient de corrélation R^2 , on remarque que le modèle de Langmuir linéaire et non linéaire donne de bons résultats par rapport à celui de Freundlich et Sips. Les valeurs des quantités d'adsorption expérimentales et théoriques sont proches, et cela pour le modèle de Langmuir linéaire par rapport à Langmuir non linéaire.

On peut dire aussi que le modèle de Freundlich non linéaire donne des valeurs de la constante K_F élevées. La valeur de K_F augmente, cela suggère une capacité d'adsorption plus grande. Le coefficient de Freundlich « n » donne des informations concernant l'hétérogénéité de la surface et l'affinité entre l'adsorbé et l'adsorbant. On remarque dans nos résultats que les valeurs de n dépassent l'unité, d'après Rozada et al., 2003 [24], l'adsorption est plus favorable à des valeurs de n comprises entre 0 et 1.

Tableau V.8 : paramètres de linéarisation des modèles de Langmuir, Freundlich et Sips.

Boues	Langmuir linéaire				Freundlich linéaire			
	qe_{exp} (mg.g ⁻¹)	qm (mg.g ⁻¹)	K_L (L.g ⁻¹)	R^2	K_F (L.g ⁻¹)	n	R^2	
25	214,52	204,08	0,224	0,9167	2,13	28,22	0,8787	
35	173,12	166,66	0,342	0,9850	2,74	28,54	0,8563	
45	179,58	172,41	0,351	0,9826	2,65	28,54	0,8599	
	Langmuir non linéaire			Freundlich non linéaire				
	qm (mg.g ⁻¹)	K_L (L.g ⁻¹)	R^2	K_F (L.g ⁻¹)	n	R^2		
25	347,43	0,022	0,9879	1,84	21,67	0,9869		
35	208,08	0,029	0,9855	3,48	40,64	0,9859		
45	216,81	0,030	0,9858	3,31	39,88	0,9865		
	Redlich-peterson				Sips			
	K_R (L.g ⁻¹)	a_R (L.g ⁻¹)	β	R^2	ms	K_S (L.mg ⁻¹) ^{ms}	qms (mg.g ⁻¹)	R^2
25	Non déterminé				154,77	5,12	15,19	0,8786
35	Non déterminé				149,59	2,68	8,33	0,9641
45	Non déterminé				153,49	2,86	18,99	0,9626

V.2.4 Grandeurs thermodynamiques

L'influence de la température a été étudiée pour déterminer les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant ETL sur la boue A1000. Des quantités de boue de 50 mg sont ajoutées à un volume de 50 mL de solution de colorant, à une concentration initiales de 400mg/L, et au pH naturel. Le mélange est agité pendant 60 minutes et centrifugés afin de déterminer la concentration initiale de colorant.

La variation de LnKd en fonction de 1/T est tracée sur la figure V.38, et les paramètres thermodynamiques sont récapitulés dans le tableau V.9.

On constate sur le tableau V.9, que le même comportement de la boue pour l'adsorption du colorant SRL-150 est obtenu pour le colorant ETL. Les valeurs des paramètres thermodynamiques, montrent clairement que le phénomène d'adsorption est spontané, d'après les valeurs de ΔG qui sont négatives. La valeur négative de ΔH indique que le processus est exothermique, l'augmentation de la température induit à la diminution du taux d'adsorption. Et la valeur de ΔS négative, indique une affinité entre le colorant ETL et la surface de A1000. Des résultats similaires ont été rapportés par *Iddou et al (2008)* [25], lors de l'adsorption du Cr(III) sur une boue biologique.

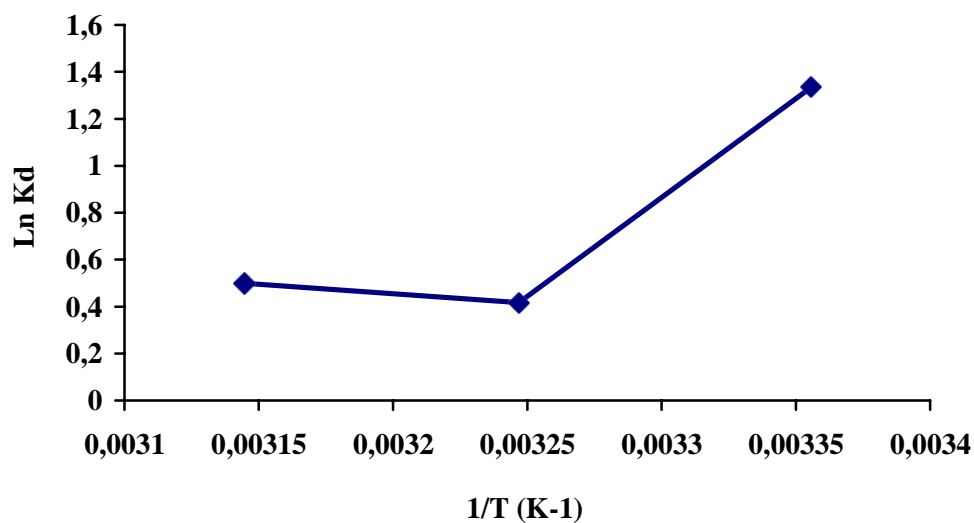


Figure V.38 : Evolution de ln Kd en fonction de 1/T du colorant ETL.

Tableau V.9 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant ETL sur A1000.

Température (K)	A1000		
	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (J/mol)
298	-33,337	-99,76	-3608,72
308			-2610,92
318			-1613,32

V.2.5. Comparaison de l'adsorption des deux colorants

Dans cette partie, on veut présenter l'effet de la nature des colorants : Orange benzoïque SRL-150 et le jaune bemacid ETL, sur la capacité d'adsorption du matériau A1000.

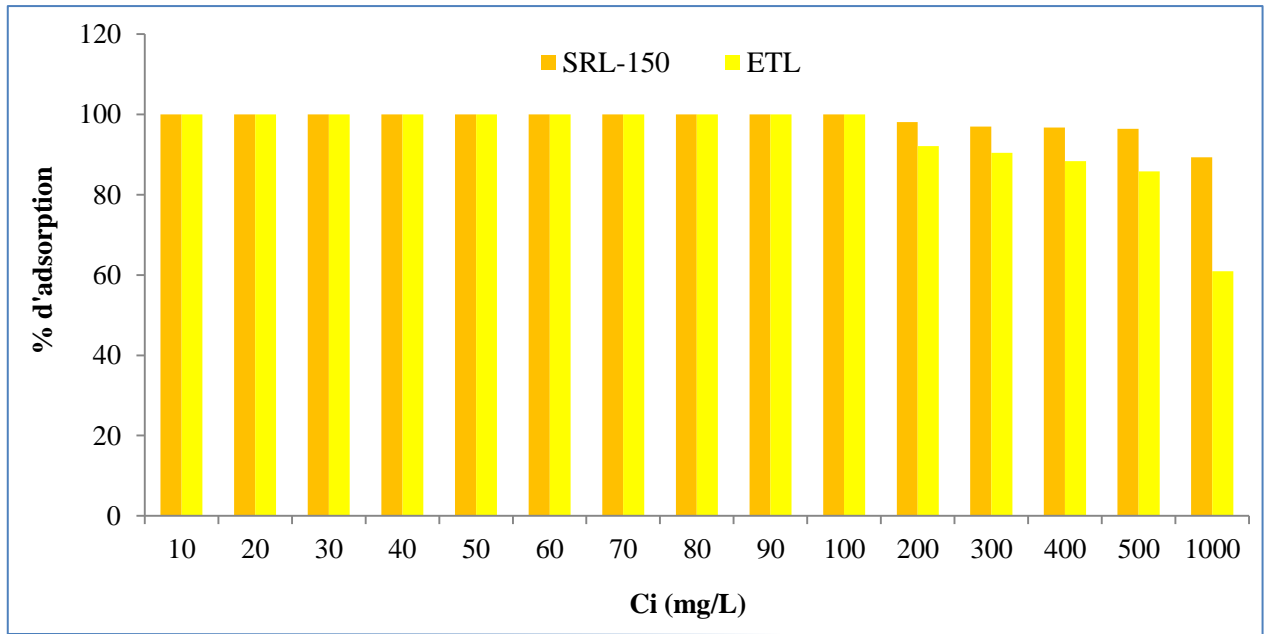


Figure V.39 : Pourcentage d'adsorption de colorants SRL-150 et ETL par la boue A1000. (m/V = 2g/L et T= 25°C).

Sur la figure V.39, on remarque que la boue A1000 présente une grande affinité vers le colorant orange SRL-150, par rapport au colorant jaune ETL. La capacité d'adsorption maximale enregistrée est de 446,73 mg/g pour le SRL-150, et elle est de 304,82 mg/g pour le colorant ETL et ce, pour une concentration initiale de 1000 mg/L.

Références bibliographiques

- [1] E. Errais, J. Duplay, F. Darragi, I. M'Rabet, A. Aubert, F. Huber and G. Morvan, *Desalination*, 275 (2011) 74.
- [2] F. Herrera, A. Lopez, G. Mascolo, P. Albers and J. Kiwi, *Applied Catalysis B: Environmental*, 29 (2001) 147.
- [3] A. Froideval, Docteur de l'Université Louis Pasteur - Strasbourg I (2004).
- [4] W. Li, Q. Yue, P. Tu, Z. Ma, B. Gao, J. Li and X. Xu, *Chemical Engineering Journal*, 178 (2011) 197.
- [5] S. Veli and B. Alyüz, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2007) 226.
- [6] A.S. A. Aarfane , M. El Krati , S. Tahiri , M. Monkade, E.K. Lhadi , M. Bensitel J. *Mater. Environ. Sci*, 5 (6) (2014) 1927.
- [7] Y.L. Larakeb M., Achour S., *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°19 (2014) pp. 87.
- [8] F.A.A. N Abdus-Salam, *African Journal of Science and Technology*, vol. 6, no. 2 (2005) pp. 55
- [9] H.P. Vu and J.W. Moreau, *Chemosphere*, 119 (2015) 987.
- [10] M.M.M. Jiunn-Fwu Lee, Stephen A. Boyd and Cary T. Chiou *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, , 85 (1989) 2953.
- [11] S. Wong, N.A.N. Yac'cob, N. Ngadi, O. Hassan and I.M. Inuwa, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, (2017).
- [12] T.L. Silva, A. Ronix, O. Pezoti, L.S. Souza, P.K.T. Leandro, K.C. Bedin, K.K. Beltrame, A.L. Cazetta and V.C. Almeida, *Chemical Engineering Journal*, 303 (2016) 467.
- [13] G.G. Sonai, S.M.A.G.U. de Souza, D. de Oliveira and A.A.U. de Souza, *Journal of Environmental Management*, 168 (2016) 149.
- [14] D.G. Kinniburgh, *Environ. Sci. Technol.*, 20 (9 (1986) pp 895.
- [15] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa and D. Smith, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (1960) 3973.
- [16] S. Kacha, M.S.Ouali. and E.S. ELMALEH, *Rev. Sci. Eau*, 2 (1997) 233.
- [17] S. Bekkouche, thèse de doctorat. Université Mentouri Constantine, (2012).

- [18] G.R.A.E. Ruiz-Hitzky, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71 (2003) 751.
- [19] G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert and C. Robert, *Separation and Purification Technology*, 53 (2007) 97.
- [20] S. Zeng, S. Duan, R. Tang, L. Li, C. Liu and D. Sun, *Chemical Engineering Journal*, 258 (2014) 218.
- [21] F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener and A. Khelifa, *Desalination and Water Treatment*, 57 (2016) 14609.
- [22] M. Yazdani, T. Tuutijärvi, A. Bhatnagar and R. Vahala, *Journal of Molecular Liquids*, 214 (2016) 149.
- [23] Y.S. Ho and G. McKay, *Process Biochemistry*, 34 (1999) 451.
- [24] F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, J. Martin-Villacorta and M. Otero, *Bioresource Technology*, 87 (2003) 221.
- [25] A. Iddou and M.S. Ouali, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 66 (2008) 240.

Le cadmium Cd(II) est utilisé pour de nombreux usages industriels, grâce à ses caractéristiques physiques intéressantes (bon conducteur de chaleur et d'électricité, caractéristique de dureté, possibilité d'alliages, propriété catalytiques, de malléabilité, etc.). La fabrication, l'utilisation ou l'élimination des produits contenant cet élément engendre par conséquent une pollution de l'environnement. Certaines activités agricoles sont également des apports diffus indirects de contamination du sol par le cadmium. Toutefois, depuis plusieurs années, son usage a été restreint ou interdit dans de nombreuses applications entraînant ainsi une diminution des contaminations ponctuelles ou diffuses du sol, de l'air ou de l'eau [1]. Dans cette partie, on a étudié l'adsorption du cadmium (Cd(II)) par le matériau à base de fer. L'influence de la concentration initiale et du pH sur sa cinétique d'adsorption par B100 a été étudiée. Les isothermes d'adsorption de Cd(II) sur B100, B500 et B1000 ont été établies.

VI. Elimination de Cadmium (II)

VI.1 Effet du pH

La valeur du pH de la solution métallique joue un rôle important dans tout le processus de sorption et particulièrement sur la capacité de sorption. La surface adsorbante crée une charge positive ou négative selon la valeur du pH de la solution.

L'effet du pH initial sur la sorption du cadmium sur B100 est illustré sur la figure VI.1.

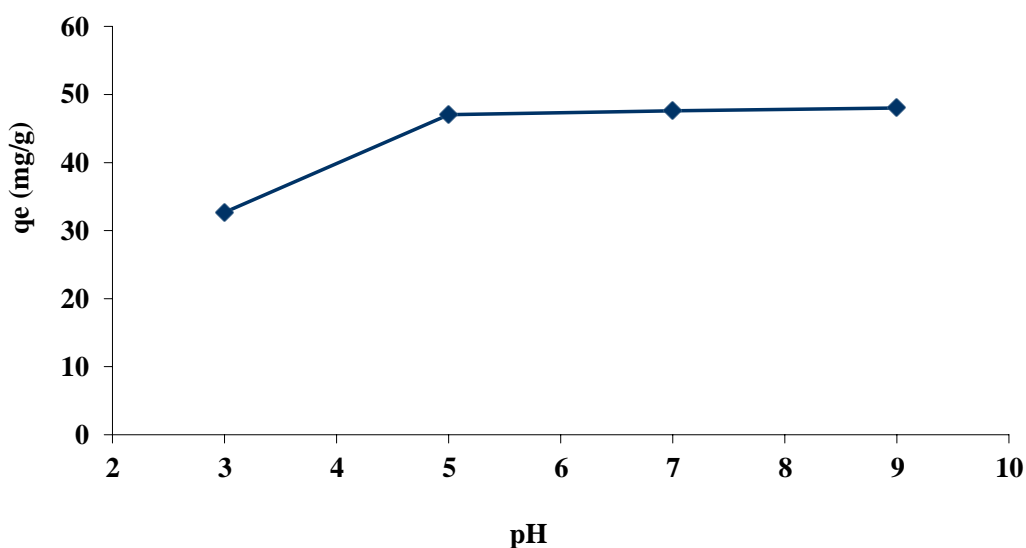


Figure VI.1 : Effet du pH sur l'adsorption du Cd(II) par B100.

Lorsque le pH de la solution métallique augmente de 3 à 9 (figure VI.1), on constate que l'élimination du Cd(II) augmente. En solution, et ayant un pH =3, il y aurait une compétition entre les protons et les ions métalliques dans l'adsorption sur les groupes hydroxyles de la surface de B100, ce qui entraîne une diminution de la quantité adsorbée de Cd(II). De plus, lorsque les sites actifs sont protonés, la surface du matériau devient chargée positivement, donc l'adsorption des ions métalliques en solution sur cette surface sont moins susceptibles de se produire.

C'est pourquoi que l'adsorption des ions du Cd(II) sur la surface de B100 est une interaction non-électrostatique. Le mécanisme de l'adsorption du métal sur la surface de l'oxyde de fer (>SOH) est donné selon l'équation (VI.1) [2].



On peut constater que quand le pH de la solution augmente, le degré de protonation de la surface des hydroxyles diminue, donc l'adsorption du cation métallique est favorable et il en résulte une augmentation dans l'élimination. A pH 7 et plus, la précipitation de Cd (II) sous forme d'hydroxyde est susceptible de se produire. L'élimination des ions métalliques à ces valeurs de pH pourraient être attribuées à la fois à la précipitation d'hydroxyde métallique et l'adsorption des ions métalliques. Les résultats observés dans notre étude sont agrémenté avec les résultats obtenus par Phuengprasop et al. (2011) [3].

VI.2. Etude cinétique

VI.2.1. Effet de la concentration initiale sur la cinétique

L'influence de la concentration initiale sur la cinétique de sorption de Cd(II) a été étudiée pour des concentrations de 25 et 50 mg/L et à pH = 5. La courbe cinétique expérimentale est représentée sur la figure VI.2.

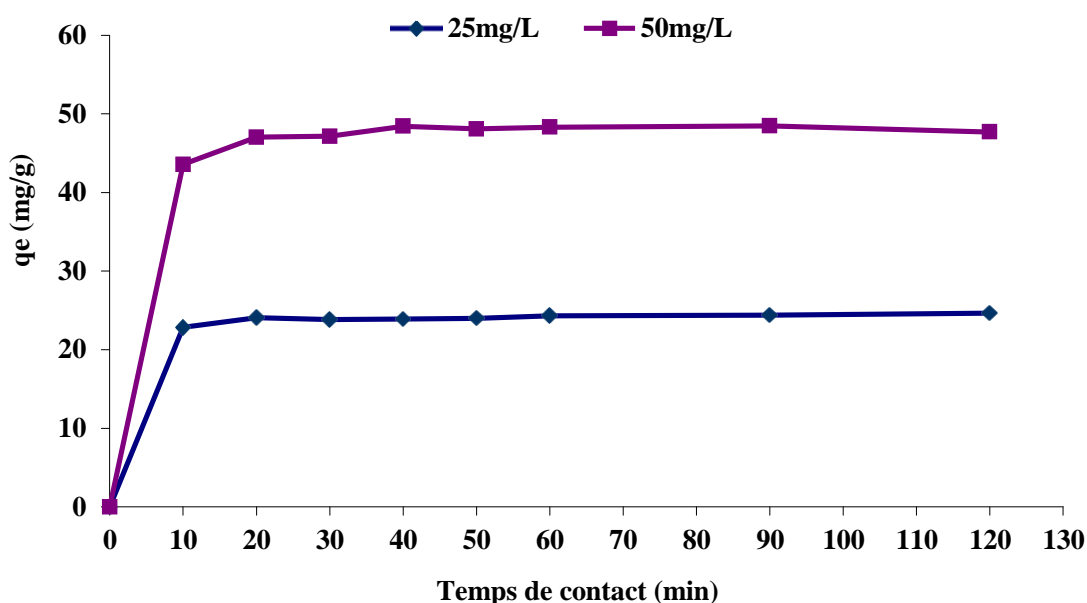


Figure VI.2 : Effet de la concentration initiale sur la sorption du Cd(II) sur B100 (pH= 5, m/v= 1g/L et T= 25°C).

Les résultats, illustrés dans la figure VI.2, montrent clairement que, quel que soit la concentration initiale, les courbes cinétiques obtenues ont la même forme caractérisée par une forte sorption du cadmium dès les premières minutes de contact B100-Cd et qui s'atténue pour atteindre un état d'équilibre vers environ 20 minutes. Cela indique qu'il n'y a aucune influence sur le temps d'équilibre. Diverses études réalisées sur des métaux lourds tels que le zinc ou le cadmium confirment la rapidité des réactions de rétention de ces éléments par différents matériaux [4-6].

VI.2.2. Effet du pH sur la cinétique

L'influence du pH sur la cinétique de sorption de cadmium Cd(II) a été étudiée pour une concentration initiale de 50 mg/L. Le pH des suspensions est ajusté à 3, 5, 7 et 9 en utilisant des solutions de HNO₃ (0,1N) et de NaOH (0,1N). Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure VI.3.

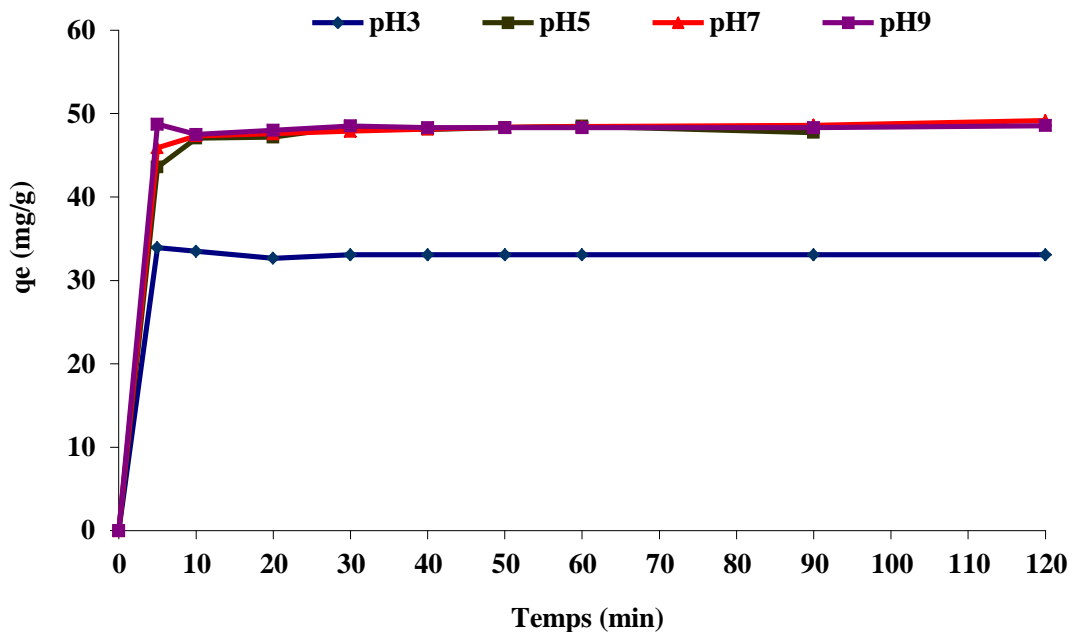


Figure VI.3 : Effet du pH sur la sorption du Cd(II) sur la boue brute (B100) ($C_i = 50 \text{ mg/L}$, $m/V = 1 \text{ g/L}$ et $T = 25^\circ\text{C}$).

Sur la figure VI.3, on remarque une augmentation de la quantité de Cd(II) adsorbée en fonction de l'augmentation du pH de la solution. A partir de pH 5, aucun effet significatif n'est noté. En effet, tous les résultats sont presque identiques se traduisant par des courbes confondues. Les capacités enregistrées sont de l'ordre de 48 mg/g. A pH 3, la capacité d'adsorption enregistrée atteint 33,08 mg/g. ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus précédemment dans l'étude de l'effet du pH. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que quel que soit le pH initial de la solution de Cd(II), la cinétique est rapide dès les premières minutes, et elle atteint le palier de saturation au bout de 20 minutes, ce qui nous laisse dire que la cinétique n'est pas influencée par le pH. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Ghodbane et al (2008) [7] dans le cas de l'élimination de Cd (II) par l'écorce d'eucalyptus qui était favorable à pH = 5 au bout de 30 min.

❖ Modélisation de la cinétique

La modélisation de la cinétique d'adsorption de Cd(II) est réalisée en utilisant les modèles décrits précédemment : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et la diffusion intra particulaire.

Les figures IV.4-6 montrent les formes linéaires du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre, et de la diffusion intra particulaire. Les valeurs des constantes de vitesse et les coefficients de régression empiriques sont rassemblés dans le tableau VI.1.

A partir du tableau VI.1, on peut constater que quel que soit la concentration initiale de Cd(II), les résultats obéissent au modèle de pseudo-second ordre, avec des valeurs de coefficients de corrélation (R^2) presque égale à l'unité et des capacités d'adsorption calculées presque égales aux quantités d'adsorption déterminées expérimentalement. Ce modèle indique que l'étape limitant l'adsorption est chimique entre le Cd(II) et B100. Par contre, les deux modèles de pseudo-premier ordre et la diffusion intra particulaire ne sont pas valides.

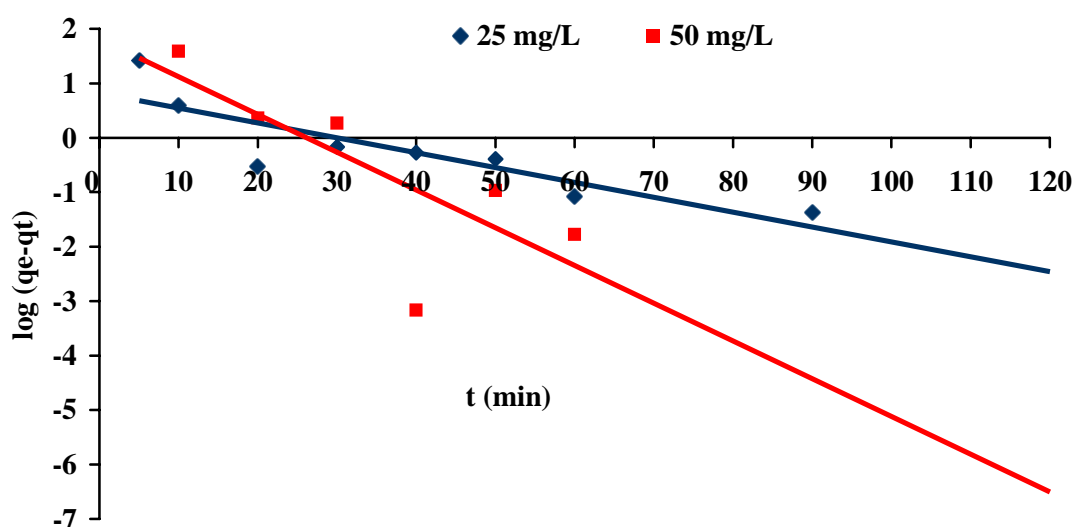


Figure VI.4 : Cinétique pseudo-premier ordre de l'adsorption de Cd(II) sur B100 à différentes concentrations.

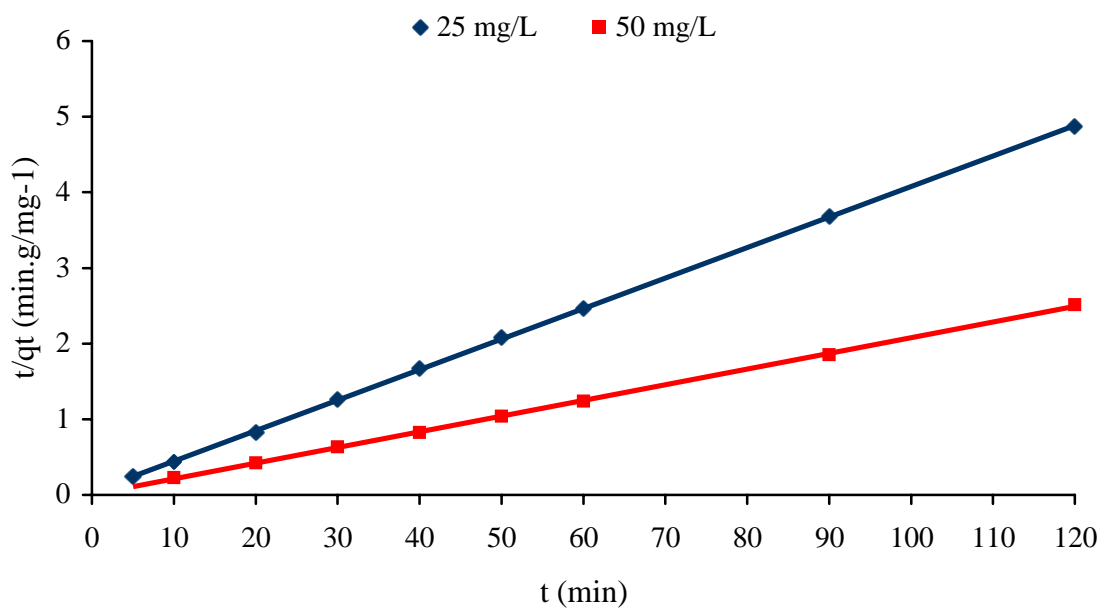


Figure VI.5 : Cinétique pseudo-second ordre de l'adsorption de Cd(II) sur B100 à différentes concentrations.

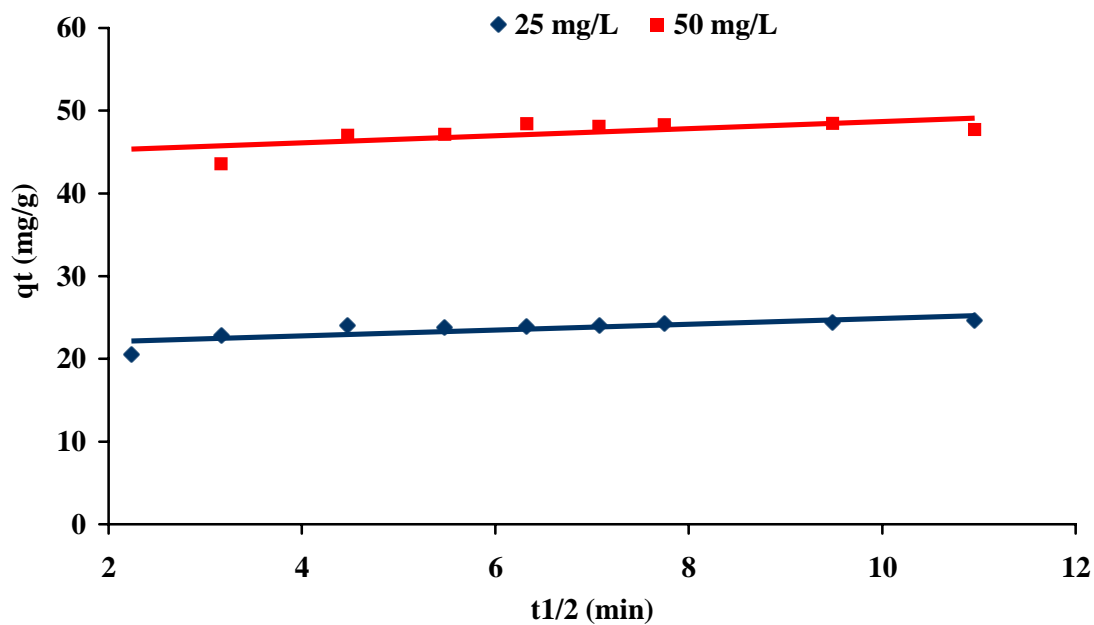


Figure V.6 : Tracé du modèle de la diffusion intra particulaire de l'adsorption de Cd(II) B100 à différentes concentrations.

Tableau VI.1 : Constantes cinétique de l'adsorption du Cd(II) sur la boue B100 (effet de la concentration)

<i>C</i> (mg.L ⁻¹)	<i>Pseudo-premier ordre</i>				<i>Pseudo-second ordre</i>				<i>Diffusion intra-particulaire</i>		
	<i>q_e^{exp}</i> (mg.g ⁻¹)	<i>q_e</i> (mg.g ⁻¹)	<i>k₁</i> (min ⁻¹)	<i>R</i> ²	<i>q_e</i> (mg.g ⁻¹)	<i>k₂</i> (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	<i>h</i> (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	<i>R</i> ²	<i>K_{id}</i> (g/g.min ^{1/2})	<i>l</i> (mg.g ⁻¹)	<i>R</i> ²
25	24,66	2,25	0,062	0,7535	24,81	0,036	22,32	0,9999	0,3476	21,42	0,6213
50	48,47	6,12	0,159	0,5769	48,30	0,051	119,04	0,9997	0,4309	44,40	0,4634

Les mêmes modèles cinétiques sont utilisés pour l'étude de l'effet du pH sur la cinétique d'adsorption du Cd(II) sur B100.

Les figures VI.7-9 montrent les différentes allures des courbes cinétiques selon les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et la diffusion intra particulaire. Le tableau VI.2 regroupe les paramètres des modèles étudiés.

D'après les résultats du tableau VI.2, on remarque que, quel que soit le pH initial de la solution métallique, le modèle de pseudo-second ordre décrit convenablement nos résultats avec des coefficients de corrélation R^2 égale à l'unité et des capacités d'adsorption calculées presque égale aux capacités déterminées expérimentalement. Les deux autres modèles, pseudo-premier ordre et la diffusion intra particulaire ne sont pas adéquats à nos résultats.

Des travaux similaires ont été publiés par l'équipe de Hamdaoui et al [7-10], qui stipulent que le modèle de pseudo-second ordre est mieux adapté pour tous les systèmes d'élimination de Cd(II) et colorants sur plusieurs matériaux.

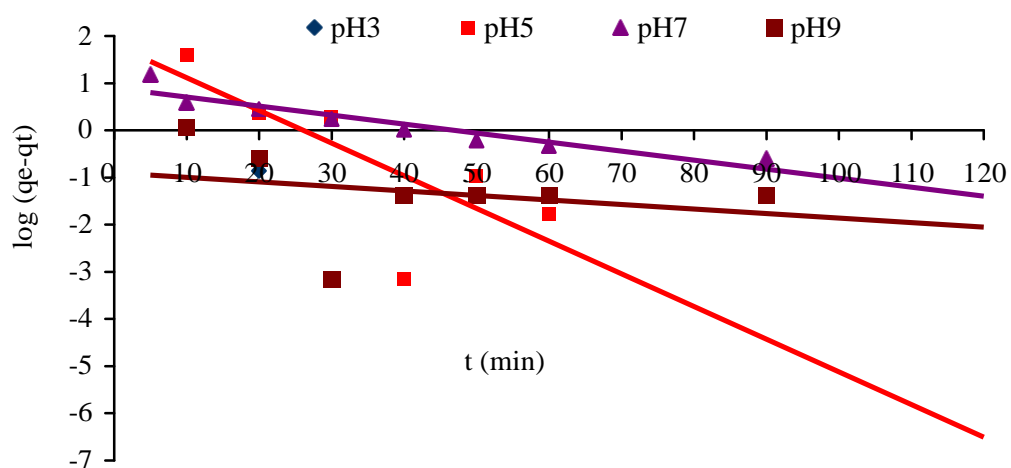


Figure VI.7 : Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption de Cd(II) sur B100 à différents pH.

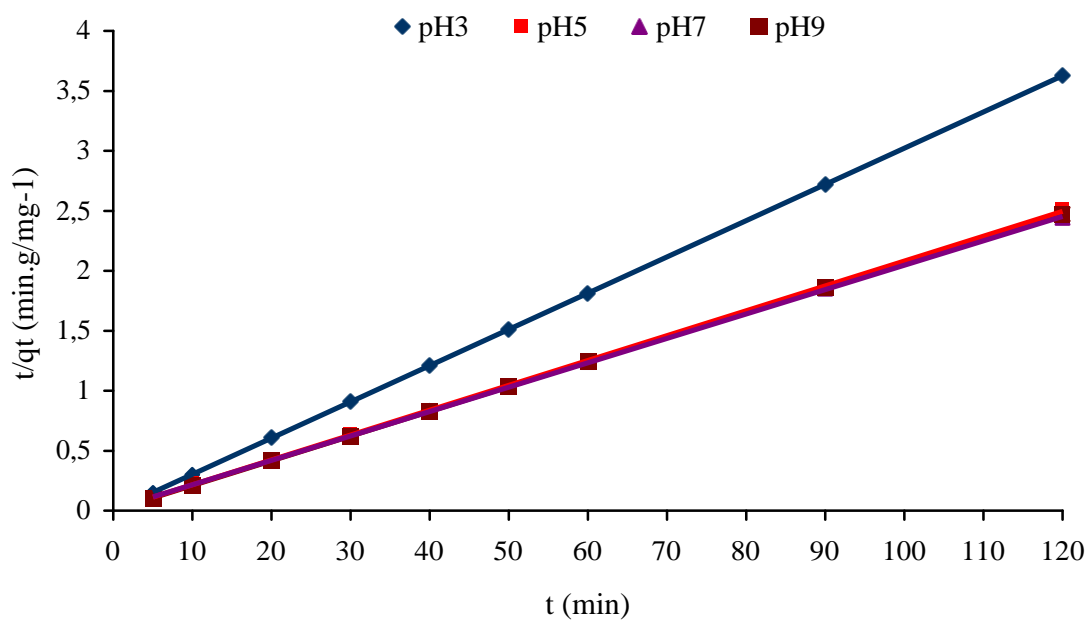


Figure VI.8 : Cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption de Cd(II) sur B100 à différents pH.

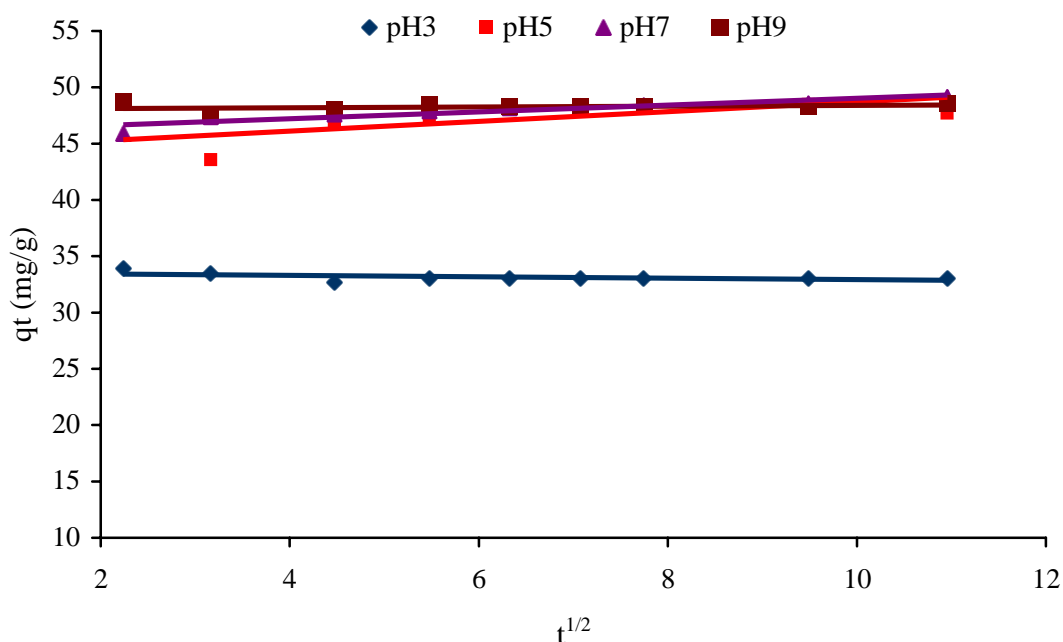


Figure VI.9 : Tracé du modèle de la diffusion intra particulaire de l'adsorption de Cd(II) sur B100 à différents pH.

Tableau VI.2 : Constantes cinétique de l'adsorption de Cd(II) sur la boue B100 (effet du pH)

pH	Pseudo-premier ordre				Pseudo-second ordre				Diffusion intra-particulaire		
	$q_{e_{exp}}$ (mg.g ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg.g ⁻¹)	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	R^2	K_{id} (min ^{1/2})	l (mg.g ⁻¹)	R^2
3	33,08	---	---	---	33,11	---	---	1	---	---	---
5	48,47	6,12	0,159	0,5769	48,30	0,051	119,04	0,9997	0,4309	44,40	0,4634
7	48,13	2,44	0,043	0,8854	49,26	0,029	71,94	0,999	0,3034	46,014	0,8499
9	48,30	---	---	---	48,54	0,132	312,5	1	0,0363	48,056	0,0842

VI.3. Isotherme d'adsorption

Pour tester l'effet de traitement thermique des boues sur l'élimination du Cd(II), des isothermes d'adsorption ont été établies en mettant en contact 0,05g de boue brute (B100) et les boues traitées B500 et B1000 dans 50mL de solution de Cd (II).

Des concentrations de cadmium de : 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 100 mg.L⁻¹ sont utilisées pour établir cette isotherme. Le pH des suspensions est ajusté à 5, et le temps de contact est fixé pour une durée de 60 min (résultat déterminé après l'étude cinétique). Les résultats obtenus sont montrés sur la figure VI.10.

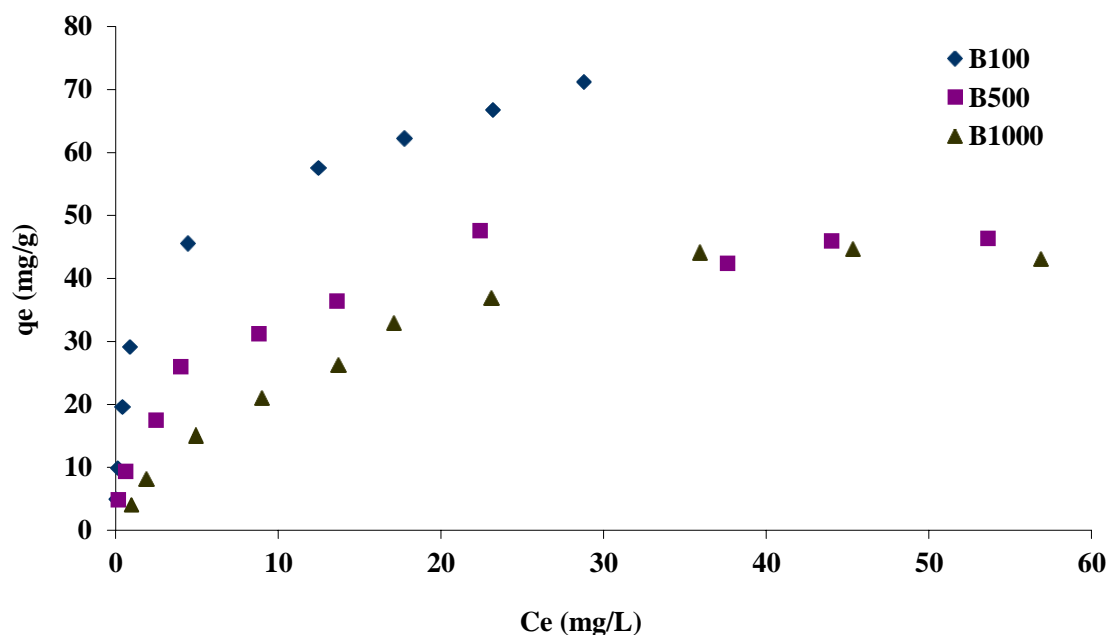


Figure VI.10 : Isotherme d'adsorption du Cd(II) sur les boues B100, B500 et B1000.

Les courbes, illustrés sur la figure VI.10, montrent que les isothermes d'adsorption sont de type de type L ($n > 1$) selon la classification de Giles [11], correspondant à la formation d'une monocouche du Cd(II) sur la surface des matériaux. On remarque sur la même figure une augmentation de la quantité de Cd(II) fixé en fonction de l'augmentation de la concentration initiale. En effet, après un temps d'équilibre de 60 minutes, la capacité d'adsorption de Cd(II) sur la boue brute enregistre un accroissement de 4,95 à 71 mg/g, respectivement pour des concentrations de 10 à 100 mg/L. Pour les boues calcinées à 500 et 1000°C, nous constatons une diminution dans la quantité du Cd(II) fixé, en effet une valeur maximale de 46,34 mg/g est enregistrée pour B500 et une valeur de 44,64 mg/g pour B1000. La séquence d'efficacité est comme suit : B100 > B500 > B1000.

L'augmentation de la quantité sorbée du Cd(II) est peut être due principalement à la présence de la matière organique dans B100, qui a favorisé l'adsorption. La même tendance vis à vis du traitement thermique de la boue sur l'adsorption des métaux lourds a été également signalée par Phuengprasop et al. (2011) [3]. Ou peut-être due à la présence de la phase d'hydroxyde de fer amorphe (FeOOH) dans la boue brute. D'après Pierce et Moore (1982) [12], ils suggèrent que la forte capacité d'adsorption de l'arsenic sur un hydroxyde de fer amorphe (FeOOH) peut être expliquée par sa structure lâche et hydratée : les ions peuvent diffuser librement et ne sont pas limités aux sites de la surface externe.

❖ *Modélisation de l'isotherme*

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du Cd(II) sur les boues B100, B500 et B1000 sont analysés par quatre modèles : Langmuir et Freundlich (non linéaire et linéaire), Redlich-peterson et Sips.

Les tracés des modèles de Langmuir, Freundlich, Redlich-peterson et Sips sont présentés sur les figures VI.11-16. Les constantes équivalentes à chaque modèle sont résumées dans le tableau VI.3.

D'après les résultats regroupés dans le tableau VI.3, les isothermes d'adsorption du Cd (II) sur les boues ont donné une meilleure corrélation par le modèle de Langmuir linéaire et non linéaire, avec des coefficients de régression $R^2 \geq 0,98$ et des quantités d'adsorption maximales qui sont proche aux valeurs expérimentales ; indiquant une bonne adéquation de nos résultats avec ce modèle.

On constate aussi sur le même tableau, que nos résultats sont bien adaptés avec les modèles de Freundlich linéaire et non linéaire, Redlich-peterson et Sips avec des coefficients de corrélation qui dépasse les 0,97. L'allure de différentes courbes de ces modèles atteste la bonne adéquation entre les valeurs de qe théorique et celles déterminées expérimentalement.

Des résultats similaires ont été rapportés par Sheha 2007 [13], dans l'étude de l'élimination de césium (Cs) par un oxyde de fer synthétique et une magnétite naturelle. Les cinq modèles de l'isotherme d'adsorption de Cs sur les matériaux utilisés (Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich et Redlich-peterson) ont donné des résultats satisfaisant.

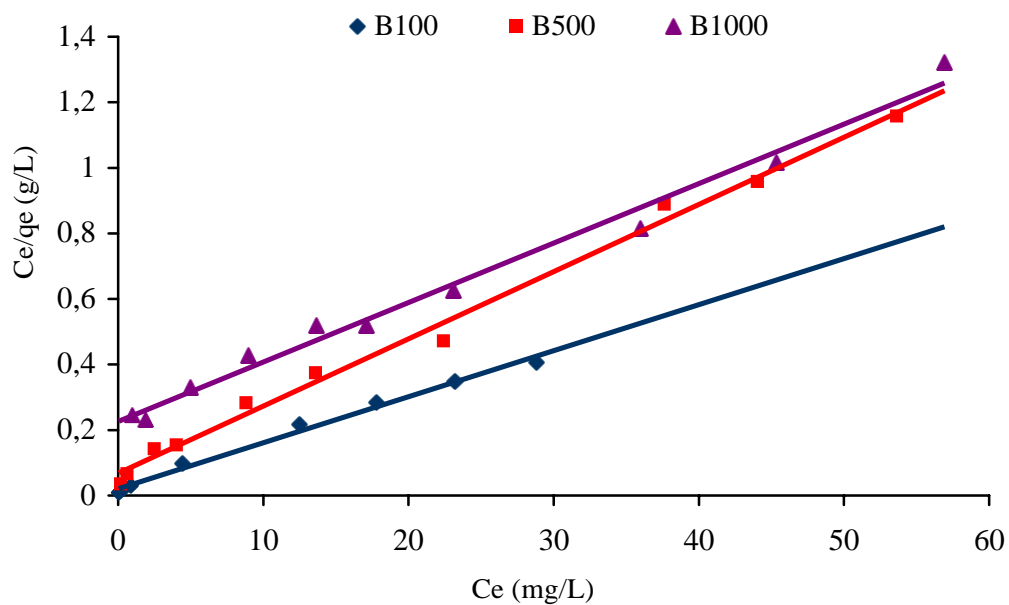


Figure VI.11 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Cd(II) : Langmuir linéaire.

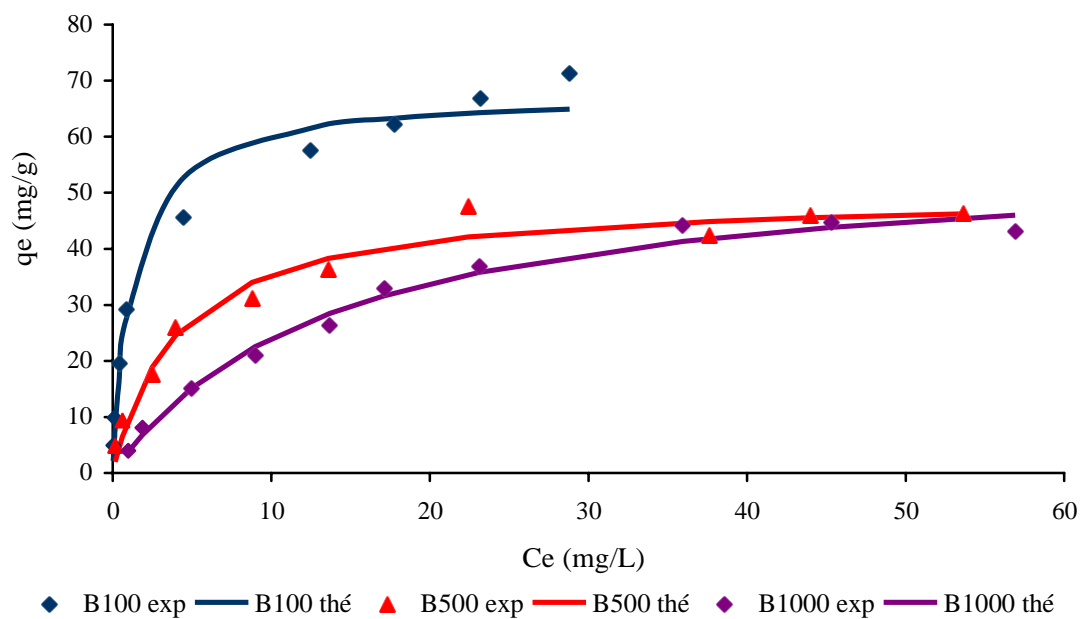


Figure VI.12 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Cd(II) : Langmuir non linéaire.

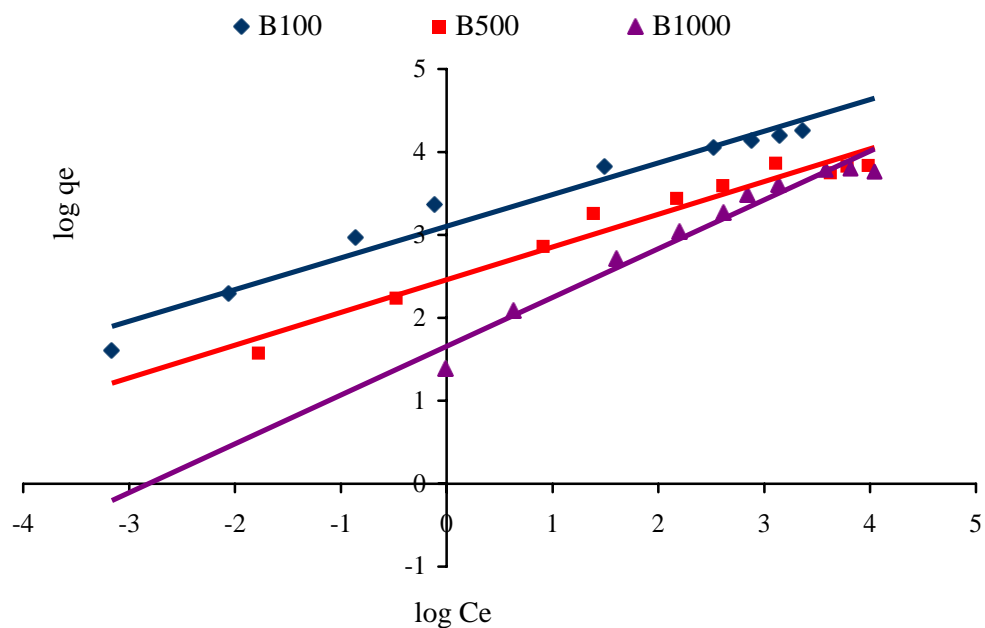


Figure VI.13 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Cd(II) : Freundlich linéaire.

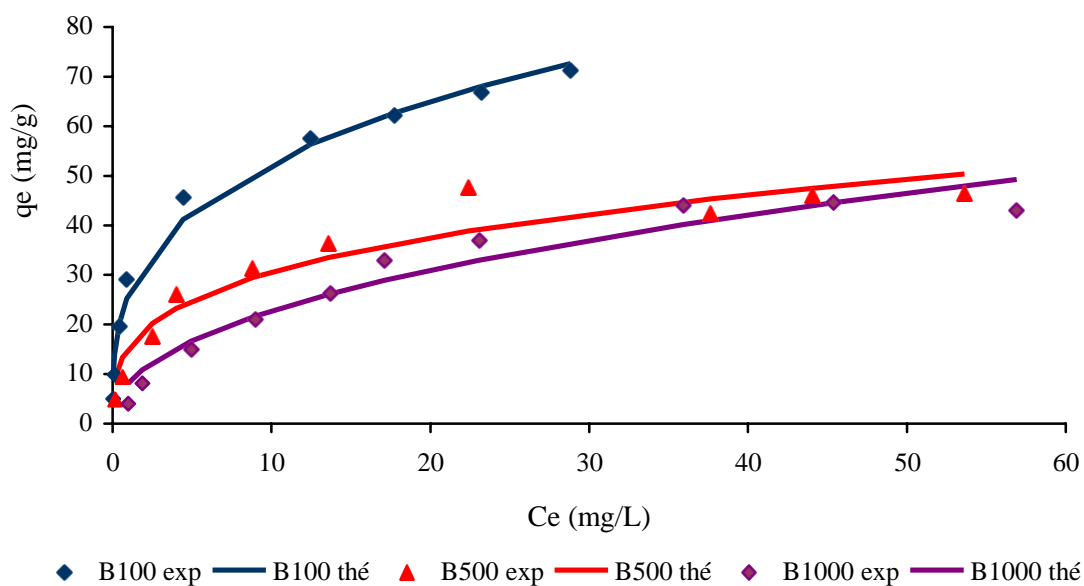


Figure VI.14 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Cd(II) : Freundlich non linéaire.

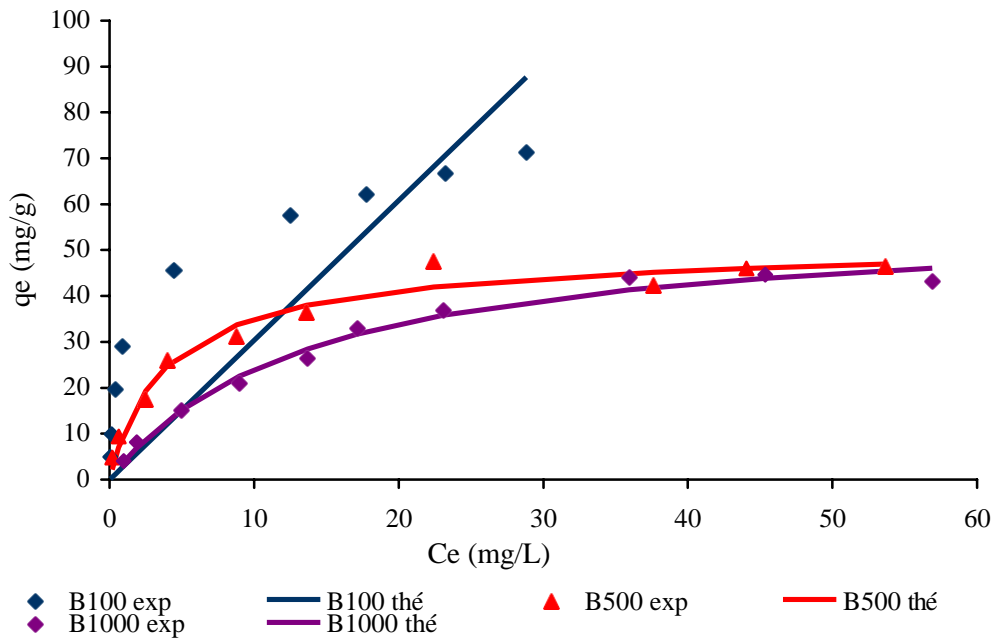


Figure V.15 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Cd(II) : Redlich-peterson.

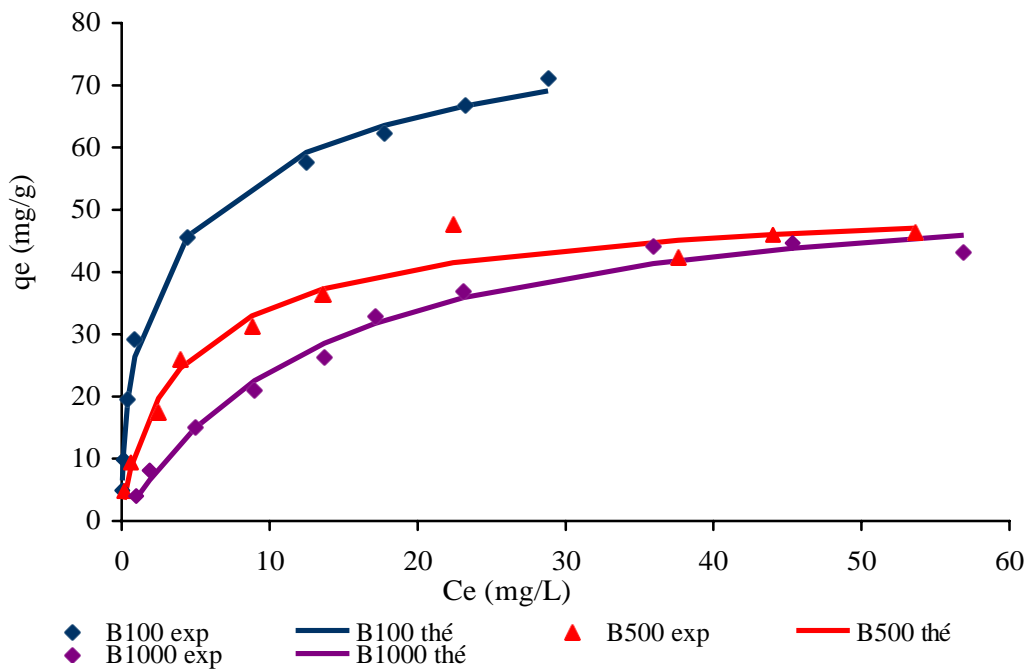


Figure V.16 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption de Cd(II) : Sips.

Tableau VI.3 : Constantes de Langmuir, Freundlich, Redlich-peterson et sips pour l'adsorption du Cd(II) sur B100, B500 et B1000.

<i>Boues</i>	<i>Langmuir linéaire</i>				<i>Freundlich linéaire</i>			
	qe_{exp} ($mg.g^{-1}$)	qm ($mg.g^{-1}$)	K_L ($L.g^{-1}$)	R^2	K_F ($L.g^{-1}$)	n	R^2	
B100	71,17	70,92	0,68	0,992	22,34	2,61	0,9614	
B500	46,35	48,78	0,30	0,9934	11,70	2,53	0,9575	
B1000	44,64	55,24	0,08	0,9874	5,24	1,70	0,9629	
	<i>Langmuir non linéaire</i>			<i>Freundlich non linéaire</i>				
	qm ($mg.g^{-1}$)	K_L ($L.g^{-1}$)	R^2	K_F ($L.g^{-1}$)	n	R^2		
B100	67,83	0,778	0,988	26,20	3,29	0,992		
B500	49,76	0,245	0,993	15,40	3,36	0,964		
B1000	57,23	0,072	0,993	8,19	2,25	0,973		
	<i>Redlich-peterson</i>				<i>Sips</i>			
	K_R ($L.g^{-1}$)	a_R ($L.g^{-1}$)	β	R^2	ms	K_S ($L.mg^{-1}$) ^{ms}	qms ($mg.g^{-1}$)	R^2
B100	3,04	0	0	0,90	0,539	0,395	97,65	0,998
B500	13,53	0,30	0,965	0,986	0,793	0,275	54,3	0,987
B1000	4,13	0,07	1	0,993	1,034	0,069	56,04	0,993

Références bibliographiques

- [1] D. Pierre-Clément, l'Office International de l'Eau (OIEau), (Septembre 2011).
- [2] D.A. Dzombak and F.M.M. Morel, John Wiley & Sons, Inc, (1990).
- [3] T. Phuengprasop, J. Sittiwong and F. Unob, Journal of Hazardous Materials, 186 (2011) 502.
- [4] L.Y. S. Achour, Larhyss Journal, ISSN, 1112-3680 (2003) pp. 68.
- [5] Y.L. Larakeb M., Achour S., Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°19 (2014) pp. 87.
- [6] S. Veli and B. Alyüz, Journal of Hazardous Materials, 149 (2007) 226.
- [7] I. Ghodbane, L. Nouri, O. Hamdaoui and M. Chiha, Journal of Hazardous Materials, 152 (2008) 148.
- [8] M. Zamouche and O. Hamdaoui, Energy Procedia, 18 (2012) 1047.
- [9] O. Hamdaoui, F. Saoudi, M. Chiha and E. Naffrechoux, Chemical Engineering Journal, 143 (2008) 73.
- [10] L. Nouri, I. Ghodbane, O. Hamdaoui and M. Chiha, Journal of Hazardous Materials, 149 (2007) 115.
- [11] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa and D. Smith, Journal of the Chemical Society (Resumed), (1960) 3973.
- [12] M.L. Pierce and C.B. Moore, Water Research, 16 (1982) 1247.
- [13] R.R. Sheha and E. Metwally, Journal of Hazardous Materials, 143 (2007) 354.

L'objectif de cette thèse est de valoriser deux boues de stations d'épuration, une boue à base de Fer provenant du complexe de détergents de sour-el-ghozlane « SIDET ex ENAD », et une autre boue à base d'Aluminium provenant du complexe de détergent de Ain Temouchent « Henkel ex ENAD ». Ces deux boues ont subi un traitement thermique et ont été exploitées pour éliminer deux colorants industriels l'orange SRL-150 et le jaune ETL, et un métal lourd le Cadmium.

Les différents matériaux ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse telles que : la Fluorescence au RX, FTIR, DRX, BET, MEB et EDX. La fluorescence au RX a montré que les principaux éléments présents dans la boue à base de Fer sont : l'oxygène, le carbone, le fer, le calcium et le silicium. La diminution du taux massique du carbone dans les boues traitées est due à la calcination, ce qui induit à l'augmentation du taux de l'oxygène et de fer. Les DRX ont montré plusieurs phases dans la boue ferrique telle que le quartz, la calcite et l'anhydrite. La phase nontronite ($(\text{Na}_{.33}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2/n\text{H}_2\text{O})$) s'est transformée en goethite suite au traitement à 500°C avec apparition de la phase : pyrite (FeS_2). La phase goethite s'est transformée en hématite, pour un traitement à 1000°C. Les DRX ont montré aussi que le quartz est toujours présent dans les différentes boues. La calcite a disparue à 500°C. La surface BET de la boue calcinée à 500°C est plus élevée par rapport à celle brute et traitée à 1000°C.

Pour la boue à base d'Aluminium, la fluorescence au RX a montré que cette boue est riche en Ca, O, Al, Si et le S. Les DRX ont montré que la phase présente dans la boue brute est la calcite, à la température de 1000°C, on a remarqué l'apparition des phases oxyhydroxydes et oxydes : l'oxyhydroxyde d'Aluminium, l'oxyde de calcium et de l'oxyde de magnésium.

L'application de ces matériaux à la dépollution des eaux a donné une cinétique d'élimination du colorant industriel SRL-150 très rapide au cours des premières minutes, l'équilibre étant atteint au bout de 90 min. Pour la boue à base d'Aluminium l'équilibre est atteint au bout de 60 min, avec des résultats plus satisfaisant et encourageant par rapport à la boue ferrique. Le pH n'influe pas sur l'adsorption, la boue calcinée à 1000°C, donne de meilleurs résultats avec une fixation de 446mg/g. La modélisation de la cinétique a montré que nos résultats sont mieux adaptés au modèle de pseudo-second-ordre.

L'équation de Langmuir non linéaire, décrit très convenablement nos isothermes d'adsorption, ainsi que le modèle de Sips qui est un modèle mathématique à trois paramètres, ajustés par régression non linéaire. En effet les isothermes sont de type L pour la boue ferrique, et type H pour la boue à base d'Aluminium, cette dernière a montré une grande affinité adsorbat-adsorbant.

Les grandeurs thermodynamiques ont révélé la nature physique, spontanée et endothermique du processus de fixation du colorant SRL-150 sur la boue ferrique (B500). Le processus exothermique est mis en jeu lors de l'adsorption du colorant SRL-150 sur la boue A1000.

L'élimination du colorant industriel ETL par la boue ferrique B500, n'est pas favorable. Ce colorant est bien adsorbé sur la boue à base d'aluminium (A1000), ce matériau a donné des capacités d'adsorption très encourageant, une fixation de 304 mg/g pour une concentration initiale de 1000mg/L. L'étude cinétique a montré que la concentration initiale n'influe pas sur le temps d'équilibre, ce dernier est estimé à 30min de contact. Les isothermes d'adsorption à différentes températures ont montré que le processus mis en jeu est exothermique. Le processus est spontané d'après les grandeurs thermodynamique, et l'adsorption est de type physisorption.

L'élimination de Cadmium sur la boue ferrique a donnée aussi des résultats satisfaisants, l'étude cinétique a montré la rapidité de la rétention du Cd sur cette boue, le temps d'équilibre est atteint à 20 min de contact, au différents pH étudié. Les isothermes d'adsorption sont de type L (Langmuir), la modélisation de nos résultats aux modèles de Langmuir et de Freundlich, a donné de bon résultat en utilisant le modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation très satisfaisant, et des capacités d'adsorption maximales proches à celle trouvées expérimentalement.

Au final, ce travail a permis d'avoir une meilleure compréhension de la composition des boues de stations d'épuration, leur traitement thermique a montré l'évolution des phases présentes dans les boues, qui sont transformées en d'autres phases. La réutilisation et la valorisation de ces boues dans le traitement des eaux polluées donnent une valeur ajoutée à ces matériaux considérés comme déchets.