

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère De L'enseignement Supérieur et De La Recherche Scientifique

UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR DE SAIDA

Faculté Des Sciences

Département De Chimie



Mémoire De Fin D'étude En Vue De L'obtention Du Diplôme Master

Spécialité: Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

THEME

*Caractérisation et propriétés d'un adsorbant obtenu à partir
de l'activation des boues d'épuration*

Présenté par

Mr Boutaréne Habib

M^{elle} Djellouli Sabrina

Soutenu le 29/06/2016

Devant le Jury composé de :

- | | | | |
|------------------------------|--------------|-------------------------|---------------|
| ★ Mr A. Guendouzi | Président | Maitre assistant A | UNIV de Saida |
| ★ M ^{me} F. Zaoui | Examinatrice | Maitre de conférences B | UNIV de Saida |
| ★ Mr. B. Mdjahed | Examineur | Maitre de conférences A | UNIV de Saida |
| ★ M ^{me} O. Belarbi | Encadreur | Maitre assistant A | UNIV de Saida |

Année Universitaire

2015 /2016

Remerciements

Nous remercions Dieu en premier lieu, qu'il soit loué pour nous avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Nous tenons à remercier très sincèrement, notre encadreur M^{me} **O. BELARBI**. Ce fut un grand plaisir de travailler avec elle, durant la préparation du MASTER. Professionnellement, nous avons beaucoup appris avec elle tout au long de ces années d'études, où à maintes reprises son expérience et ses conseils nous ont été d'une grande utilité. Nous lui serons reconnaissants de la confiance qu'elle nous a témoignée.

Nous remercions Mr. **A. GUENDOUI** d'avoir accepté de présider notre jury de soutenance. Nous tenons également à adresser nos vifs remerciements à Mr **B. MEDJAHED** et Mme **F. ZAOUI** de faire part au jury de soutenance.

Nous adressons nos sincères remerciements à Mr **M. KAID** vice doyen de la faculté des sciences et à Mr **A. GUENDOUI** chef du département de Chimie pour leur précieuse aide et leur grande disponibilité.

Que Mr. Le Directeur de la STEP d'Errebahia ainsi que le personnel du laboratoire contrôle de qualité de la dite STEP qui n'ont ménagé aucun effort pour mener à bien notre travail au sein de la STEP trouvent ici l'expression de nos vifs remerciements. Nous vous remercions pour votre sympathie et vos encouragements

Nous tenons aussi à exprimer notre reconnaissance à tous le personnel du département de chimie, de génie des procédés et de biologie pour leur soutien matériel.

Nous ne saurons également oublier tous ceux qui nous ont aidés à la réalisation de ce mémoire.

Nous n'oublions pas tous nos chers amis que nous avons croisés lors de cette aventure et avec qui nous avons partagés des bons moments, autour d'un café ou d'un repas. A toute notre promotion de master 2016.

Enfin, nos réflexions vont vers nous-mêmes mais comment pouvons-nous nous exprimer ? Alors, nous dirons juste un mot : Le MEMOIRE ? C'est déjà du passé. Et la suite????????

«Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons pas, c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles»

B.HABIB, D.SABRINE

DEDICACE

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la

force et la patience d'aller jusqu'au bout du rêve

Après de longues années, ce modeste manuscrit voit enfin le jour.

Je le dédie à l'âme de mon père et grand frère ;

et à ma mère et ma grande mère qui me sont très chers ;

qui n'ont jamais cessé de me soutenir et de m'encourager et mon autre moitié ; qui est toujours à mes côtés qui a su enrichir ce qui était en moi et qui a fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de mon moi profond.

Et je ne pourrai oublier les prunelles de mes yeux, mes adorables enfants Bouchera, Hamiss et Mohamed Oussama qui savent toujours m'épanouir avec leurs sourires.

Et enfin je le dédie à toute ma famille, mes frères, mes trois petites sœurs sans oublier mes beaux parents

Et

Que ce manuscrit soit utile pour tous ceux qui en auront besoin.

Habib

DEDICACE

A
mes très chers parents

A
mes chers frères

A
mes adorables sœurs

A
toute ma famille.

A
tous mes amis (es)

Sabrina

Sommaire

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	II
Abréviation.....	III
INTRODUCTION GENERALE.....	01

CHAPITRE I GENERALITES SUR LE MECANISME D'ADSORPTION

I.1 Introduction	03
I.2 Types d'adsorption.....	03
I.3 Description du phénomène d'adsorption.....	03
I.4 Facteurs influençant l'adsorption.....	04
I.5 Isothermes d'adsorption.....	07
I.5.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	07
I.6 Modélisation de l'adsorption.....	09
I.6.1 Modèle de Langmuir.....	09
I.6.2 Modèle de Freundlich.....	10
I.7 Cinétique d'adsorption.....	12
I.7.1 Modèle du pseudo-premier ordre.....	12
I.7.2 Modèle du pseudo-second ordre.....	13

CHAPITRE II MATERIAUX ADSORBANTS.

II.1 Introduction.....	14
II.2 Les matériaux adsorbants.....	14
II.2.1 Les adsorbants commerciaux.....	14
II.2.1.1 Charbons actifs	14
II.2.1.2 Les argiles	15
II.2.1.3 Les zéolithes	16
II.2.1.4 Les adsorbants minéraux.....	16
II.2.1.5 Les adsorbants organiques.....	16
II.2.2. Les matériaux non conventionnels	16
II.2.2.1. Déchets de fruits et agricoles	17
II.2.2.2. Déchets industriels	17

CHAPITRE III GENERALITES SUR LES COLORANTS.

III.1 Introduction.....	19
III.2 Définition.....	19
III. 3 Classification des colorants.....	20
III.3.1 Classification technologique.....	20
III.3.2 Classification chimique.....	20
III.3.2.1 Les colorants azoïques.....	21
III.3.2.2 Les colorants anthraquinoniques.....	21
III.3.2.3 Les colorants triphénylméthanes.....	21
III.3.2.4 Les colorants indigoïdes.....	21
III.3.2.5 Les colorants xanthènes.....	21
III.3.2.6 Les phtalocyanines.....	21
III.3.2.7 Les colorants nitrés et nitrosés.....	22
III.3.3 Classification tinctoriale.....	22
III.3.3.1 Colorants réactifs.....	22
III.3.3.2 Colorants directs.....	23
III.3.3.3 Colorants dispersés.....	23
III.3.3.4 Les colorants acides ou anioniques.....	23
III.3.3.5 Les colorants basiques ou cationiques.....	23
III.3.3.6 Les colorants à mordants.....	23
III.3.3.7 Colorants de cuve.....	24
III.4 Colorants azoïques.....	24
III.5 Toxicité des colorants.....	25

CHAPITRE IV GENERALITES SUR LES PESTICIDES

IV.1 Introduction.....	26
IV.2 Classification des pesticides.....	26
IV.2.1 Premier système de classification.....	26
IV.2.2 Deuxième système de classification.....	27
IV.2.2.1 Les organochlorés.....	27
IV.2.2.2 Les organophosphorés.....	27
IV.2.2.3 Les carbamates.....	29
IV.2.2.4 Les pyrèthrinoïdes.....	29
IV.3 Les différents processus de contamination des pesticides dans l'environnement.....	29
IV.3.1 Impact sur l'air.....	30
IV.3.2 Impact sur l'eau.....	30
IV.3.3 Impact sur les animaux.....	30
IV.3.4 Impact sur l'homme.....	31

CHAPITRE V METHODES D'INVESTIGATION

V.1 Introduction.....	32
V.3 Lessivage	32
V.4 Point de charge nulle (PCN) ou PZC	33
V.5 Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC).....	33
V.6 Diffraction des rayons X	34
V.7 Microscopie électronique à balayage (MEB)	35
V.8 Perte au feu (PAF)	35
V.9 Analyse granulométrique	36
V.10 Taux d'humidité	36
V.11 Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X	36
V.12 Spectrométrie InfraRouge (IR)	37
V.13 surface spécifique (Essai au bleu de méthylène).....	37
V.14 Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	38
V.15 Protocoles expérimentaux des études d'adsorption	39
V.15.1 Préparation des solutions étalons de l'adsorbant	39
V.15.2 Etalonnage des solutions.....	39
V.15.3 Calcul des quantités adsorbées.....	40
V.15.4 Influence du pH	40
V.15.5 Méthodes et techniques de détermination des isothermes d'adsorption.....	40
V.15.6 Cinétique d'adsorption.....	41
V.16 Détermination des paramètres thermodynamiques.....	42

CHAPITRE VI CARACTERISATION DES MATERIAUX ADSORBANTS

VI.1 Introduction.....	43
VI.2 Présentation de la STEP.....	43
VI.3 Prélèvement de la boue.....	43
VI.4 Traitement des boues résiduaires urbaines.....	44
VI.5 Caractérisation de la boue brute	46
VI.5.1 Composition chimique de la boue	46
VI.5.2 Analyse granulométrique	47
VI.5.3 Taux d'humidité de la boue brute	47
VI.5.4 Acidité de la boue brute	47
VI.5.5 Lessivage de la boue brute	48
VI.5.6 Point de charge nulle PZC	48
VI.5.7 Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC).....	49
VI.5.8 Composition minéralogique de la boue brute	49
VI.5.9 Caractérisation par Spectrométrie infrarouge (IR) de la boue brute.....	51
VI.6 Caractérisation des boues traitées thermiquement	52
VI.6.1 Composition chimique des boues traitées thermiquement	52
VI.6.2 Analyse granulométrique	52

VI.6.3	Taux d'humidité des boues traitées thermiquement.....	53
VI.6.4	Acidité des boues traitées thermiquement.....	53
VI.6.5	Surface spécifique des boues traitées thermiquement:.....	54
VI.6.6	Lessivage des boues traitées thermiquement.....	54
VI.6.7	Point de charge nulle (PZC) des boues traitées thermiquement.....	55
VI.6.8	Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) des boues traitée thermiquement	57
VI.6.9	Caractérisation par spectrométrie d'absorption infrarouge des boues traitées.....	59
VI.7	Caractérisation de la boue brute lavée	60
VI.7.1	Composition chimique de la boue brute lavée.....	60
VI.7.2	Humidité et Acidité de la boue brute lavée.....	61
VI.7.3	Lessivage de la boue brute lavée.....	61
VI.7.4	Point de charge nulle PZC de la boue brute lavée	61
VI.7.5	Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) de la boue brute lavée.....	62
VI.8	conclusion.....	63

CHAPITRE VII

ADSORPTION DE LAMBDA CYHALOTHRINE SUR LES BOUES CALCINEES

VII.1	Introduction.....	64
VII.2	Identification du pesticide karatéka 05 EC.....	64
VII.2.1	Caractéristiques générales de Lambda cyhalothrine.....	64
VII.2.2	Origine du pesticide utilisé.....	65
VII.3	Courbe d'étalonnage du pesticide karatéka 05 EC.....	65
VII.4	Détermination des conditions optimales de l'adsorption du pesticide sur les boues calcinées	66
VII.4.1	Effet du PH.....	67
VII.4.2	Cinétique d'adsorption.....	68
VII.4.3	Influence de la température.....	70
VII.4.3	Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	71
VI.4.4.1.	Modèle cinétique du pseudo premier ordre	71
VI.4.4.2.	Modèle du pseudo second ordre.....	72
VII.4.5	ISOTHERME D'ADSORPTION.....	74
VII.4.6	Modélisation des isothermes d'adsorption sur la boue calcinées.....	76
VII.4.7	Etude thermodynamique de l'adsorption du pesticide sur les boues calcinées.....	80
VIII.5	Conclusion	82

CHAPITRE VIII

ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

VIII.1 Introduction	84
VIII.2 Présentation du colorant textile MR3X: JAUNE PROCION.....	84
VIII.3 Détermination de la longueur d'onde maximale d'adsorption λ_{max} du MR3X.....	85
VIII.4. Courbe d'étalonnage du MR3X	85
VIII.5. Détermination des conditions optimales de l'adsorption du MR3X sur les boues calcinées	86
VIII.5.1 effet du PH.....	87
VIII.5.2 Cinétique d'adsorption.....	88
VIII.5.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	90
VIII.5.4 Influence de la température du milieu.....	92
VIII.5.5 Isothermes d'adsorption du colorant MR3X sur les boues calcinées	93
VIII.5.6 Modélisation des isothermes d'adsorption sur les boues calcinées	96
VIII.5.7 Détermination des paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du MR3X sur les boues calcinées.....	98
VIII.6 Détermination des conditions optimales de l'adsorption du MR3X sur la boue brute lavée	101
VIII.6.1 Effet du pH de la boue brute lavée.....	101
VIII.6.2 Cinétique d'adsorption.....	102
VIII.6.3 Influence de la température du milieu.....	102
VIII.6.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	103
VIII.6.5 Isotherme d'adsorption.....	104
VIII.6.6 Modélisation des isothermes d'adsorption sur boue brute lavée.....	106
VIII.6.7 Détermination des paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du MR3X sur boue brute lavée.....	107
VIII.7 Conclusion.....	109
CONCLUSION GÉNÉRALE	110

Liste des figures

Figure	titre	page
Figure 01	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	04
Figure 02	Cassification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	07
Figure 03	Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir.....	10
Figure 04	Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.....	11
Figure 05	Structure chimique de quelques colorants.....	19
Figure 06	les groupes réactifs du colorant réactif.....	22
Figure 07	Comportement du colorant à mordant en présence du textile.....	24
Figure 08	Le lit de séchage des boues résiduaires.....	44
Figure 09	Aspect de la boue prélevée.....	44
Figure 10	Aspect de la boue urbaine séchée et broyée.....	45
Figure 11	aspect de la boue traitée thermiquement à 500°C.....	45
Figure 12	aspect de la boue traitée thermiquement à 700°C.....	45
Figure 13	Point de charge nulle de la boue brute.....	48
Figure 14	Capacité d'Echange Cationique (CEC) de la boue brute.....	49
Figure 15	Diffractogramme de la boue brute.....	50
Figure 16	Cliché MEB de la boue brute.....	50
Figure 17	Spectre IR de la boue brute.....	56
Figure 18	point de charge nulle des boues traitées thermiquement.....	57
Figure 19	CEC de la boue traitée thermiquement.....	57
Figure 20	Spectres IR des boues traitées thermiquement.....	58

Liste de figures

Figure 21	Point de charge nulle de la boue lavée.....	60
Figure 22	CEC de la boue brute lavée.....	61
Figure 23	structure moléculaire de lambda cyhalothrine.....	63
Figure 24	Flacon du karatéka 05 EC utilisé.....	64
Figure 25	Courbe d'étalonnage relative au pesticide karatéka.....	65
Figure 26	Influence du pH sur l'adsorption du pesticide karatéka 05EC par la boue calcinée.....	66
Figure 27	Cinétique d'adsorption à température ambiante 20°C du pesticide Karateka 05EC sur la boue calcinée.....	68
Figure 28	Evolution de la cinétique d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée à 700°C aux températures T=30°C et T=40°C.....	69
Figure 29	Cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée.....	71
Figure 30	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée.....	72
Figure 31	isotherme d'adsorption du pesticide karatéka 05EC sur la boue calcinée à 500 °C aux températures :a) 20°C, 30°C, 40°C	74
Figure 32	isotherme d'adsorption du pesticide karatéka 05EC sur la boue calcinée à 700°C aux températures a) 20°C, 30°C ,40°C	75
Figure 33	Linéarisation des modèles d'adsorption pour la boue calcinée à 500°C a) Modèle de Langmuir et Modèle de Freundlich	78
Figure 34	Linéarisation des modèles d'adsorption pour la boue calcinée à 700° a) Modèle de Langmuir et Modèle de Freundlich.....	79
Figure 35	Evolution de Ln Kd en fonction de 1/T sur les boues calcinées 500°C.....	81
Figure 36	Evolution de ln Kd en fonction de 1/T sur les boues calcinées à 700°C.....	82
Figure 37	structure moléculaire du colorant jaune procion (MR3X).....	83
Figure 38	Courbe d'absorption du colorant MR3X.....	84
Figure 39	droite d'étalonnage du colorant MR3X.....	85
Figure 40	Effet du pH sur l'adsorption du colorant MR3X par la boue calcinée à a) 500°C b) 700°C.....	86
Figure 41	Cinétique d'adsorption du MR3X sur la boue calcinée à 500°C et 700°C	88

Liste de figures

Figure 42	Linéarisation du pseudo second ordre pour les des boues traitées thermiquement à 500°C, 700°C.....	90
Figure 43	Evolution de la cinétique d'adsorption aux températures 30°C et 40°C des boues calcinées à 500°C, 700°C.....	91
Figure 44	Isothermes d'adsorption du colorant MR3X sur la boue calcinée à 500°C à différentes températures T.....	93
Figure 45	Isothermes d'adsorption du colorant MR3X sur la boue calcinée à 700°C à différentes températures du milieu T.....	94
Figure 46	Linéarisation des modèles d'adsorption du MR3X sur les boues calcinées à 500°C Modèle de Langmuir, Modèle de Freundlich.....	95
Figure 47	Linéarisation des modèles d'adsorption du MR3X sur les boues calcinées à 700°C Modèle de Langmuir, Modèle de Freundlich.....	96
Figure 48	Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ au cours de l'adsorption du MR3X sur la boue calcinée à 500°C.....	98
Figure 49	Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ au cours de l'adsorption du MR3X sur la boue calcinée à 700°C.....	99
Figure 50	Effet du pH de la solution sur l'adsorption du MR3X par la boue brute lavée.....	100
Figure 51	Cinétique d'adsorption du MR3X sur la boue brute lavée.....	101
Figure 52	Evolution de la cinétique d'adsorption aux températures 30°C et 40°C de la boue brute lavée.....	102
Figure 53	Linéarisation du pseudo second ordre pour la boue brute lavée.....	103
Figure 54	isothermes d'adsorption sur boue brute lavée à différentes températures a) 20 °C et 30 °C et c) 40 °C.....	105
Figure 55	Linéarisation des modèles d'adsorption pour la boue brute lavée -Modèle de Langmuir et Modèle de Freundlich.....	106
Figure 56	Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ au cours de l'adsorption du MR3X sur la boue urbaine lavée.....	108

Liste de figures

Liste des tableaux

<i>tableaux</i>	<i>Titre</i>	<i>page</i>
Tableaux01	Nom et Quantités des insecticides utilisés dans les communes de la wilaya de Saida année 2015.....	02
Tableaux02	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	20
Tableaux03	Quelques structures chimiques caractéristiques des familles de pesticides.....	28
Tableau04	composition chimique de la boue brute.....	46
Tableaux05	analyses des métaux lourds	46
Tableau06	analyse granulométrique de la boue brute.....	47
Tableaux07	Taux d'humidité de la boue brute	47
Tableaux08	pH du lessivage de la boue brute.....	48
Tableau09	Composition chimique des boues traitées thermiquement	52
Tableaux10	analyse granulométrique des boues traitées thermiquement.....	53
Tableaux11	Taux d'humidité des boues traitées thermiquement.....	53
Tableaux12	Acidité des boues traitées thermiquement.....	53
Tableaux13	surface spécifique des solides étudiés.....	54
Tableaux14	pH du lessivage des boues traitées thermiquement.....	54
Tableaux15	PZC des boues traitées thermiquement.....	55
Tableaux16	CEC des boues traitées thermiquement	56
Tableaux17	Composition chimique de la boue lavée et traitée.....	59

Liste des tableaux

Tableau 18	pH de lessivage la boue brute lavée.....	60
Tableau 19	courbe d'étalonnage du pesticide karatéka	65
Tableaux20	Constantes cinétiques d'adsorption pseudo premier ordre des boues calcinées à 500°C et 700°C.....	70
Tableau 21	Constantes cinétiques d'adsorption pseudo second ordre des boues calcinées à 500°C et 700°C.....	73
Tableau22	Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption des boues calcinées à 500°C et 700°C.....	75
Tableau 23	Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du pesticide sur les boues calcinées à 500°C.....	80
Tableau 24	Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du pesticide sur les boues calcinées à 700°C.....	81
Tableau 25	courbe d'étalonnage du colorant MR3X	85
Tableau 26	Constantes cinétiques d'adsorption (pseudo premier ordre) du MR3X sur les boues calcinées	89
Tableau 27	Constantes cinétiques d'adsorption (pseudo second ordre) du MR3X sur les boues traitées thermiquement.....	90
Tableau 28	Modélisation d'adsorption de Langmuir et de Freundlich du MR3X sur les boues traitées thermiquement	97
Tableau 29	Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du MR3X sur les boues calcinées à 500°C.....	98
Tableau 30	Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du MR3X sur les cendres de boue calcinée à 700°C.....	99
Tableau 31	Constantes cinétiques d'adsorption (pseudo premier ordre) du MR3X sur la boue brute lavée.....	102
Tableau 32	Constante cinétique d'adsorption (pseudo second ordre) du MR3X sur la boue brute lavée.....	103
Tableau 33	Modélisation d'adsorption de Langmuir et de Freundlich du MR3X sur la boue urbaine lavée.....	107
Tableau 34	Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du MR3X sur la boue brute lavée.....	108

Liste des tableaux

Liste des abréviations

STEP : STation d'EPuration

PAF : perte au feu

UV/ VIS: UltraViolet- Visible

DRX : Diffraction des Rayons X

FX : Fluorescence des rayons X

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

THM : Taux d'Humidité

pH : Potentiel d'Hydrogène

PZC : Point de Charge Zéro

PCN : Point de Charge Nulle

λ : longueur d'onde rayonnement utilisé (nm)

d : distance inter réticulaire

h.k.l : les indices de Miller

θ : angle de diffraction ($^{\circ}$)

IR : InfraRouge

ppm : partie par million

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

C_i : concentration initiale du polluant

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo premier ordre (min^{-1})

K : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (min g/mg)

R^2 : coefficient de corrélation

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

L'eau source de vie est apparue sur notre planète il y a 3,5 milliards d'années, sa quantité est pratiquement restée identique à l'échelle du temps. C'est sa disponibilité et sa qualité qui varient selon les lieux et les époques [1].

L'épuration des eaux usées sur plusieurs niveaux avant de les rejeter en milieu naturel, notamment Oued Saïda engendre la préservation de la qualité de la vie sur les lieux mêmes où nous vivons, aussi elle assure une protection de toutes les composantes de l'environnement à savoir : l'eau, la biomasse, le sol et l'air. Dans les stations d'épuration (STEP), les eaux usées subissent des traitements afin de rendre négligeable leur composition en matières indésirables et toxiques, qui se transmettent soit par contact direct avec les eaux, soit indirectement par l'irrigation des cultures avec des eaux usées non traitées.

En contre partie, l'accroissement du nombre de STEP en Algérie s'accompagne de production de quantités non négligeables des boues d'épuration.

Ces sédiments représentent avant tout une matière première composée de différents éléments à qui nous avons consacré ce travail.

Dans un autre volet, différentes méthodes de purification des eaux sont utilisées [2]. La plus répandue est l'adsorption sur différents matériaux adsorbants tels que le charbon actif qui est le plus commercialisé obtenu à partir de matières organiques carbonisées, puis activées [3], vient ensuite les argiles de par leur abondance dans la nature [4]. D'autres naturels ou synthétiques tels que les zéolithes avec des pouvoirs adsorbants très importants [5].

Dans l'état actuel, d'autres matrices adsorbantes sont générées de matériaux non conventionnels et qui s'avèrent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif et qui présentent un réel intérêt pour l'élimination de métaux lourds ou de micropolluants organiques [6].

Parmi ces polluants nous nous sommes intéressés aux insecticides et aux colorants utilisés dans l'industrie du textile, grande consommatrice d'eau et dont les rejets dans la nature comportent des risques dévastateurs sur la santé humaine [7]

Par ailleurs, l'utilisation des insecticides à Saida est très accentuée surtout dans le domaine agricole (tableau 1) [8].

INTRODUCTION GENERALE

Tableau 1 : Nom et Quantités des insecticides utilisés dans les communes de la wilaya de Saida année 2015 [8].

Commune	Superficie Infestée (has)	Superficie traitée (has)	Quantifiées utilisés (L)	Nom des produits utilisés
Youb	2941	2941	2941	karatéka05 EC Kung Fu EC Dursban ULV Alphytrine ULV
Dhoui Thabet	1738	1738	1738	
Hounet	53	53	53	
Sidi boubkeur	100	100	100	
Tircine	883	883	833	
Ain el Hadjar	912	912	912	
Total	6627	6627	6627	

Le travail présenté dans ce mémoire a pour centre d'intérêt principal la valorisation des boues urbaines dont la production ne cesse d'augmenter.

Dans ce contexte, nous avons œuvré pour promouvoir de nouveaux matériaux adsorbants à base des boues d'épuration destinées essentiellement aux traitements des eaux polluées par les micropolluants organiques : l'insecticide Karateka 05EC vu sa large utilisation dans la wilaya de Saida ;et le colorant textile jaune procion, colorant azoïque très répondu dans l'industrie textile en Algérie plus précisément dans la wilaya de Tlemcen.

Ainsi, ce manuscrit sera présenté de la manière suivante :

Une première partie sera consacrée à une synthèse bibliographique sur l'adsorption, les matériaux adsorbants et les micropolluants : colorants et pesticides.

Dans la deuxième partie, sont présentés les matériels et méthodes où les méthodes de caractérisation des matrices solides, de quantification du soluté et les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude sont détaillées.

La troisième grande partie est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus qui sont repartis dans les chapitres : caractérisation, étude de l'adsorption du pesticide et du colorant sur les boues activées.

Enfin, nous clôturons ce mémoire par une conclusion générale.

CHAPITRE I :

GÉNÉRALITÉS SUR

LE MÉCANISME

I.1.Introduction :

L'adsorption est un phénomène d'interface. Ce phénomène peut se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. La fixation provient de l'établissement (entre le solide et les molécules), de liaisons avec des énergies d'interaction données. Il existe deux types d'adsorption.

I. 2. Types d'adsorption

Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types :

Adsorption chimique (ou chimisorption) : Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche [9]. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Elle nécessite de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [10]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [11].

Adsorption physique (ou physisorption) : se produit à des températures basses et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible. L'interaction du polluant avec la surface peut se faire simplement grâce aux forces d'attraction physiques (interactions intermoléculaires, forces de polarisation, dipôle, forces de van der Waals...) pour aboutir à de l'adsorption de surface. La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement donc avec des liaisons relativement faibles. La physisorption se produit rapidement car aucune énergie d'activation n'est nécessaire. Il n'y a aucune modification de la structure moléculaire et le mécanisme est parfaitement réversible [9].

I.3. Description du phénomène d'adsorption

La fixation d'un polluant sur un adsorbant comprend non seulement une étape d'adsorption mais aussi trois étapes de transfert de matières ou étapes de diffusion : la diffusion au cœur de la solution, la diffusion externe de film, et la diffusion interne de pore ou diffusion intraparticulaire. La diffusion interne intraparticulaire correspond à la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur des pores de la particule (figure 1).

Ces phénomènes de diffusion permettent d'obtenir des informations sur le type de mécanisme et ce sont, en général, les étapes qui limitent les cinétiques d'adsorption [12]. Les

phénomènes de diffusion dus à la solution peuvent être négligés dans le cas de solutions homogènes. De même, on peut également négliger les mécanismes d'échanges de chaleur liés au transfert et à la fixation du polluant.

La figure 01 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [9].

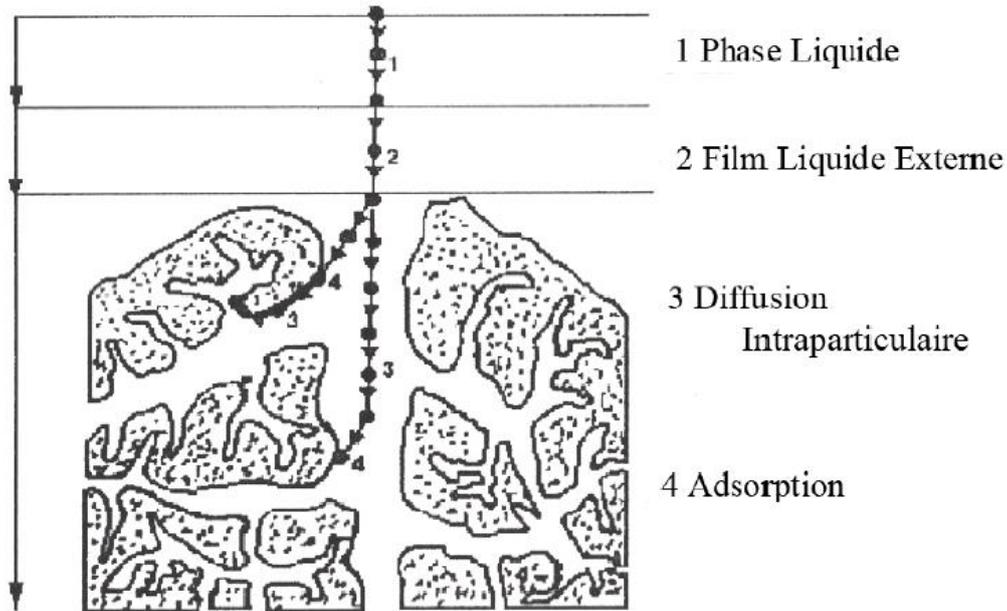


Figure 01 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [13].

I.4. Facteurs influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [14].

Dans ce qui suit, nous citons les plus importants.

② surface spécifique du matériau [15].

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice,...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu. Aussi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonites par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800m²/g. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel. Les adsorbants industriels (les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à 1200m²/g) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH.

② Nature de liaison adsorbât-adsorbant

La nature de liaison est définie par l'énergie libre d'interaction « G » entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface. Cette énergie est directement mesurable dans le cas de l'adsorption des gaz. Par contre, en milieu aqueux, les techniques calorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et de désorption de l'eau à l'interface. [16].

② Temps de contact entre le solide et le soluté

À l'équilibre, il y a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution.

② Affinité du solide pour la substance en solution [17].

- La compétition entre soluté lorsque la substance étudiée est dans un mélange. Pour l'essentiel, les forces attractives de VANDER WAALS et les forces attractives électrostatiques (coulomb) sont à l'origine de l'adsorption. Par exemple on observe une forte affinité des molécules aromatiques pour la structure graphitique du charbon, et une répulsion des molécules polaires non aromatiques.
- Vitesse d'adsorption : alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il

est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on augmente la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée, la décoloration des solutions par adsorbants solides.

② Nature de l'adsorbant

Étant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Quand à leur surface interne, elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz. La diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient encore plus lente dans les petits capillaires. De ce fait, l'énergie d'adsorption de l'adsorbant est moins importante pour le travail en phase liquide que pour celui en phase gazeuse. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée [17].

② Nature du solvant

Puisque la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature de solvant sur l'adsorption devient très marquée. Le taux d'adsorption est déterminé principalement par la tension interfaciale solide-liquide. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique. L'élution ou désorption de l'adsorbât opération inverse de l'adsorption sera au contraire plus aisée avec un solvant organique qu'avec l'eau. [16].

② Nature de l'adsorbât

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ses solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance, dans un solvant donné, à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Plus une substance est polaire, grande est son adsorption sur une surface polaire, à toutes choses égales. De même moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire.

En résumé, la capacité d'adsorption augmente lorsque : [18]

- La concentration du soluté adsorbable augmente.

- La surface spécifique de l'adsorbant augmente.
- Le poids moléculaire du soluté augmente.
- Le pH diminue, pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une diminution de la solubilité des solutés.

I.5. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.5.1-Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure 2 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

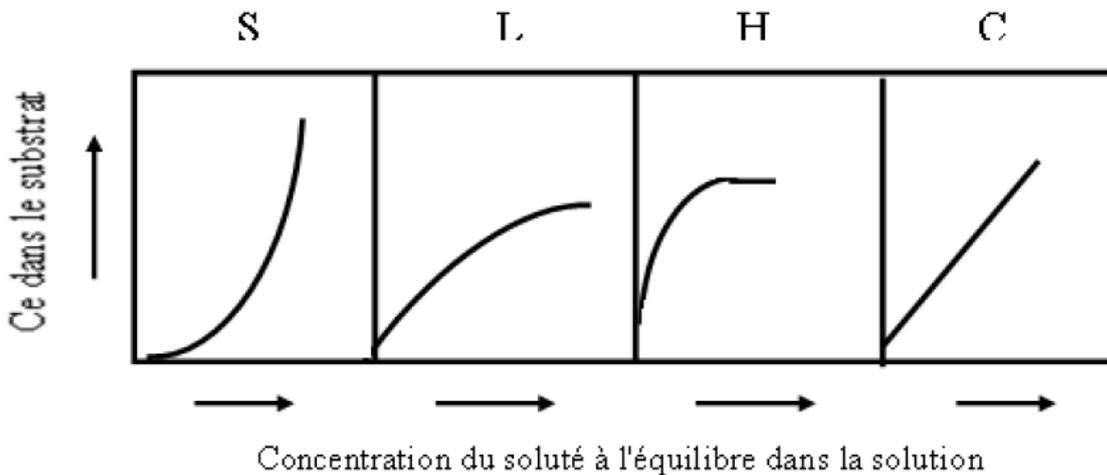


Figure 02 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [19]

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [19] :

- ② Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

- ② Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- ② L'orientation des molécules à la surface. Les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- ② Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

- Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [19].

- Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [19].

-Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [19].

- Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [19].

I.6. Modélisation de l'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme isothermes. Ces modèles peuvent illustrer des adsorptions en mode statique ou dynamique. Dans ce qui suit nous exposerons quelques modèles utilisés en mode statique.

I.6. 1- Modèle de Langmuir [20].

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur les sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées (figure 03). Son équation ci-dessous est applicable à l'adsorption monomoléculaire :

$$x_m = Q_m \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \dots\dots\dots(01)$$

Où

Q_e : quantité de soluté par unité de masse d'adsorbant.

Q_m : capacité d'adsorption à saturation.

b: constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption.

C_e: concentration à l'équilibre dans la phase gazeuse ou liquide

La représentation graphique de cette équation donne :

$$1/Q_e = f(1/C_e) \dots\dots\dots(02)$$

qui est une droite de pente $1/b \cdot Q_0$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_0$.

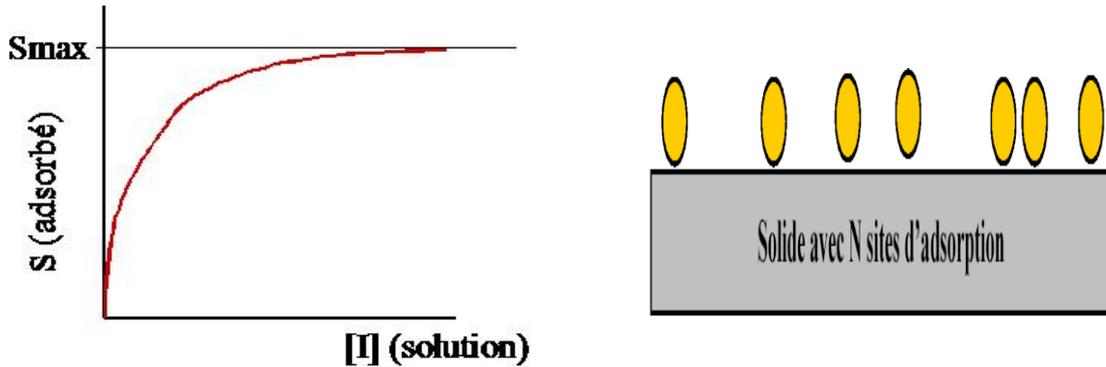


Figure 03 : Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir [20]

De cette courbe, la capacité maximale d'adsorption, peut se formuler comme suit :

$$x/m = \frac{(x/m)_0 \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \dots\dots\dots(03)$$

Où

C_e : concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l)

(x/m) : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

b : paramètre de Langmuir.

I.6.2- Modèle de Freundlich [21]

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impuretés adsorbée et la quantité restante en phase liquide. Cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$x/m = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots(04)$$

Où

x : quantité de soluté adsorbée (mg ou mmole)

m : masse de l'adsorbant (g)

x/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

C_e : concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (mg/l ou mmole/l)

K_F, n : constantes de Freundlich caractéristiques du polluant.

La linéarisation de cette équation donne :

$$\log \frac{x}{m} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots \dots (05)$$

C'est une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine log K_F. Des valeurs élevées de K_F et 1/n traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour les faibles concentrations en soluté. Cette équation se différencie de la précédente par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interaction entre particules adsorbées. Les paramètres K_F et 1/n spécifiques de couples polluant-matériau ont une importance dans la comparaison des performances des matériaux.

L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface. Selon cette équation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration ou de la pression. En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption des composés dilués dans le solvant, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau. Contrairement à la modélisation de Langmuir, l'adsorption selon Freundlich est en multicouches (figure 04).

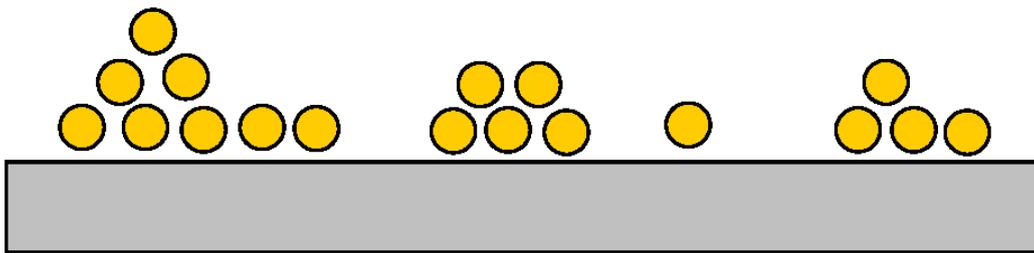


Figure 04 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich [21]

I.7- CINÉTIQUE D'ADSORPTION :

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques [22-23], nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides [24- 25].

I.7.1- Modèle du pseudo-premier ordre : modèle de Lagergren :

La loi de vitesse s'écrit :

$$dq/dt = K_1 (q_e - q) \dots \dots \dots (06)$$

Après intégration de l'équation 6 et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales :

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - K_1 * t \dots \dots \dots (07)$$

Où :

q_e et q_t représentent respectivement la quantité adsorbée (en mg/g) à l'équilibre et au temps t .

K_1 est la constante de vitesse d'adsorption (mn^{-1})

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\ln (q_e - qt)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à K_1 et une ordonnée à l'origine égale à $\ln q_e$.

L'équation de la droite est donnée comme suit :

$$\ln(q_e - qt) - \ln q_e = -K_1 * t \dots \dots \dots (08)$$

I.7.2- Modèle du pseudo-second ordre : modèle de Ho et Mckay :

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$q_t - q_e = -k_2(q_e - q_t)^2 t \dots\dots\dots(09)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + 1/q_e t \dots\dots\dots(10)$$

Où :

k_2 : constante de vitesse apparente du pseudo second ordre,

q_e : quantité adsorbée par le matériau à la saturation (mg/g),

q_t : quantité de substance adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t,

On peut par la suite déterminer la vitesse initiale d'adsorption qui correspond à $k_2 q_e^2$ (mg/g.mn).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 q_e^2$.

$$t/q_t = ft \dots\dots\dots(11)$$

Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation q_e .

Les paramètres k_2 et q_e sont déduits de l'équation de droite comme suit :

$$f = 1/q_e, \text{ et } 1/f = 1/k_2 q_e^2 \dots\dots\dots(12)$$

CHAPITRE II :

MATÉRIAUX

ADSORBANTS

II.1.INTRODUCTION :

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possèdent des surfaces spécifiques variables. Ainsi certaines argiles comme les bentonites ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m².g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel [26].

Les adsorbants industriels développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g⁻¹) caractéristiques d'une très forte microporosité [27]. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH [28]. Dans ce cas, la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. Plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Nous allons dans ce qui suit passer en revue les plus grandes familles de matériaux adsorbants conventionnels et non conventionnels.

II.2.LES MATERIAUX ADSORBANTS :

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées. Grâce à leur structure cristalline, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

II.2.1.Les adsorbants commerciaux :

Nous pouvons trouver plusieurs matrices adsorbantes commercialisées , nous citons dans ce qui suit les plus utilisées.

II.2.1.1.Le charbon actif :

Le charbon actif est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées. Il peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques µm de dimension, soit sous forme de grain.

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) et une porosité également très élevée [29]. Ce matériau

adsorbant a été utilisé récemment pour la dénitrification des eaux par adsorption sur le matériau sous forme de grain et sous forme de poudre [30] et l'adsorption du butyparaben sur charbon actif [31].

II.2.1.2.LES ARGILES :

L'intérêt accordé aux argiles se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [32]. Ces derniers confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles. Nous pouvons distinguer :

La montmorillonite : La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à 800 m²/g [33]. La surface de la montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis de l'ion OH⁻ [32]. Elle développe une grande affinité à adsorber les métaux lourds [34]

La kaolinite : Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide [14]. Elle a été utilisée récemment dans l'adsorption du colorant bleu de méthylène [35] et l'adsorption des métaux lourds tels que le Zinc [36].

L'illite : C'est une argile très répandue dans les sols. Elle a fait l'objet d'une étude sur sa capacité d'adsorption des colorants cationiques [37].

La bentonite : Les bentonites ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de les maintenir à un état échangeable [32].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,..., etc.) [38].

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest algérien et qui ont fait l'objet de plusieurs investigations sur leur potentialité de matrice adsorbante [39]. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam

Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [40]. M. Larakeb et al ont prouvé que cette bentonite est un meilleur adsorbant pour le Zinc dans leur dernière étude [41].

II.2.1.3. Les zéolithes :

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants.

Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants [42].

II.2.1.4. Les adsorbants minéraux :

On peut citer les aluminates et les oxydes métalliques divers. Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend étroitement du pH et de leur mésoporosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs.

Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les aluminates ou les oxy-hydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc. [43].

II.2.1.5. Les adsorbants organiques :

Ce sont les résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 m².g⁻¹. Ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer [44].

II.2.2. Les matériaux non conventionnels :

Ce sont dans la plupart des cas des déchets valorisés possédant un certain nombre de paramètres tels que : la granulométrie qui donne l'uniformité et la perméabilité de l'adsorbant, la porosité, la surface spécifique, la composition chimique qui favorisent la capacité d'adsorption. Nous pouvons en citer :

II-2-2-1- Déchets de fruits et agricoles :

Beaucoup de travaux sont déjà effectués avec comme adsorbants : les noyaux d'olives, des coquilles d'amande, d'abricot et de pêche etc. Nasser et al [45], ont étudié les fruits de palme pour l'élimination de colorant basique (BR18). La coquille de noix de coco a été employée aussi avec succès pour l'élimination de colorants textiles à savoir le : Remazol bleu R160, Ruby S2G et le Rouge 5R [46]. Récemment Trachi et al, [47], ont étudié l'élimination d'un colorant textile (bleu de méthylène) de l'eau par une coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère, fruit qui pousse spontanément dans la région de Sétif (nord-est algérien). Quant à Benaissa et coll. [48], il a travaillé sur l'adsorption de colorants sur la peau de grenade et d'orange. Les cosses ou les coques de riz sont des déchets agricoles très abondants, utilisés pour la production d'adsorbants économiques. Nawar et Doma, [49], ont travaillé sur les capacités d'adsorption de quelques colorants textiles sur des coques de riz. La feuille de lotus a été utilisée pour l'élimination du bleu de méthylène [41]. Sun et Xu [50], ont examiné l'efficacité du tournesol et ses tiges comme adsorbants pour deux colorants basiques (Bleu de méthylène et rouge direct) et deux colorants directs (Rouge Congo et bleu direct 71). Orhan et Buyukgungor [51], ont étudié les capacités d'adsorption de coquille d'écrou et de noix, déchets de thé et café et ont effectué une comparaison avec le charbon actif. Ils ont montré que les capacités d'adsorption des produits contenant du tannin étaient légèrement inférieures à celles du charbon actif. McKay et al, [52], ont étudié l'adsorption de colorants cationique (bleu de safranine et bleu de méthylène) avec du coton, cheveux et charbon de riz. En fin, Zhou et al, [53], ont étudié l'élimination d'un colorant (rouge neutre) de l'eau en utilisant la coque de graine de coton qui est un déchet agricole très répandu en Chine. Quelques autres sous-produits agricoles riches en tannin ont été examinés comme adsorbants à faible cout [48].

II -2-2-2 Déchets industriels :

Il existe une multitude d'utilisation des déchets industriels et à chaque type d'industrie et de production, on retrouve une infinité d'applications possibles. Par exemple, les pneus représentent un grand intérêt vu le risque élevé d'incendies, et leur combustion incontrôlée qui peut mener à un très grand volume d'huiles, d'hydrocarbures polyaromatiques (PAH) et phénol dans l'atmosphère [49]. Lucchesi et Maschio, [54], ont utilisé le caoutchouc dépouillé de pneus pour la fabrication de charbon. Récemment plusieurs travaux [47] ont été menés sur l'adsorption de divers colorants et phénols sur du charbon dérivé des caoutchoucs de pneu.

Dans l'industrie avicole, Banat et Al-Asheh, [55] ont exploré l'utilisation de plumes de poulet en tant que biosorbant pour l'élimination du phénol de l'eau.

Les boues de traitement peuvent être elles aussi réutilisées comme adsorbants ; par exemple les boues d'épuration issues des stations de traitement des ont été converties en charbon peu coûteux par C.E. Gökçe et S. Arayici [56]. De même que la boue rouge qui est un déchet formé pendant la production d'alumine, elle peut avoir sa propre utilité malgré sa toxicité spécifique. Lopez et al, [57], ont évalué la faisabilité de l'utilisation de la boue rouge pour le traitement des eaux résiduaires. Récemment Bhatnagar et al [58], ont étudié l'efficacité de l'élimination de polluants sur la boue rouge. Ils concluent que c'est un bon adsorbant pour différents types de colorants. Pour les industries du sucre, elles produisent une grande charge polluante en terme de matières en suspension, matière organique, boue, cendre volante de résidu de canne à sucre. Ces cendres volantes de bagasse ont été employées comme adsorbant pour l'élimination de divers polluants de l'eau.

CHAPITRE III :

GÉNÉRALITÉS SUR

LES COLORANTS

III.1 Introduction :

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques (figure .1) [59].

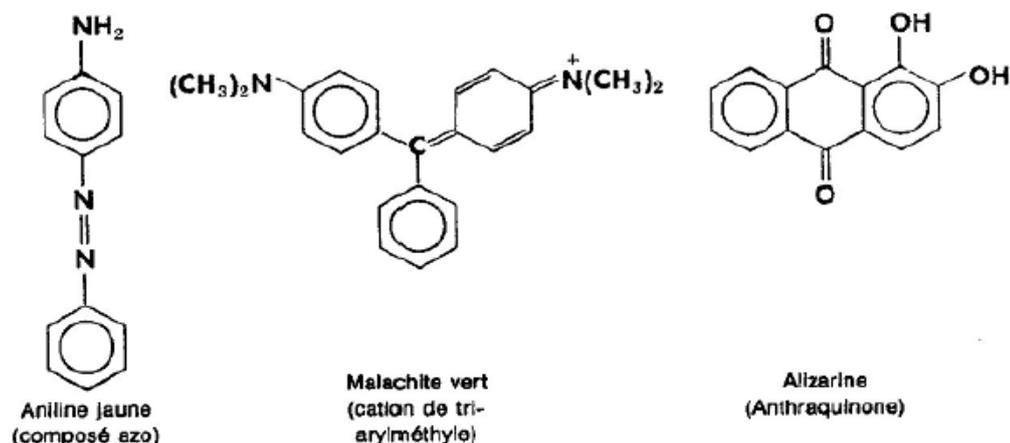


Figure 05 : Structure chimique de quelques colorants [59]

Les colorants rejetés par les industries textiles sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérogène [60].

III.2. Définition

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [61].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (Tableau 2). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [62].

Chapitre III : Généralités sur les colorants

Tableau 2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [63]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués, comportant des liaisons non-liantes ou des complexes de métaux de transition.

III.3. Classification des colorants :

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

III.3.1. Classification technologique :

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index "

III.3.2 .Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

III.3.2.1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques font l'objet de cette étude. Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [64,65].

III.3.2.2. Colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [66].

III.3.2.3. Colorants triphénylméthanés :

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

III.3.2.4. Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. [67]

III.3.2.5. Colorants xanthènes :

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. [68, 69]

III.3.2.6. Les phtalocyanines :

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). [70].

Chapitre III : Généralités sur les colorants

III.3.2.7. Colorants nitrés et nitrosés :

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

III.3.3. Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

III.3.3.1. Colorants réactifs :

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est fixé un ou plusieurs groupements réactifs électrophiles destinés à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides [71].

Ces colorants ont les structures suivantes :

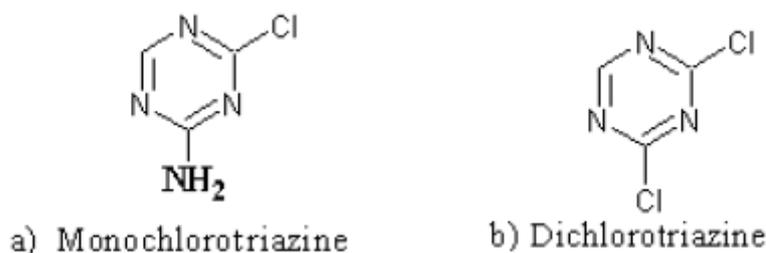


Figure 06 : les groupes réactifs du colorant réactif

III. 3.3.2. Colorants directs :

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [66].

Chapitre III : Généralités sur les colorants

III.3.3.3. Colorants dispersés :

Les colorants dispersés donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse.

Ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acide ou basique [72].

III.3.3.4. Colorants acides ou anioniques :

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

III.3.3.5. Colorants basiques ou cationiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

III.3.3.6. Colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

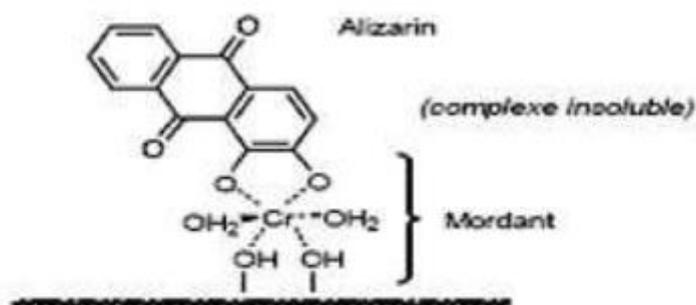


Figure 07 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile

III.3.3.7. Colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [73, 74].

III.4. Colorants azoïques :

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. Le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par P.Griess en 1858 [75].

Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [76, 77].

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.

Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants.

III.5.Toxicité des colorants :

Beaucoup d'études [78 ,79] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de baryum et de plomb. Ces groupements cancérigènes attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alan ko [80] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

CHAPITRE IV :
GÉNÉRALITÉS SUR
LES PESTICIDES

IV.1 Introduction

Vu l'accroissement de sa population, l'Algérie compte améliorer sa production agricole dans le but de résoudre les problèmes de nutrition. Pour ce faire, l'Algérie a utilisé les nouvelles technologies mais aussi, afin de protéger ses récoltes, elle a opté pour l'utilisation d'insecticides.

Les insecticides sont une famille qui fait partie des pesticides. Ces derniers constituent les seuls composés chimiques toxiques produits par l'homme et utilisés de façon délibérée sur de grandes surfaces.

Le terme « pesticide » se veut générique en ce sens qu'il inclut les herbicides, les fongicides, les rodenticides et les insecticides. Les pesticides peuvent être associés à deux conséquences ; la toxicité dans l'environnement en raison de leur stabilité et mobilité, et les effets à long terme sur les organismes vivants [81].

D'après l'institut National de Protection des Végétaux, plus de 480 pesticides sont enregistrés en Algérie, dans le domaine de l'agriculture [82].

IV.2. Classification des pesticides :

En général les substances actives sont classées en fonction de [81] :

- La nature de l'espèce à combattre (première classification).
- La nature chimique de la principale substance active (deuxième classification).

Ce qui nous donne en somme deux systèmes de classification :

IV.2.1. Premier système de classification :

Il existe principalement trois grandes familles :

Les fongicides :

Très fréquemment employés contre les maladies cryptogamiques, les fongicides assurent une excellente protection contre le développement des champignons parasites et permettent l'obtention de plantes saines. [83]

Les insecticides :

Ce sont les pesticides les plus utilisés en Algérie. Ils sont destinés à détruire les insectes nuisibles [84].

Les herbicides :

Ce sont les plus utilisés dans le monde en tonnage et en surface [82] ; ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes des cultures.

IV.2.2. Deuxième système de classification :

Cette classification est basée sur la nature chimique de la principale substance active. Nous dénombrons trois principaux groupes chimiques ; à ceux ci s'ajoutent les triazines, les urées, les amines. Quelques exemples sont regroupés dans le tableau 3.

IV.2.2.1. Les organochlorés :

Ce sont des pesticides de synthèse contenant au moins un atome de chlore. Ce sont les plus anciens et les polluants organiques les plus persistants. Actuellement peu de substances actives sont autorisées. Les plus anciens comprennent le dichloro diphenyl trichloro éthane (DDT) et le dichloro diphenyl diechloro éthane (DDD)

Le dichloro diphenyl trichloro éthane est probablement le plus connu des organochlorés, tant par rapport à son efficacité en tant qu'insecticide dans le contrôle des vecteurs de la malaria ou de la fièvre jaune par exemple, qu'à cause de ses effets nocifs sur les espèces non cibles. Ce qui a contribué à son retrait du marché mondial [81].

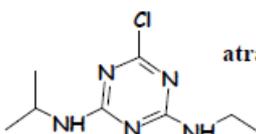
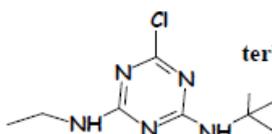
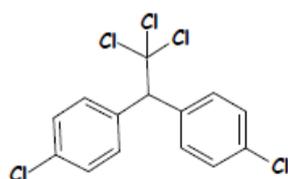
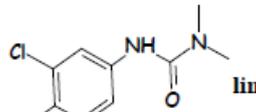
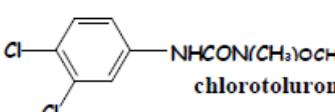
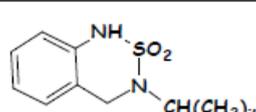
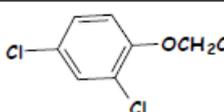
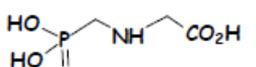
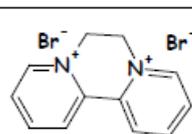
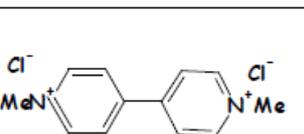
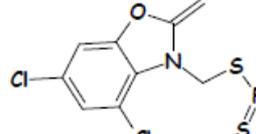
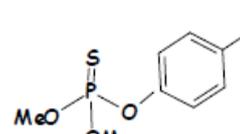
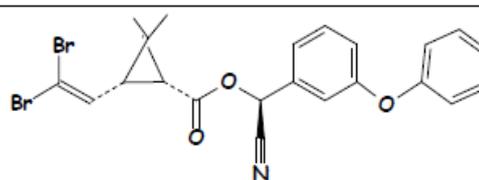
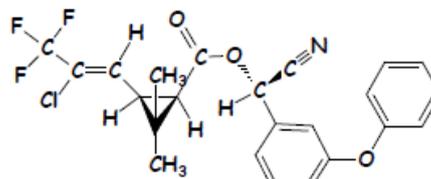
IV.2.2.2. Les organophosphorés :

Les organophosphorés sont des pesticides utilisés en milieu agricole comme insecticides. Ce sont des esters de l'acide phosphorique dont les noms de substances actives sont le plus souvent identifiables par leur terminaison en "phos" ou en "thion". Les organophosphorés pénètrent dans la plante et ont soit une action de surface et ne sont pas véhiculés dans la plante, soit un effet systémique et diffusent dans la plante. Au niveau de l'insecte, la pénétration des organophosphorés peut se faire par contact, digestion ou inhalation. Ce sont des molécules neurotoxiques qui bloquent l'activité enzymatique des acétylcholinestérases H et empêchent ainsi la transmission de l'influx nerveux [81].

On retrouve trois grands groupes d'organophosphorés :

Chapitre-IV : Généralités sur les pesticides

Tableau3 : Quelques structures chimiques caractéristiques des familles de pesticides [85].

Famille chimique	Exemple de pesticides
Triazines	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>atrazine</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>terbutylazine</p> </div> </div>
Organochlorés	 <p>DDT</p>
Urées substituées	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>linuron</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>chlorotoluron</p> </div> </div>
Acides et amines	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>bentazone</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Acide 2,4-dichloro</p> </div> </div>
Amino-phosphanates	 <p>glyphosate</p>
Bipyridinium Ammoniums quaternaires	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>diquat</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>paraquat</p> </div> </div>
Organophosphorés	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>phosalon</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Methyl parathion</p> </div> </div>
Pyréthrenoïde	<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>deltaméthrine</p> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">  <p>lambdacyhalothrine</p> </div> </div>

Chapitre-IV : Généralités sur les pesticides

-**Les organophosphorés aliphatiques** tels que le malathion, le diméthoate ou le dichlorvos, les dérivés phényles tels que le parathion, le méthylparathion ou le profenofos et qui sont généralement plus stables que leurs congénères aliphatiques.

-**Les organophosphorés hétérocycles** dont le chlorpyrifos, le méthidathion et le phosmet font partie.

IV.2.2.3. Les carbamates :

Les carbamates sont des insecticides dérivés de l'acide carbamique, qui agissent en inhibant l'activité enzymatique de l'acétylcholinestérase, inhibition qui peut être réversible dans certains cas. Le carbaryl est le carbamate le plus utilisé en raison de son spectre d'action très étendu pour les contrôles des insectes et en raison de sa faible toxicité chez les mammifères. Le carbofuran, l'aldicarbe, le carbosulfan ou encore le fénoxy-carbe sont également des carbamates largement utilisés [81].

IV.2.2.4. Les pyréthri-noïdes :

Les pyréthri-noïdes, pesticides de synthèse apparus récemment, agissent sur le système nerveux central et périphérique des insectes en provoquant une excitation nerveuse répétée aux travers des pompes à sodium. On les considère donc comme des poisons axoniques.

Ce sont des insecticides particulièrement efficaces, dont l'utilisation est très répandue, tant dans le domaine agricole qu'en milieu domestique [81].

IV.3. Les différents processus de contamination des pesticides dans l'environnement :

Les effets des pesticides sur l'environnement comprennent essentiellement des effets sur les espèces non ciblées [86].

Les eaux de ruissellement peuvent transporter les pesticides vers les milieux aquatiques, tandis que le vent peut les transporter vers d'autres parcelles affectant potentiellement d'autres espèces. D'autres problèmes sont liés à de mauvaises pratiques en matière de production, de transport et de stockage.

Les volumes de pesticides appliqués par hectare ont diminué, dans certains cas jusqu'à 99 %. Cependant, la diffusion mondiale de l'utilisation des pesticides, y compris celle de

pesticides plus anciens ou obsolètes qui ont été interdits dans certains pays, a globalement augmenté [87].

IV.3.1. Impact sur l'air :

Les pesticides peuvent contribuer à la pollution de l'air. La dérive des pesticides se produit lorsque des pesticides en suspension dans l'air sous forme de particules sont transportés par le vent vers d'autres zones, pouvant potentiellement les contaminer [87].

Les conditions météorologiques au moment de l'application ainsi que la température et l'humidité relative influencent la propagation du pesticide dans l'air [87].

IV.3.2. Impact sur l'eau :

Il existe quatre voies principales par lesquelles les pesticides atteignent l'eau : cela peut être une dérive hors de la zone prévue pour la pulvérisation, la percolation ou la lixiviation à travers le sol, l'entraînement par les eaux de ruissellement ou un déversement accidentel ou consécutif à des négligences [88]. Les pesticides peuvent aussi être entraînés dans l'eau par l'érosion des sols [81].

Les facteurs qui influencent la capacité d'un pesticide à contaminer l'eau comprennent sa solubilité dans l'eau, la distance séparant le site d'application des étendues d'eau, les conditions météorologiques, le type de sol, la présence d'une culture en cours de croissance et la méthode d'application utilisée [89].

IV.3.3. Impact sur les animaux :

De nombreux types d'animaux sont affectés par les pesticides, conduisant de nombreux pays à réglementer l'utilisation des pesticides par des plans d'action en faveur de la biodiversité.

Les animaux, y compris les êtres humains, peuvent être empoisonnés par les résidus de pesticides qui restent dans les aliments, c'est le cas par exemple des animaux sauvages lorsqu'ils pénètrent dans des champs traités ou dans des zones proches juste après la pulvérisation [89].

Les pesticides peuvent éliminer des sources de nourriture essentielles pour certains animaux, les forçant à se déplacer, à modifier leur régime alimentaire ou à mourir de faim. Les résidus peuvent se concentrer tout au long de la chaîne alimentaire ; par exemple, les oiseaux peuvent

Chapitre-IV : Généralités sur les pesticides

être affectés quand ils consomment des insectes et des vers qui ont eux-mêmes ingéré des pesticides [89].

Les vers de terre digèrent la matière organique et augmentent la teneur en éléments nutritifs dans la couche supérieure du sol. Ils protègent la santé humaine en ingérant la litière en décomposition et servent de bio-indicateurs de l'activité du sol.

Les pesticides ont eu des effets néfastes sur la croissance et la reproduction des vers de terre [90].

Certains pesticides peuvent se bio-accumuler, ou atteindre des niveaux toxiques dans le corps des organismes qui les consomment au fil du temps, phénomène qui affecte souvent gravement les espèces situées en haut de la chaîne alimentaire [91].

IV.3.4. Impact sur l'homme :

Les travailleurs agricoles et leurs familles subissent la plus forte exposition aux pesticides par contact direct [91].

Les effets des pesticides sur la santé humaine dépendent de la toxicité du produit chimique et de la durée et de l'ampleur de l'exposition [91]. Chaque être humain contient des traces de pesticides dans ses cellules graisseuses.

Les pesticides peuvent pénétrer dans l'organisme par inhalation d'aérosols, de poussières et de vapeurs qui contiennent des pesticides, par voie orale en consommant des aliments ou de l'eau, et par contact direct avec la peau [92]. Les produits chimiques peuvent se bio accumuler dans l'organisme au fil du temps.

Les enfants sont plus sensibles aux pesticides, parce qu'ils sont encore en croissance et ont un système immunitaire plus faible que les adultes. Les enfants de moins de six mois sont les plus susceptibles d'être exposés par l'intermédiaire du lait maternel et par l'inhalation de petites particules [93].

Les effets de l'exposition peuvent aller d'une légère irritation cutanée jusqu'à des maladies congénitales, des tumeurs, des modifications génétiques, des troubles nerveux et sanguins, des perturbations endocriniennes [94].

CHAPITRE V :

MÉTHODES

D'INVESTIGATION

V.1. Introduction :

Ce chapitre détaille les techniques et les méthodes expérimentales qui ont été utilisées au cours de ce travail :

Les techniques analytiques classiques afin de caractériser nos matériaux : les boues résiduelles urbaines et les boues traitées thermiquement.

Les techniques spectrales : la spectrométrie de fluorescence X pour la détermination de la composition chimique, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectrométrie d'absorption.

Les protocoles expérimentaux des études d'adsorption de polluants organiques sur les matériaux préparés.

V.2. Acidité de la boue :

L'acidité est mesurée à l'aide de l'échelle des pH. Cette échelle est communément considérée entre 0 et 14. Ces valeurs ne sont pas arbitraires, elles correspondent au pH d'une solution dans laquelle l'activité de l'acide du solvant H_3O^+ et de la base du solvant OH^- vaut 1 mol.l^{-1}

Procédure :

On met en solution 1g de boue dans 100 ml d'eau distillée. Puis on mesure le pH de la suspension après 30 min d'agitation au moyen du pH-mètre « Bante instrument ».

V.3. Lessivage :

Le pH est le facteur le plus significatif du changement chimique qui intervient dans le milieu au cours du processus de lessivage. Une variation à ce niveau signifie un changement dans la solubilité des différents éléments faisant l'objet de suivi et, par conséquent affecte leur présence dans l'eau de lixiviation.

Procédure :

On prend 1g de boue dans 100 ml d'eau distillée sous agitation. Puis on mesure le pH de la suspension à différentes périodes : 30 min ; 24 h et 48 h au moyen du pH-mètre « Bante instrument ».

V.4. Point de charge nulle (PCN) ou PZC (Point of Zero Charge) :

Pour beaucoup d'auteurs [95], le point de charge nulle (PZC) correspond au pH pour lequel la charge moyenne de surface est nulle. Autrement dit, le PZC correspond au pH où le bilan des protons H^+ ; sorbés et désorbés est nul sans que la charge de surface soit nécessairement nulle. Ce point peut également être appelé le PZNPC (Point of Zéro Net Proton Charge). Le PZNPC, généralement déterminé par titrage acide-base, peut ne pas correspondre à une charge nulle, soit à cause d'une charge initiale, soit à cause de sorptions spécifiques d'espèces autres que H^+ [96].

Le point de charge nulle est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge électrique nulle.

Procédure :

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), pour ajuster le pH de 1 à 12 à une solution de nitrate de potassium KNO_3 (0,01 M) de volume 20ml, à la température ambiante. Lorsque le pH de la solution de KNO_3 est fixe, on y additionne 0,1g de l'échantillon à étudier. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures et le pH final est alors noté.

Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de l'échantillon correspond au PZC du matériau.

La soude utilisée provient de Riedel-de Haen.

L'acide chlorhydrique provient de Biochem chemopharma.

Le nitrate de potassium provient de Panreac.

V.5. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) :

Le principe de mesure consiste à déplacer tous les cations adsorbés sur les sites d'échange et de saturer ces sites par un cation unique, On définit la Capacité d'Echange Cationique (CEC) comme étant le nombre de cations monovalents capables de substituer les cations de 100 g du solide (C.E.C. en meqg /100 g du matériau).

Procédure :

Une masse d'un gramme du matériau est dispersée dans 100 ml d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée pendant 24 heures puis centrifugée. Un volume de 150 ml de solution une fois molaire de $BaCl_2$ est ajouté à la suspension en ajustant le

Chapitre V : Méthodes d'investigation

pH à 8,2. On met sous agitation pendant une heure puis on laisse décanter. La suspension est ensuite lavée par de l'eau distillée 05 fois jusqu'à obtenir une eau claire. La boue obtenue est ensuite séchée à 60°C et finement broyée. On met 0,5g du matériau traité dispersé dans 50 ml d'eau distillée, sous agitation pendant 4 heures. On procède ensuite à un titrage conductimétrique classique au moyen d'une solution de sulfate de magnésium 0,02M. On attend un moment entre chaque addition (1ml) de la solution titrante pour que la valeur de la conductance se stabilise. On trace le graphe conductance en fonction du volume de la solution titrante. Le point équivalent est obtenu par l'intersection des deux droites de la courbe de titrage. La valeur de CEC est calculée comme suit :

$$CEC = 2C \times (V/m) \times 100 \dots \dots \dots (13)$$

Avec :

C : concentration initiale : 0,02 M

V : volume de la solution (ml) ;

m : masse de l'échantillon en (g).

V.6. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X sur une poudre est une méthode non destructive. Elle permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans un matériau par comparaison avec un fichier de références, JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) [97]

Cette méthode spectrale d'analyse consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde λ compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide orientée. Les rayons X sont diffus sans perte d'énergie par les électrons. Dans les solides cristallins où les objets diffusants sont disposés de façon périodique, ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \dots \dots \dots (14)$$

Chapitre V : Méthodes d'investigation

Avec :

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d_{hkl} : distance (Å) entre deux plans adjacents qui représentent les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l

θ : angle de diffraction (°)

Le diffractogramme exposé dans cette étude a été établi par un diffractomètre INEL CPS 120 utilisant une radiation monochromatique $CuK\alpha$.

V.7. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Cette technique permet d'accéder à l'aspect morphologique de la poudre analysée.

Les échantillons sont préparés par dépôt de poudre sur du carbone conducteur puis métallisés au platine (environ 2 nm de Pt). Cette procédure permet d'éliminer les décharges électriques pendant les analyses. Le microscope est muni de deux types de détecteurs d'électrons secondaires, un annulaire et un latéral. La tension appliquée est de 3 kV.

La microscopie électronique à balayage est une technique non destructive dans laquelle on se sert d'un faisceau électronique focalisé pour l'imagerie et la microanalyse.

Le cliché exposé dans cette étude a été établi par un microscope JEOL JSM 6360.

V.8. Perte au feu (PAF) :

La perte au feu est déterminée par calcination. Le gaz carbonique et l'eau sont chassés et les éléments oxydables éventuellement présents sont oxydés.

Procédure

Dans un creuset pré-calciné, on met 1 g d'échantillon que l'on introduit au four pendant 30 min à 1000°C. Une fois refroidi, le creuset est pesé.

La perte au feu est donnée par :

$$100 \dots \dots \dots (15)$$

Où :

P₁ : masse du creuset avec 1 g de l'échantillon (g).

P₂ : masse du creuset refroidi (g).

V.9. Analyse granulométrique :

C'est une opération qui consiste à étudier la répartition des différents grains d'un échantillon, en fonction de leurs caractéristiques (poids, taille,...).

Procédure

Le tamisage est effectué par voie humide. On pèse 1g de l'échantillon que l'on verse sur les tamis de 45µm, 63µm et 90µm. On lave la matière avec de l'eau de robinet jusqu'à disparition complète de la poussière.

Le tamis est ensuite séché dans une étuve à 100°C pendant 30 mn puis le refus est pesé.

$$\text{Refus\%} = p \times 100 \dots \dots \dots (16)$$

p: masse du refus (g)

La granulométrie est exprimée en fonction du taux de refus pour chaque dimension des tamis.

V.10. Taux d'humidité :

On pèse 2 g de boue que l'on sèche à 105°C dans l'étuve pendant 2 heures, puis on pèse l'échantillon séché. Le taux d'humidité est donné par la relation suivante :

$$\frac{m - m'}{m} \times 100 \dots \dots \dots (\%) \dots \dots \dots (17)$$

V.11. Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X :

Cette méthode sert à identifier et à doser tous les éléments chimiques dans leurs combinaisons les plus diverses. L'échantillon à analyser est irradié par des rayons X de haute intensité.

De ce fait les éléments contenus dans la préparation sont excités et émettent un rayonnement de fluorescence spécifique à chacun d'eux par réflexion sur un cristal

analyseur. Ce rayonnement sera décomposé en raie spectrale dont l'intensité mesurée sera le reflet de l'identité et de la concentration des éléments analysés.

La méthodologie d'analyse suivie répond à la norme algérienne [98].

Le spectromètre utilisé est OXFORD MDX 1000.

V.12. Spectrométrie d'absorption infrarouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier certaines fonctions chimiques présentes à la surface d'un matériau ainsi que certaines phases présentes dans l'échantillon. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales [99]

Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux des rayonnements électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge, de 2,5 à 25 μm) qui vont entraîner des mouvements de vibrations des liaisons chimiques [100]. Les vibrations mises en jeu sont de deux types : les vibrations de valence et les vibrations de déformation. L'utilisation d'un IR permet d'examiner de faibles quantités de matériaux et d'avoir une résolution plus fine et un meilleur rapport signal sur bruit.

Le spectromètre utilisé est « Agilent technologies »

V.13. surface spécifique (Essai au bleu de méthylène) [101] :

L'essai au bleu de méthylène, également appelé « essai au bleu », est un essai utilisé en géotechnique pour déterminer la surface spécifique

L'essai consiste à mesurer la quantité de colorant (bleu de méthylène) fixée par 100 g de la fraction granulaire analysée

Procédure :

La prise d'essai 20 g de boue est mise en suspension au bleu de méthylène, on procède au dosage du bleu de méthylène. Pendant toute la durée du dosage, l'agitation est maintenue (400 tr/min \pm 100 tr/min) de telle sorte que toutes les particules de l'échantillon en suspension soient mises en mouvement. À l'aide du dispositif de dosage, on introduit dans la suspension 5 cm³ à 10 cm³ de solution de bleu. Au bout de 1 min \pm 10 s, on procède à l'essai de la tache sur papier filtre de la manière suivante :

On pose le papier filtre sur un support adapté non absorbant. On prélève à l'aide d'une baguette de verre une goutte de suspension et on la dépose sur le papier

filtre. La tache ainsi formée se compose d'un dépôt central de matériau coloré bleu sombre entouré d'une zone humide incolore. La goutte prélevée doit former un dépôt central compris entre 8 mm et 12 mm de diamètre. On procède à des injections successives par pas de 5 cm³ à 10 cm³ de solution de bleu jusqu'à ce qu'apparaisse une auréole périphérique bleu clair, de largeur millimétrique, dans la zone humide de la tache. L'essai est dit alors positif. À partir de ce moment, on laisse se poursuivre l'adsorption du bleu dans la solution et des taches, de minute en minute, sans ajout de solution.

Si l'essai redevient négatif à la cinquième tache ou avant, on procède à de nouvelles injections de bleu avec des pas de 2 cm³ à 5 cm³, il est nécessaire de réduire les quantités injectées, car à ce stade de l'essai la suspension est en voie de saturation. Chaque addition est suivie des taches effectuées de minute en minute. Ces opérations sont renouvelées jusqu'à ce que l'essai reste positif pour cinq taches consécutives. Le dosage est alors terminé et l'on détermine le volume total (V) de la solution de bleu qui a été nécessaire pour atteindre l'adsorption totale. La surface spécifique est donnée comme suit :

$$S = \frac{V \cdot m_{BM}}{A_{BM}} \quad (18)$$

Tel que :

Av : nombre d'Avogadro

m_{BM} : teneur en bleu de la solution de titrage

A_{BM} : aire couverte par une molécule de bleu de méthylène

V.14. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible :

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de détermine la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I₀ traverse une solution, les composants du soluté absorbent plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité I du faisceau initial. [102]

Chapitre V : Méthodes d'investigation

La détermination de la concentration du matériau est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine UV- visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \dots \dots \dots (19)$$

Avec :

A: Absorbance

ϵ : coefficient d'extinction spécifique du soluté

l : épaisseur de la cellule optique

C: la concentration du soluté

Dans nos investigations, nous avons utilisé un spectromètre UV-Vis type « SPECOR210plus » et un colorimètre type « PRIM »

V.15. Protocoles expérimentaux des études d'adsorption :

Nous énumérons dans cette partie les différents modes opératoires utilisés pour étudier la capacité d'adsorption de l'adsorbat

V.15.1. Préparation des solutions étalons de l'adsorbant :

La solution mère est préparée à partir d'une quantité précise de 60mg/l que l'on dilue dans un volume correspondant d'eau distillée, afin d'obtenir la concentration désirée (30ppm).

Ensuite, nous diluons dans des proportions différentes la solution mère afin d'élaborer la courbe d'étalonnage.

V.15.2. Etalonnage des solutions :

Pour tous les échantillons étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Vis pour mesurer l'absorbance, à la longueur d'onde spécifique pour chaque adsorbant λ_{\max} afin d'élaborer la courbe d'étalonnage.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction de la concentration C qui obéit à la loi de Beer- Lambert.

V.15.3. Calcul des quantités adsorbées :

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée (mg/g) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_e = X/m = (C_0 - C_e) V / m \dots \dots \dots (20)$$

Où les paramètres suivants représentent

q_e : Quantité de polluant par unité de masse (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$, $\mu\text{g.g}^{-1}$ ou mg.g^{-1}).

C_0 : Concentration initiale du polluant ($\mu\text{mol.l}^{-1}$, $\mu\text{g.l}^{-1}$ ou mg.l^{-1})

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre ($\mu\text{mol.l}^{-1}$, $\mu\text{g.l}^{-1}$ ou mg.l^{-1})

V : Volume de l'adsorbat (l)

m : Masse de l'adsorbant (g)

V.15.4. Influence du pH:

L'étude de l'adsorption des polluants est effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 10. Le pH est ajusté si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium (Riedel-de Haen) 1N et de l'acide chlorhydrique (Biochem chemopharm) 1N tout en gardant la concentration en adsorbat constante soit 30 ppm à température ambiante et avec une agitation moyenne. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes $q_e = f(\text{pH})$.

V.15.5. Méthodes et techniques de détermination des isothermes d'adsorption :

Tracer une isotherme d'adsorption d'un liquide sur un solide, nécessite la détermination de la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre à une température donnée. La réalisation de l'isotherme consiste à faire varier la concentration de l'adsorbat

Les expériences sont réalisées dans une série de petits flacons fermés de 50 ml à température ambiante mis sous agitation pour une durée de 3 heures. Nous y introduisons des solutions d'adsorbats de concentrations, variant de 20 à 60 ppm, auxquelles nous ajoutons une même masse d'adsorbant estimée à 0,1 g.

Le pH de la suspension est ensuite ajusté à la valeur désirée par HCl ou NaOH. La phase solide et la phase liquide sont séparées par centrifugation au moyen d'une centrifugeuse de type SIGMA à 1134 trs/min pendant 12 minutes. La quantité de

l'adsorbat restant en équilibre est analysée par la spectrométrie d'absorption UV à la longueur d'onde maximale déterminée. L'isotherme d'adsorption est donnée par la courbe : quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre $q_e = f(C_e)$

V.15.6. Cinétique d'adsorption :

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant le même protocole expérimental.

Dans un flacon contenant 0,1 g d'adsorbant, on ajoute 20 ml de solution contenant des micropolluants à une concentration et pH déterminés.

Nous avons suivi la quantité fixée de l'adsorbat (30 ppm) tout le long du processus d'adsorption jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Ceci a été effectué en dosant à intervalles de temps bien définis les quantités non adsorbées d'adsorbat après centrifugation au moyen d'une centrifugeuse de type SIGMA à 1134 trs/min pendant 12 minutes.

Le dosage a été effectué par spectrophotométrie d'absorption. UV –Vis à la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} . Les concentrations en adsorbat, les masses de l'adsorbant et les flacons sont tous identiques

Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes de la quantité adsorbée en fonction du temps $q_t = f(t)$.

V.16. Détermination des paramètres thermodynamiques :

L'effet de la température sur l'adsorption des polluants organiques a été étudié à trois températures différentes : 20, 30 et 40 °C.

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique, qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$).

Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG°), pour l'adsorption des micropolluants sur les adsorbants choisis pour cette étude sont déterminés en utilisant les équations suivantes. [103]

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \dots\dots\dots(21)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots(22)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots(23)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots(24)$$

Où :

K_d : Constante d'équilibre,

T: Température absolue (K),

C_o : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K),

Les paramètres thermodynamiques : chaleurs d'adsorption ΔH° et l'entropie ΔS° sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu. $\ln k_d = f(1/T)$

CHAPITRE VI :
CARACTÉRISATION
DES MATÉRIAUX
ADSORBANTS

VI.1.Introduction

La station d'épuration des eaux urbaines d'Errebahia, située dans la commune de Saida, traite 30000m³ d'eaux usées par voie biologique par jour. Ce traitement engendre 234000kg de boues sèches par an dites urbaines.

Ces boues sont acheminées vers le centre d'enfouissement technique. Cette opération coûte à la dite STEP 16848 DA.

Les boues de STEP ont fait l'objet de plusieurs études afin de les valoriser dans le traitement des effluents [104]. La plupart propose de synthétiser du charbon actif à partir de ces matériaux [105]

Plusieurs projets de fin d'études réalisés au niveau du département de chimie de l'université de Saida ont été consacrés à la caractérisation des boues d'épuration locales [106, 107].

A partir des résultats obtenus, nous projetons dans ce chapitre de caractériser les boues urbaines après activation thermique à 500°C et 700°C ainsi que les boues brutes après lavage. Les solides obtenus sont analysés à leur tour.

VI.2. Présentation de la STEP :

La station d'épuration de la ville de Saida est implantée au niveau de la commune de Saida sur une superficie de 11,47 HEC. Elle est conçue pour traiter chaque jour 30 000m³ d'eaux usées par voie biologique. Les boues d'épuration représentent l'unique sous produit de cette station dont leur destin est toujours improbable.

VI.3. Prélèvement de la boue :

La boue a été prélevée au niveau de la station d'épuration des eaux usées Errebahia au sein de la STEP le 21/12/2015 à 11h:00. La journée était ensoleillée. Nous avons pris une quantité de tout point du lit de séchage (figure 8.) La boue prélevée est sous forme de pâte de couleur gris foncée à noire (figure 9.) dont l'odeur est nauséabonde et insupportable.



Figure 08 : Le lit de séchage des boues résiduaires



Figure 09 : Aspect de la boue prélevée

.VI.4. Traitement des boues résiduaires urbaines

Nous avons étalé la boue résiduaire urbaine prélevée en plein air afin de la sécher pendant 2 jours. La boue était sous forme de pâte.

Ensuite nous avons séché cette boue à 105°C pendant 24h dans l'étuve.

La boue séchée est broyée au moyen d'un broyeur à disque type SODEMI puis tamisée pour obtenir une granulométrie de 90 μm . La boue broyée va être calcinée aux températures 500°C et 700°C dans un four à moufle de type : « Linn High Therm VMK-1800 » pendant une heure avec une vitesse de montée de 19,30°C/min.

Chapitre VI. Caractérisation des matériaux adsorbants

La couleur de la boue urbaine après traitement primaire est marron (figure10). L'aspect de la boue urbaine change après calcination. Les boues traitées thermiquement obtenues après calcination à 500°C et 700°C ont une couleur noire (figures 11 et 12).



Figure 10. : Aspect de la boue urbaine séchée et broyée



Figure 11 : aspect de la boue traitée thermiquement à 500°C



Figure 12 : aspect de la boue traitée thermiquement à 700°C

VI.5. Caractérisation de la boue brute :

Nous exposons dans cette partie les caractéristiques de la boue brute prélevée et séchée.

VI.5.1. Composition chimique de la boue :

La composition chimique de la boue brute utilisée dans notre travail est donnée dans le tableau 04. La perte au feu a été déterminée par calcination à 1000°C.

Tableau 04 : composition chimique de la boue brute.

composition chimique (%)	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	PAF
Boue brute	34,26	1,61	5,88	4,36	24,05	1,52	54,31

Nous remarquons que les boues présentent une teneur élevée en silice SiO₂ et en chaux CaO. Nous constatons aussi que la boue contient de l'alumine Al₂O₃ et de l'oxyde ferrique Fe₂O₃. La magnésie MgO est présente en faible quantité. Les alcalis K₂O sont présents en faible quantité.

En plus de ces éléments, des concentrations plus faibles (exprimées en partie par million) de métaux lourds et d'éléments en traces ont été décelées.

Le dosage des métaux présents dans la boue brute a été fourni par la STEP d'Errebahia. Les différents taux de métaux lourds présents dans la boue résiduaire de la STEP sont regroupés dans le tableau 05.

Tableau 05 : Composition de la boue brute en métaux lourds

Métaux	Cd	Cr	Cu	Ni	Zn	Hg	Pb
C (µg/kg)	1	37	131	24	568	/	137
Les normes de rejets (µg/Kg) [108]	20	1000	1000	200	3000	10	800

VI.5.2. Analyse granulométrique :

La distribution granulométrique de la boue brute broyée est donnée dans le tableau 06.

Tableau 06 : analyse granulométrique de la boue brute

Refus tamis d'ouverture (μm)	45	90	200
%	53,50	43,09	22,84

34,07% des grains de la boue broyée sont de dimension inférieure à 90 μm .

La granulométrie utilisée pour toutes nos investigations sera inférieure à 90 μm .

VI.5.3. Taux d'humidité de la boue brute :

La valeur du taux d'humidité de la boue brute est donnée dans le tableau 07.

Tableau 07 : taux d'humidité de la boue brute

Température de séchage ($^{\circ}\text{C}$)	105$^{\circ}\text{C}$
Durée (heure)	2
Humidité (%)	0,74

Le taux d'humidité dans la boue brute est faible.

VI.5.4. Acidité de la boue brute :

Le pH de la boue mesurée après 30 min de mise en suspension dans l'eau distillée, est de 7,64.

La valeur obtenue démontre que les boues mises en suspension dans l'eau génèrent un milieu faiblement basique. Notre matériau aqueux a un comportement basique, dû certainement à l'existence des ions carbonates CO_3^{2-} libérés par la chaux.

VI.5.5 Lessivage de la boue brute

Afin d'étudier le relargage possible d'éléments dans le milieu après lixiviation des boues, nous avons mesuré le pH des boues mises en solution après 24h et 48h. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 08.

Tableau 08 : Lessivage de la boue brute

Durée d'agitation (heure)	pH		
	½	24	48
La boue brute	7,64	7,58	7,5

D'après le tableau 8, nous remarquons que le milieu reste légèrement basique quel que soit le temps de lixiviation des boues

VI.5.6 Point de charge nulle PZC

Pour étudier la nature électrostatique de la surface de la boue brute, nous avons tracé l'évolution de la variation du pH ($pH_f - pHi$) en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et l'axe des abscisses correspond au PZC de notre matériau (figure13).

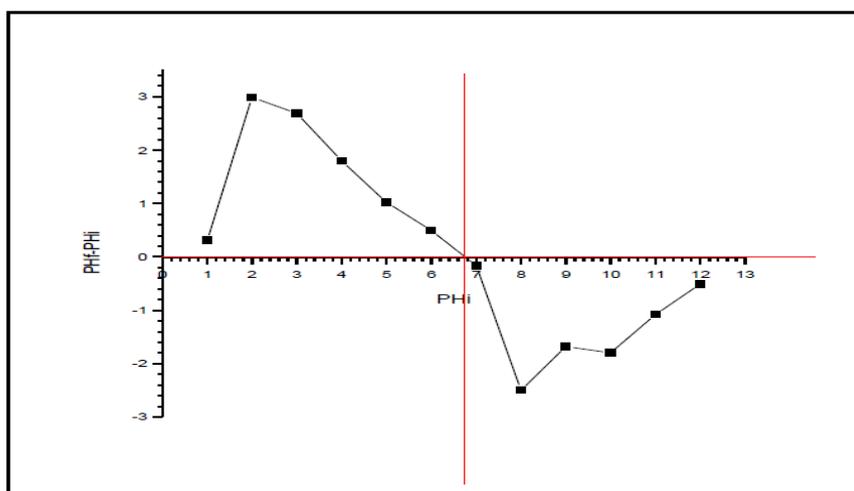


Figure 13 : Point de charge nulle de la boue brute.

Le point de charge nulle est de 6,8. La surface est chargée positivement aux pH inférieurs à 6,8, alors qu'à des pH supérieurs à cette valeur, la surface est anionique.

VI.5.7. Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) :

Le principe de mesure consiste à déplacer tous les cations de compensation sur les sites d'échange de la surface externe de la boue brute et de saturer ces sites par un cation unique. Nous avons tracé la courbe conductivité en fonction du volume du Sulfate de Magnésium titré comme il est indiqué dans la figure 14.

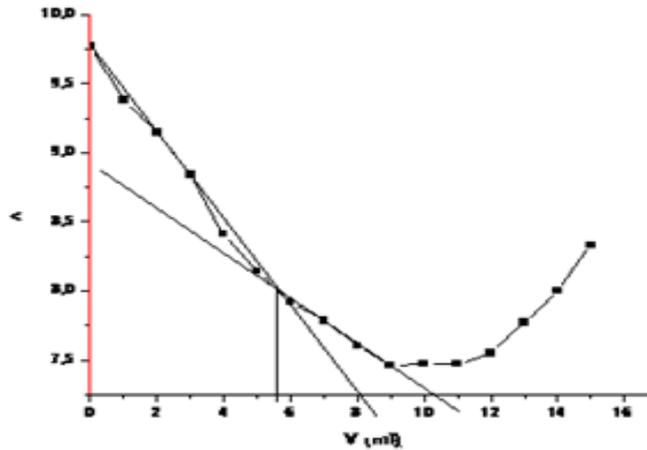


Figure 14 : CEC de la boue brute

Nous avons obtenu une capacité CEC= 46,4 meqg /100 g de boue.

Cette capacité d'échange cationique est plus élevée que celle de l'illite qui varie dans le domaine [10-40] meqg /100 g d'argile [109].

VI.5.8 Composition minéralogique de la boue brute

Le diffractogramme de la boue brute représenté dans la figure15 révèle la présence de raies fines montrant qu'il s'agit d'un matériau bien cristallisé. On peut ainsi identifier les phases minéralogiques : la kaolinite, la dolomite, la calcite et le quartz.

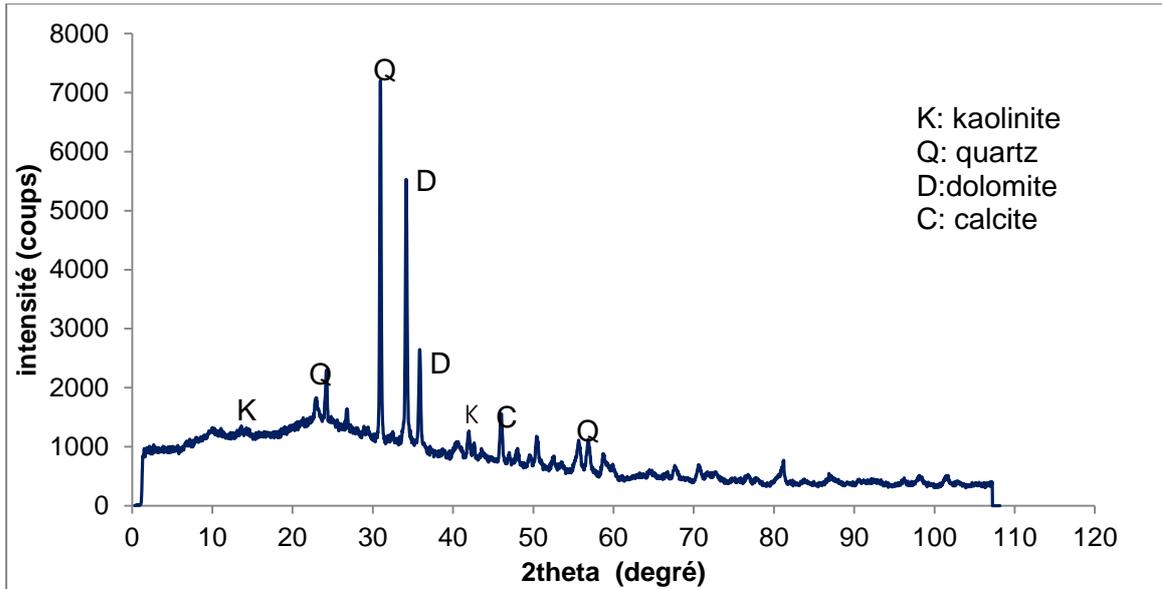


Figure 15 :Diffractogramme de la boue brute.

Le quartz est identifié par ses pics caractéristiques à $d = 4,26$; $3,35$ (très intense) et $1,82 \text{ \AA}$. Le seul minéral argileux présent dans ce matériau et qui a pu être identifié par cette technique est la kaolinite dont les raies caractéristiques les plus remarquables se situent à $7,19$; $3,58$; $2,56$; $2,51$; $2,34 \text{ \AA}$. Quand aux carbonates, ils sont représentés par la dolomite ($3,04$; $2,90 \text{ \AA}$) et la calcite ($2,229 \text{ \AA}$).

Le cliché MEB (figure16) montre que la majorité des grains sont de forme irrégulière et présentent une certaine porosité.

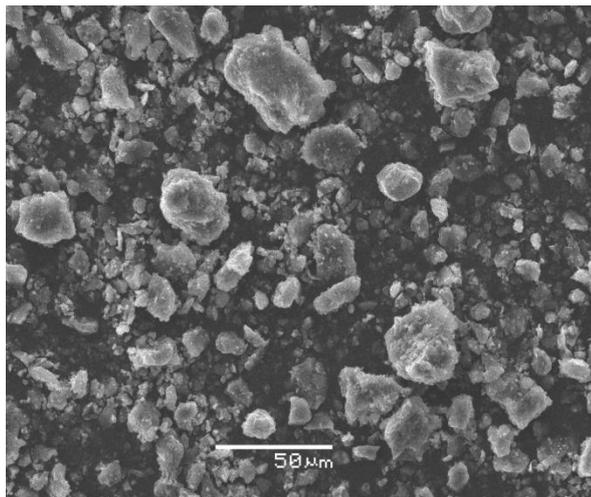


Figure 16 : Cliché MEB de la boue brute

VI.5.9 Caractérisation par spectrométrie InfraRouge (IR) de la boue brute

Le spectre infrarouge de la boue brute est représenté sur la figure17.

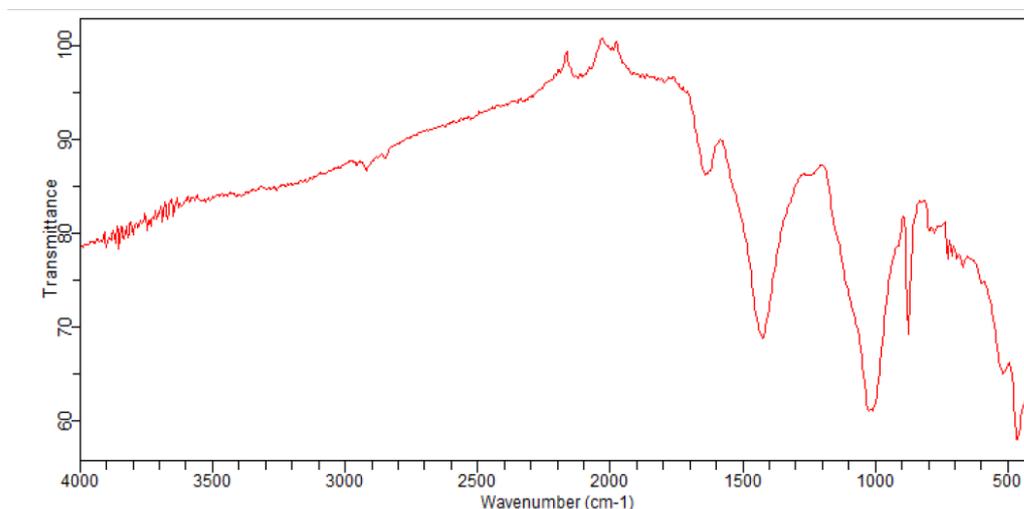


Figure17 : Spectre IR de la boue brute.

L'examen du spectre IR de la boue brute montre l'apparition des bandes d'absorption suivantes :

- Une bande à 499 cm⁻¹ qui correspond à la vibration de Si-O-Al [110]
- Une bande d'absorption faible à 875 cm⁻¹ et une bande large moyennement intense à 1450 cm⁻¹ caractérisent la vibration de la liaison C-O du groupement carbonate. [111]
- Une bande large intense à 1030 cm⁻¹ caractérise la vibration de liaison Si-O [112].
- Une bande faible à 1635 cm⁻¹ caractérise la vibration bending de la liaison O-H de l'eau [113].
- Deux bandes à 2850 cm⁻¹ et 2920 cm⁻¹ caractérisent les groupes aliphatiques méthylène (CH₂) n. [114].

VI.6. Caractérisation des boues traitées thermiquement :

La boue résiduaire de STEP a été calcinée aux températures 500°C et 700°C. Les boues traitées obtenues ont été broyées facilement au moyen d'une spatule ; ce qui nous mène à dire que les dimensions des grains n'ont pas changé. Nous avons par la suite analysé les matrices obtenues.

VI.6.1. Composition chimique des boues traitées thermiquement :

La composition chimique des boues traitées obtenues à 500°C et 700°C est donnée dans le tableau 09.

Tableau 09 : Composition chimique des boues traitées thermiquement

Composition chimique [%]	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	PAF
boues traitées à 500°C	36,22	1,48	6,93	4,60	27,41	1,70	23,13
boues traitées à 700°C	38,23	1,45	7,30	4,5	28,05	1,62	17,97

Nous remarquons que les boues traitées thermiquement à 500°C et 700°C présentent une forte teneur en silice SiO₂ et en oxyde de calcium CaO. Une présence de moyenne teneur en alumine Al₂O₃ et en oxyde ferrique Fe₂O₃. La magnésie MgO et les alcalis K₂O sont présents en faible quantité. Nous remarquons aussi que plus la température de calcination est élevée plus la perte au feu diminue.

VI.6.2. Analyse granulométrique :

La distribution granulométrique des boues traitées thermiquement est donnée dans le tableau 10.

Tableau 10 : analyse granulométrique des boues traitées thermiquement

Refus tamis d'ouverture (μm)	45	90	200
Boue calcinée à 500°C	24,921	20,57	6,984
Boue calcinée à 700°C	25,209	19,227	7,187

72,446% des grains des boues traitées thermiquement à 500°C sont de dimension inférieure à 90 μm , et 73,586% des grains des boues traitées thermiquement à 700°C sont de dimension inférieure à 90 μm .

La granulométrie utilisée pour toutes nos investigations sera inférieure à 90 μm .

VI.6.3.Taux d'humidité des boues traitées thermiquement :

La valeur du taux d'humidité des boues traitées thermiquement après étuvage à 105°C dans le tableau est exposée dans le tableau 11.

Tableau 11 : taux d'humidité des boues calcinées.

Humidité (%)	
Durée (heure)	2h
Boue calcinée à 500°C	1,130
Boue calcinée à 700°C	0,502

VI.6.4.Acidité des boues traitées thermiquement :

Les valeurs du pH mesuré après 30 min de mise en solution des boues traitées thermiquement sont regroupées dans le tableau 12.

Tableau 12 : Acidité des boues traitées thermiquement :

boues traitées thermiquement	pH après 30 min
500°C	9,80
700°C	10,91

Chapitre VI. Caractérisation des matériaux adsorbants

Ces valeurs démontrent que les différentes boues traitées thermiquement mises en suspension dans l'eau génèrent un milieu basique. Nous notons que la mise en solution des boues traitées thermiquement obtenues après calcination à 700°C génère un milieu plus basique que celui des boues traitées thermiquement à 500°C. Ceci est dû au taux de chaux qui est élevé dans les matériaux obtenus à 700°C.

VI.6.5 Surface spécifique des boues traitées thermiquement :

La surface spécifique de la boue brute est donnée dans le tableau suivant :

Tableau 13 : surface spécifique des solides étudiés

solide	Boue brute	Boue calcinée à 500°C	Boue calcinée à 700°C
Surface spécifique (m ² /g)	200	28,57	25

Nous remarquons qu'au fur et à mesure que la température de calcination de la boue augmente, la surface spécifique diminue.

VI.6.6. Lessivage des boues traitées thermiquement

Afin d'étudier le relargage possible d'éléments dans le milieu après lixiviation des boues traitées thermiquement, nous avons mesuré le pH des boues calcinées mises en solution après 24h et 48h. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 14.

Tableau 14 : pH du lessivage des boues traitées thermiquement.

Durée d'agitation (heure)	pH		
	1/2	24	48
boues traitées thermiquement à 500°C	9,80	8,28	8,24
boues traitées thermiquement à 700°C	10,91	8,41	8,40

D'après le tableau 14, nous remarquons que le milieu reste basique quel que soit le temps de lixiviation des boues traitées thermiquement. Le pH diminue lorsque le temps de contact augmente mais se stabilise après 48h.

Nous pouvons avancer que les lixiviats des boues traitées thermiquement sont basiques en fonction du temps d'agitation avec un pH dans les alentours de 8.

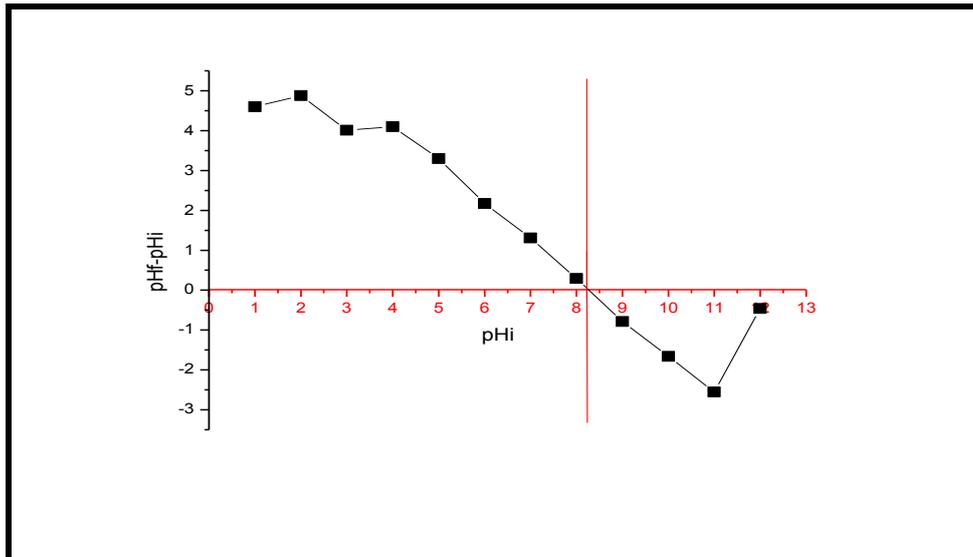
VI.6.7. Point de charge nulle (PZC) des boues traitées thermiquement

Pour étudier la nature électrostatique de la surface des boues traitées thermiquement obtenues à 500°C et 700 °C, nous avons tracé la courbe ($pH_f - pH_i$) en fonction du pH initial (pH_i).

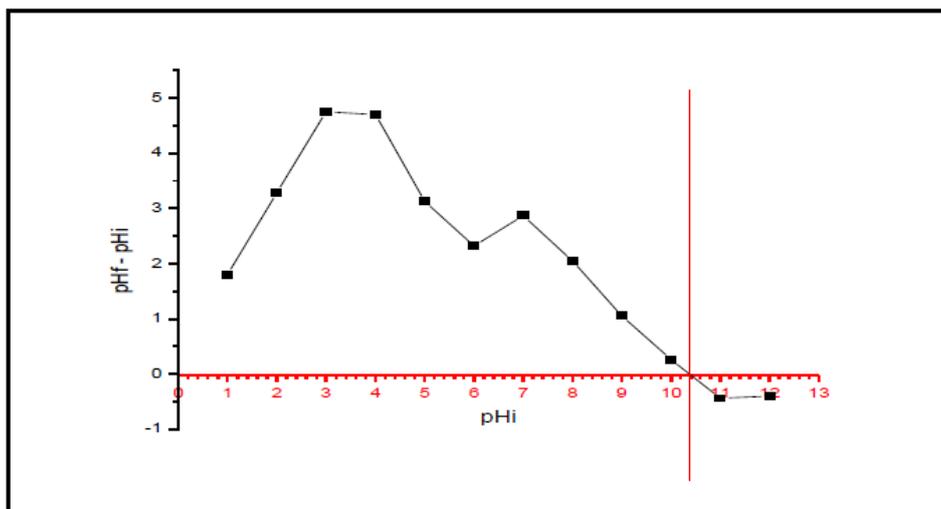
Les PZC obtenus à partir de ces courbes (figure18) sont regroupés dans le tableau 15

Tableau15 : PZC des boues traitées thermiquement

boues traitées thermiquement à	500°C	700°C
PZC	8,2	10,04



(a)



(b)

Figure18 : point de charge nulle des boues traitées thermiquement à.

a) 500°C ,b) 700°C

Nous remarquons que plus la température de calcination augmente, plus la surface anionique du matériau obtenu, diminue.

La valeur du point de charge nul de obtenue augmente lorsque nous augmentons la température de calcination.

Nous remarquons que plus la température de calcination augmente, plus la surface cationique augmente.

VI.6.8. Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) des boues traitées thermiquement.

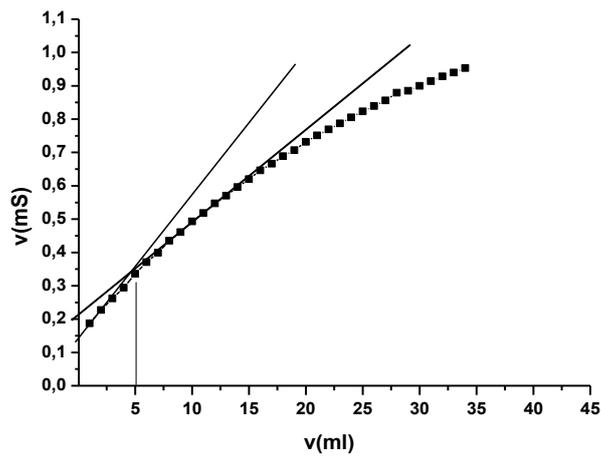
L'évolution de la conductivité en fonction du volume ajouté de $MgSO_4$ (figure 19) permet de déterminer la capacité d'échange CEC des boues traitées.

Les valeurs calculées de la capacité d'échange cationique des boues traitées à $500^\circ C$ et $700^\circ C$, sont regroupées dans le tableau suivant.

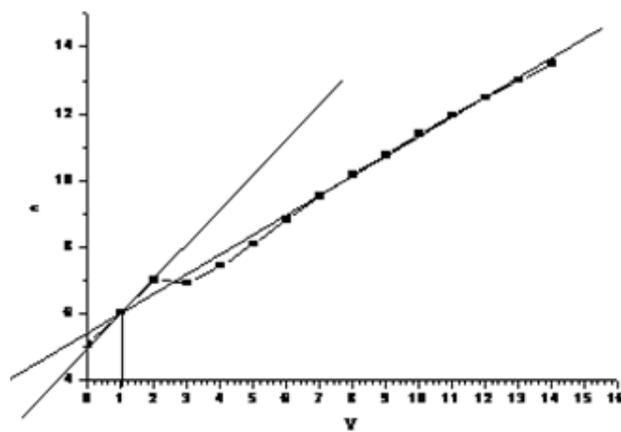
Tableau 16 : CEC des boues traitées thermiquement

Les boues traitées	$500^\circ C$	$700^\circ C$
CEC (meqg /100 g de boues)	32	8

Nous constatons que plus la température de calcination de la boue urbaine augmente, plus la capacité d'échange cationique diminue. Ceci est peut être dû au fait qu'à partir de $700^\circ C$, le taux d'argile présent dans la boue diminue



a)



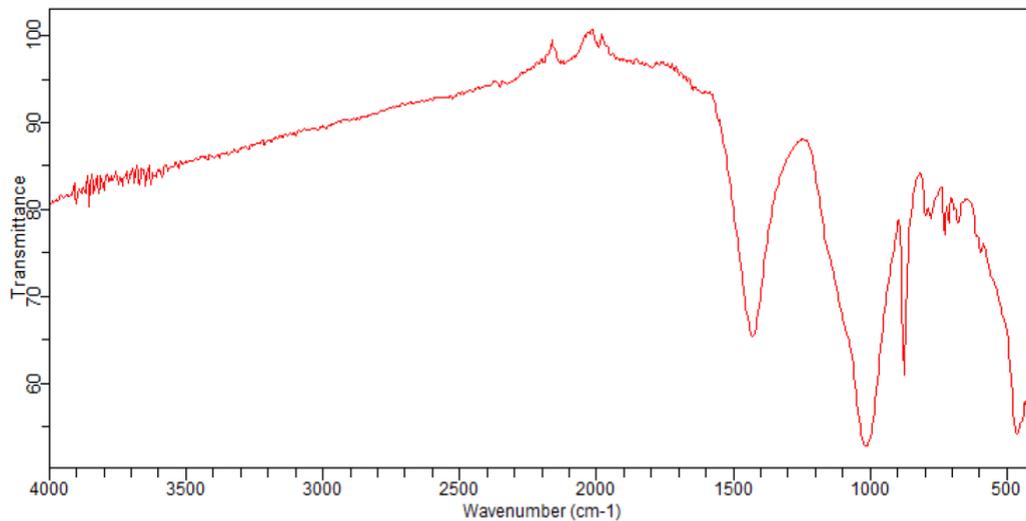
b)

Figure 19 : CEC de la boue traitée à

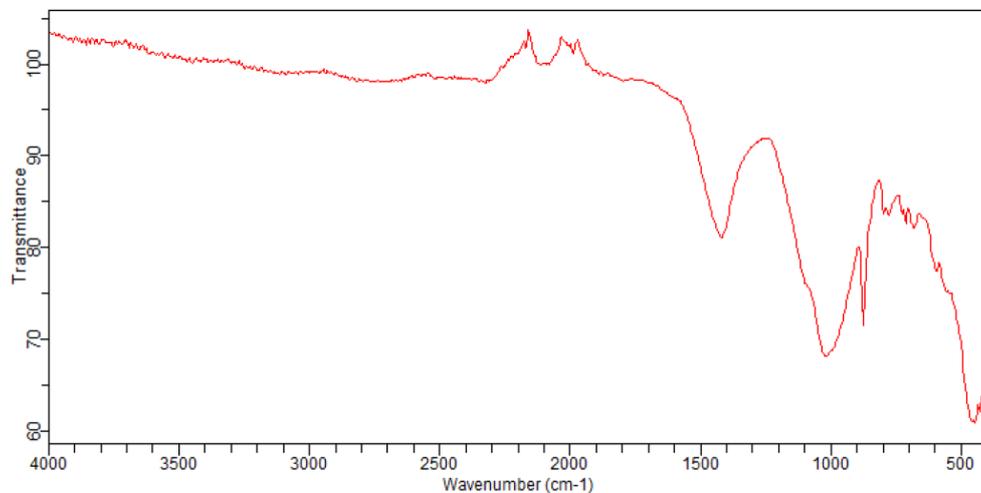
a) 500°C, b) 700°C

VI.6.9. Caractérisation par spectrométrie d'absorption infrarouge des boues traitées

Le spectre infrarouge à transformé de Fourier des boues traitées thermiquement obtenues à 500°C et 700°C est représenté sur la figur20.



a)



b)

Figure20 : Spectres IR des boues traitées à
a)-500°C, b)-700°C

L'examen du spectre IR des boues traitées thermiquement montre l'apparition des bandes d'absorption suivantes :

- ◆ Une bande à 499 cm^{-1} Liaison Si-O-Al [110].
- ◆ Une bande d'absorption faible à 875 cm^{-1} et une bande large moyennement intense à 1450 cm^{-1} caractérisent la vibration de la liaison C-O du groupement carbonate [111].
- ◆ Une bande large intense à 1030 cm^{-1} caractérise la vibration de liaison Si-O [112].

VI.7. Caractérisation de la boue brute lavée

Nous exposons dans cette partie les caractéristiques de la boue brute lavée à l'eau oxygénée .

VI.7.1.Composition chimique de la boue brute lavée

La composition chimique de la boue utilisée dans notre travail donnée dans le a été effectuée par spectrométrie de fluorescence X au niveau de la cimenterie de Saida. La perte au feu a été déterminée par calcination à 1000 °C Les résultats de la détermination de la composition chimique de la boue brute après lavage avec l'eau oxygénée H_2O_2 sont regroupés dans le tableau 17.

Tableau 17 : Composition chimique de la boue lavée

Composition chimique[%]	SiO ₂	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	PAF
la boue brute lavée	17,80	0,80	5,42	1,84	19,80	4,52	50,08

Nous remarquons que la boue présente une très forte teneur en Chaux CaO. La teneur en silice SiO₂ est assez élevée. Une présence de moyenne à faible teneur en alumine Al₂O₃ est observée. L'oxyde ferrique Fe₂O₃ et la magnésie MgO sont présents en faible quantité. Les alcalis K₂O sont présents en très faible quantité.

VI.7.2. Humidité et Acidité de la boue brute lavée

Le pH de la suspension de la boue brute lavée mesuré après 30 min d'agitation est évalué à 6,05.

Le taux d'humidité de la boue brute lavée est de 0,71%

VI.7.3. Acidité et lessivage de la boue brute lavée

Nous avons mesuré le pH de la boue lavée mise en solution après 24h et 48h. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 18.

Tableau 18 : pH de lessivage la boue brute lavée

la boue brute lavée	pH		
	1/2h	24h	48h
	6,05	8	7

D'après le tableau18, nous remarquons que le milieu de la boue brute est presque neutre. Au cours du lessivage, quel que soit le temps de lixiviation, la suspension de la boue est basique.

Nous pouvons avancer que les lixiviats de la boue lavée au cours du temps comprennent des espèces dissoutes qui augmentent le pH du milieu.

VI.7.4. Point de charge nulle PZC de la boue brute lavée:

Pour étudier la nature électrostatique de la surface de la boue lavée et traitée, nous avons tracé la courbe ($\text{pH}_f - \text{pH}_i$) en fonction des pH initial (pH_i) (figure 21)

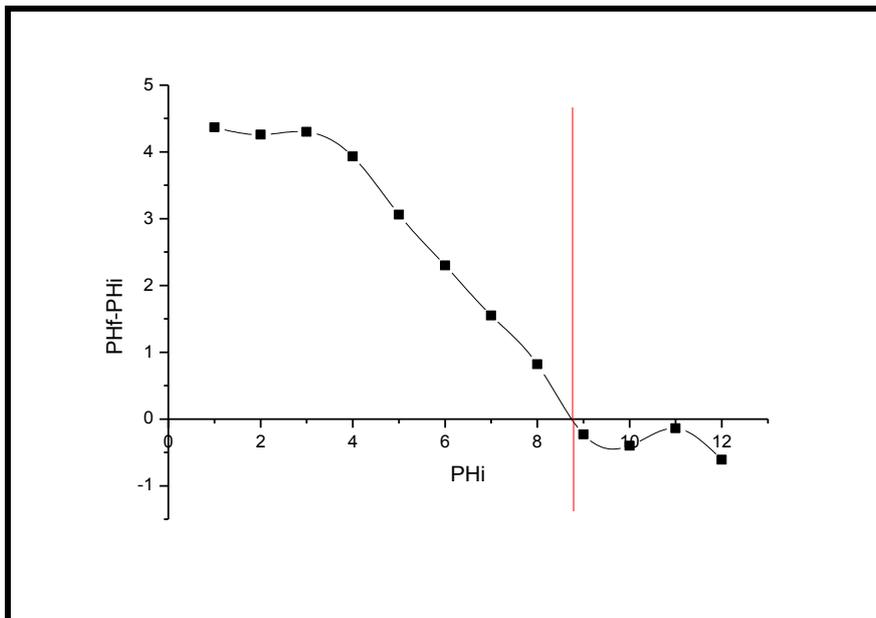


Figure 21 : Point de charge nulle de la boue lavée

Le point de charge nulle est de 8,9. Cette valeur est plus élevée que celle du point de charge nul de la boue brute.

VI.7.5. Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC) de la boue brute lavée :

La capacité d'échange cationique de la boue brute et lavée a été déterminée à partir du tracé conductivité (Λ) en fonction du volume (V) (figure 22). Elle est estimée à 128 meqg /100 g de boue. Cette valeur est plus élevée que celle de la boue brute. Ceci est dû au dégagement de la surface spécifique de la boue.

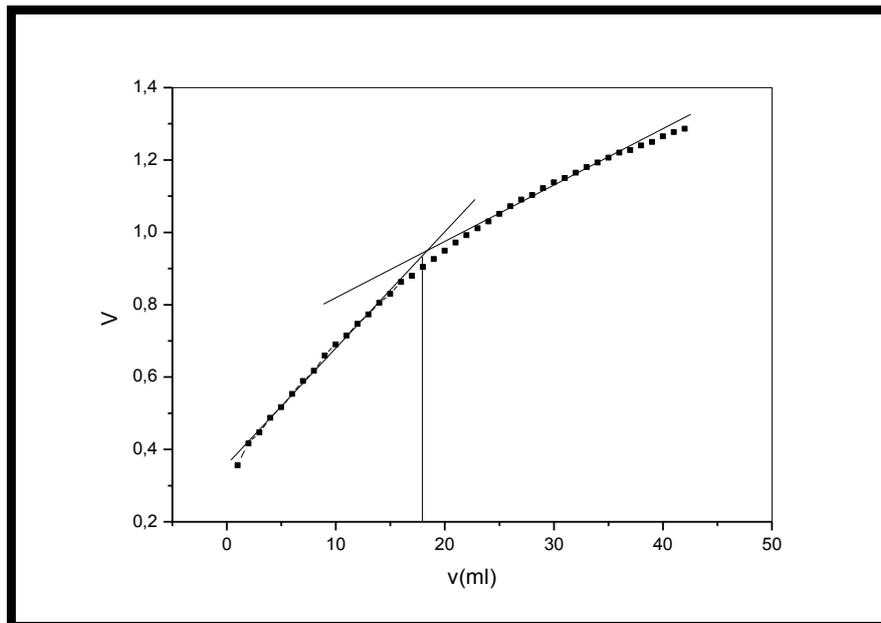


Figure 22 : CEC de la boue brute lavée

VI.8. conclusion

Les boues engendrées de la calcination des boues urbaines à 500°C et 700°C sont composées des éléments majeurs : la silice, la chaux et l'alumine. Leur caractérisation par spectrométrie infrarouge montre la présence des mêmes groupements chimiques bien qu'à 700°C, les groupements organiques sont moins intenses.

Chapitre VI. Caractérisation des matériaux adsorbants

La broyabilité des boues calcinées est facile.

Les sites actifs présents sur la surface des boues changent en fonction de la température de calcination.

La surface tend à être plus cationique qu'anionique vu le point nul obtenu.

La boue lavée présente des caractéristiques chimiques pareilles à celle de la boue brute, bien que le pH de sa suspension soit plus neutre

La surface spécifique de la boue brute est plus élevée que celle des boues calcinées.

CHAPITRE VII :
ADSORPTION DE
LAMBDA
CYHALOTHRINE SUR
LES BOUES CALCINÉES

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées

VII .1. Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre l'étude relative à la capacité d'adsorption du pesticide karatéka 05 EC dont la phase active est lambda cyhalothrine, sur la boue urbaine résiduaire traitée thermiquement à 500°C et 700°C.

Pour cela, nous avons en premier lieu effectué l'étude spectrale du pesticide karatéka 05 EC.

Ensuite, nous avons déterminé l'effet des paramètres suivants : le pH de la phase aqueuse, la concentration initiale de l'adsorbat et le temps de contact entre les deux phases (étude cinétique) sur le pouvoir de sorption de l'adsorbant utilisé.

La capacité maximale d'adsorption a été évaluée en traçant les isothermes d'adsorption. Aussi, nous avons déterminé les constantes de vitesse en étudiant la cinétique d'adsorption. Enfin, nous avons effectué une étude thermodynamique.

VII.2. Identification du pesticide karatéka 05 EC :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'insecticide karatéka 05 EC appartenant à la famille des pyréthroïdes dont la phase active est lambda cyhalothrine.

VII.2.1.Caractéristiques générales de Lambda cyhalothrine : [115]

Nous présentons dans ce qui suit quelques propriétés physico-chimiques de lambda cyhalothrine.

Lambda cyhalothrine est une substance chimique de formule $C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$, de masse molaire 449,85 g/mol et de densité relative (eau=1) :1,3.

Sa structure moléculaire est la suivante :

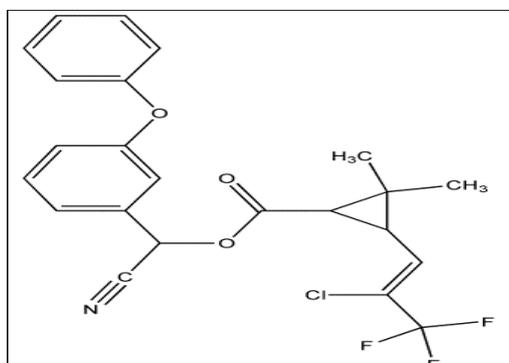


Figure 23 : structure moléculaire de lambda cyhalothrine

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées

Son nom d'après la nomenclature de l'IUPAC est :

cyano (3-phenoxyphenyl) méthyle trifluoro -1- propenyl de 3 (2-chloro-3, 3, 3) - 2, dimethylcyclopropanecarboxylate 2.

La solubilité de lambda cyhalothrine dans l'eau est de 4.10^{-3} mg/l à 20°C. Son point de fusion est de 49,2°C.

VII.2.2. Origine du pesticide utilisé :

Le pesticide utilisé a été commercialisé par la société Alger phyto sous l'autorisation n° 0644036. Il est contenu dans un flacon en polystyrène de 250 ml sous forme d'émulsion avec une concentration de 50 g/l (figure 24).



Figure 24 : Flacon du karatéka 05 EC utilisé.

Cet insecticide est largement utilisé dans l'ouest algérien sous forme liquide pour la protection des cultures légumières et pomme de terre [116].

VII.3. Courbe d'étalonnage du pesticide karatéka 05 EC :

La longueur d'onde maximale a été déterminée en utilisant une solution de Karateka 05EC de concentration 5ppm. La longueur d'onde obtenue correspondante à la valeur maximale de l'absorbance est de 220nm ce qui correspond aux résultats des travaux effectués par la commission européenne de la santé et de la protection du consommateur [115].

Nous avons tracé la courbe d'étalonnage à partir des résultats regroupés dans le tableau 19.

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées

Tableau 19 : courbe d'étalonnage du pesticide karatéka 05 EC

C (ppm)	1	3	5	7
Absorbance	0,124	0,449	0,755	1,065

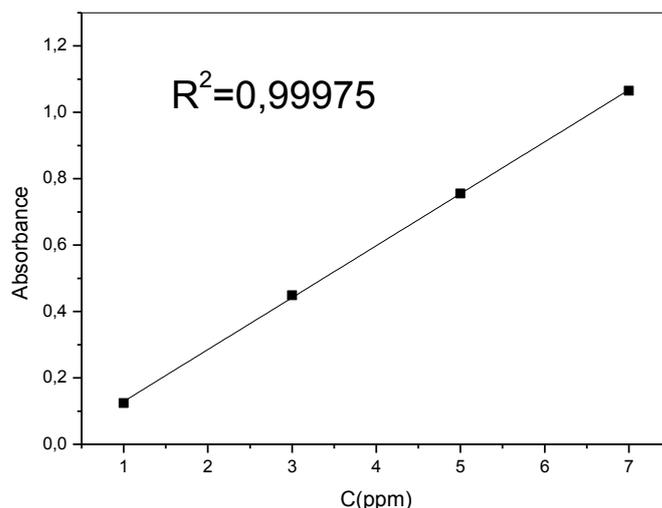


Figure 25 : Courbe d'étalonnage relative au pesticide karatéka

La droite d'étalonnage (figure 25) nous permet de déterminer les concentrations résiduelles du pesticide.

Le coefficient de corrélation de la courbe d'étalonnage calculé est $R^2 = 0,99975$.

Pour un domaine de concentration [1 – 7ppm] du pesticide, la courbe d'étalonnage est linéaire après un calcul de régression.

Celle-ci obéit à la loi de Béer et Lambert :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l c \dots\dots\dots (1)$$

La droite obtenue est une équation linéaire sous la forme :

$$A = 0,15645 X - 0,02755 \dots\dots\dots (2)$$

VII.4. Détermination des conditions optimales de l'adsorption du pesticide sur les boues calcinées :

Nous avons étudié les équilibres d'adsorption de la phase active lambda cyhalothrine du pesticide commercial karatéka 05 EC sur les boues calcinées à 500°C et 700°C. Cette étude a été menée à température ambiante.

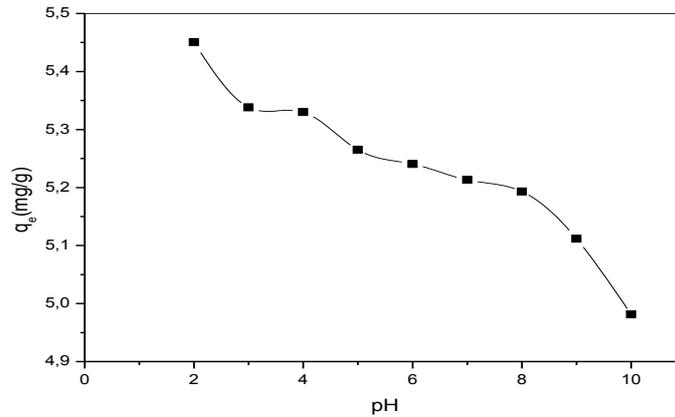
Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées

Un temps d'agitation de 180min a été jugé suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Nous nous sommes basés sur des études effectuées sur l'adsorption de micropolluants organiques dans l'eau sur une biomasse [117, 118].

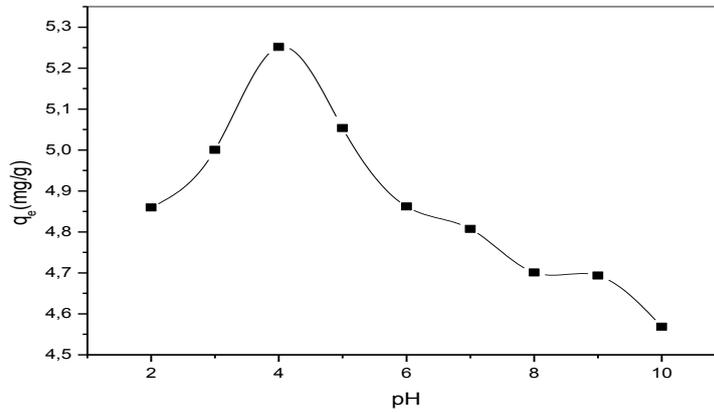
VII.4.1.Effet du pH :

Nous avons mesuré la quantité du pesticide adsorbé à différentes valeurs du pH des suspensions de boues calcinées à 500°C et 700°C.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 26.



a)



b)

[Pesticide] = 30 ppm, temps d'agitation $t=3h$

Figure 26 : Influence du pH sur l'adsorption du pesticide karatéka 05EC par la boue calcinée à :

a) 500°C b) 700°C

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées

La figure 26 indique que la quantité adsorbée la plus élevée est atteinte à pH=2 (pH optimal) par la boue calcinée à 500°C. Au-delà de cette valeur du pH, nous constatons une diminution de la quantité adsorbée.

Lorsque nous utilisons comme surface d'adsorption la boue calcinée à 700°C, la quantité adsorbée du pesticide augmente parallèlement à l'élévation de la valeur du pH jusqu'à ce qu'elle atteigne le point pH= 4 (pH optimal). Au-delà de cette valeur du pH, la quantité adsorbée diminue.

Nous concluons que l'adsorption de lambda cyhalothrine est favorisée dans un milieu très acide quelque soit l'adsorbant, alors que le milieu basique diminue la capacité d'adsorption.

VII.4.2. Cinétique d'adsorption :

Le temps de contact est nécessaire pour établir l'adsorption entre le pesticide et la boue calcinée à 500°C et 700°C.

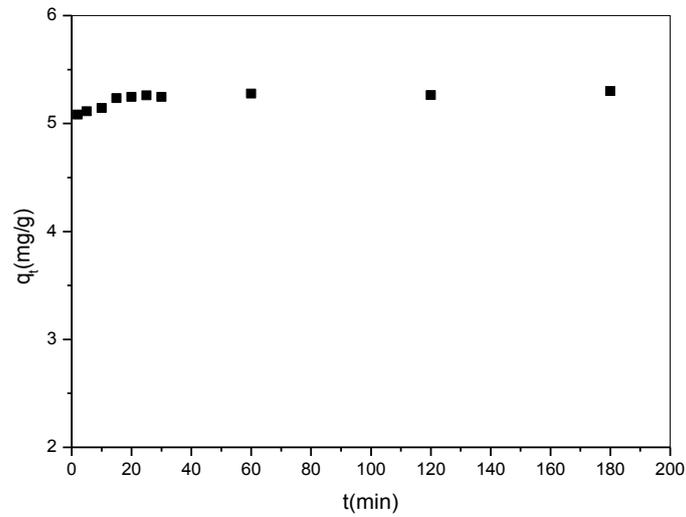
Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption d'une solution de karateka 05EC de concentration initiale évaluée à 30 ppm en contact avec une masse de 0,1 g de boue calcinée.

Les résultats obtenus sont tracés sous forme de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact $q_t = f(t)$

D'après la figure 27, la cinétique d'adsorption du pesticide Karateka 05EC sur la boue calcinée à 500°C présente une allure caractérisée par une augmentation lente à 10min puis rapide jusqu'à 15min puis lente à 25min puis diminution à 30min jusqu'à atteindre un état d'équilibre à 180 min avec une quantité adsorbée à l'équilibre estimée à 5,3032 mg/g de boue calcinée à 500°C.

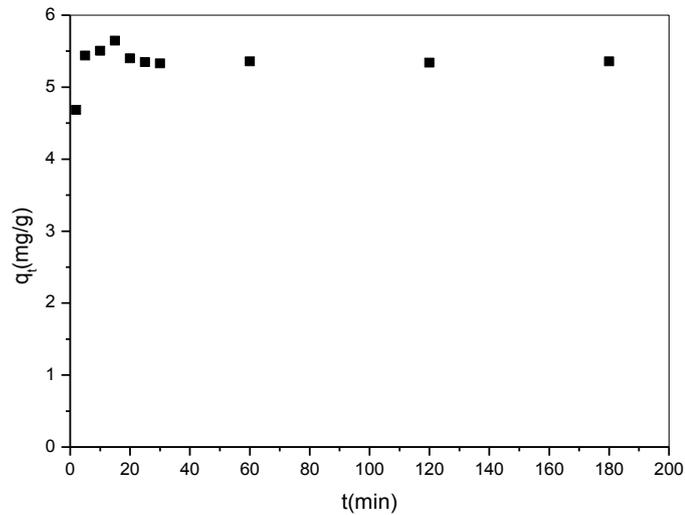
Alors que sur les boues calcinées à 700°C, l'adsorption atteint son optimum après un temps de contact de 15mn ($q_e = 5,6437\text{mg/g}$), puis diminue jusqu'à 30min et forme un palier lorsque le temps de contact dépasse 60mn. L'état d'équilibre est atteint à 180 mn avec une quantité adsorbée de 5,3560 mg/g de boue calcinée à 700°C.

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées



pH optimal = 2, [Pesticide] = 30ppm

a)



pH optimal = 4, [Pesticide] = 30ppm

b)

Figure 27 : Cinétique d'adsorption à température ambiante 20°C du pesticide Karateka 05EC sur la boue calcinée à.

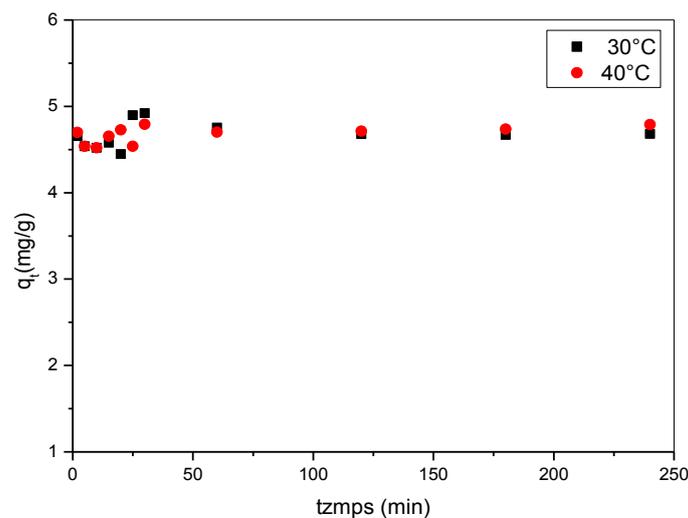
a) 500°C, b) 700°C

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées

Nous pouvons avancer que l'adsorption a été plus prononcée dès les premiers instants de contact ($t=2\text{min}$) du pesticide Karateka 05EC sur la boue calcinée à 500°C . Une adsorption plus rapide a été observée sur la boue calcinée à 700°C

VII.4.3. Influence de la température :

Nous avons étudié l'évolution de la quantité adsorbée de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée à 700°C aux températures 30°C et 40°C au cours du temps. Nous constatons qu'il n'y a pas un grand changement de la quantité adsorbée qui reste constante même après élévation de la température du milieu (figure 28). Nous constatons que lorsque nous élevons la température du milieu, l'adsorption du pesticide sur la boue calcinée à 700°C diminue par rapport à celle de la température ambiante (figure 27). La quantité adsorbée à $T=30^{\circ}\text{C}$ est évaluée à $4,67\text{ mg/g}$ alors qu'à $T=40^{\circ}\text{C}$, la quantité est de $4,735\text{mg/g}$



[Pesticide]=30 ppm, temps d'agitation $t=3\text{h}$

Figure 28 : Evolution de la cinétique d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée à 700°C aux températures $T=30^{\circ}\text{C}$ et $T=40^{\circ}\text{C}$.

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées

VII.4.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo premier et du pseudo second ordre.

VII.4.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre :

A partir des résultats obtenus, nous avons tracé la courbe $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k t$ présentée dans la figure 29.

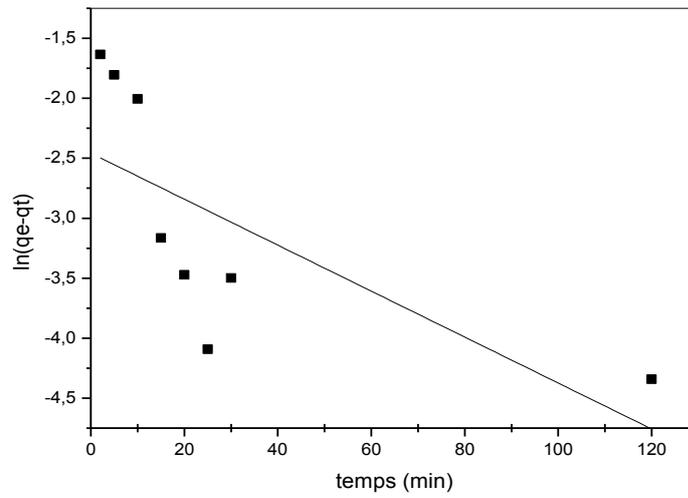
Les valeurs des facteurs de corrélation R^2 sont très faibles.

Tableau 20 : Constantes cinétiques d'adsorption pseudo premier ordre des boues calcinées à 500°C et 700°C

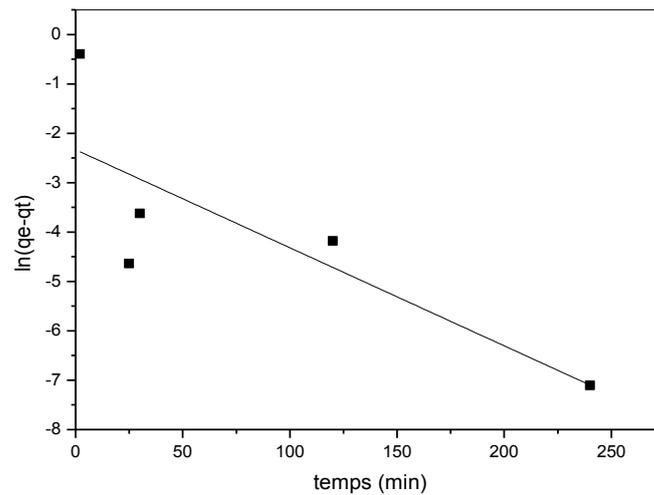
Boues calcinées à	500°C	700°C
K (min⁻¹)	0,017	0,01986
Le coefficient R²	0,39711	0,54381

Le modèle de la cinétique du pseudo premier ordre n'est pas applicable sur les boues calcinées.

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées



a)



b)

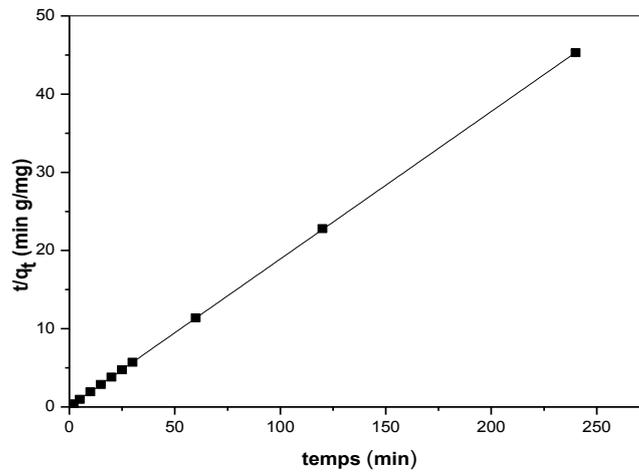
Figure29 : Cinétique du pseudo premier ordre de l'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée à

a) 500°C b) 700°C

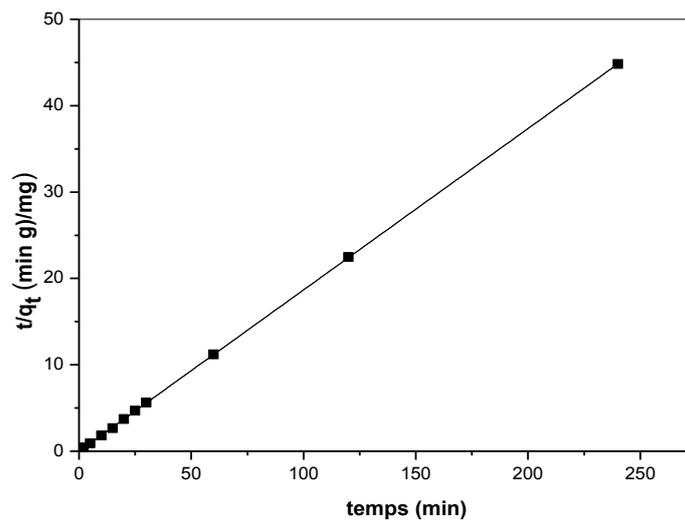
VII.4.4.2. Modèle du pseudo second ordre :

tqt en fonction de t présenté dans la figure 30.

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées



a)



b)

Figure 30 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée à
a) 500°C b) 700°C

Nous avons obtenu de bons coefficients de corrélation, très proches de l'unité, après application du modèle pseudo second ordre ($R^2=0,9999$) pour les deux matrices. Les constantes cinétiques d'adsorption ainsi déterminées sont exposées dans le tableau 21.

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées

Tableau 21 : Constantes cinétiques d'adsorption pseudo second ordre des boues calcinées à 500°C et 700°C

Boue calcinée à	500°C	700°C
K (g. mg⁻¹ min⁻¹)	0,7619	-1,7813
R²	0,99999	0,99998

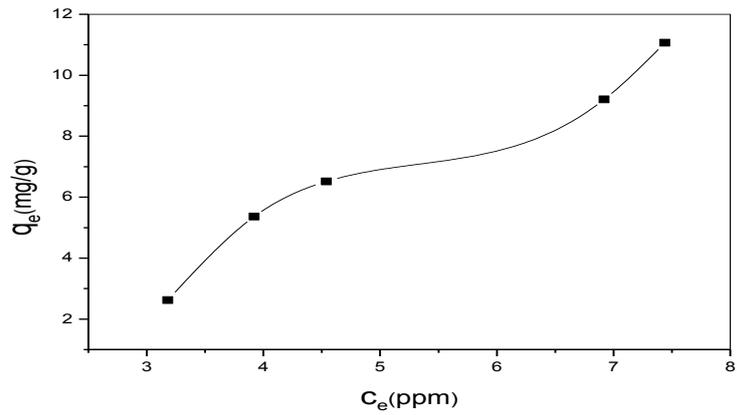
Nous concluons que le modèle pseudo second ordre est fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption de lambda cyhalothrine sur la boue calcinée à 500°C. Bien que le coefficient de corrélation est presque égal à l'unité dans le cas de la boue calcinée à 700°C, la valeur de la constante de vitesse est insignifiante. Nous pouvons avancer que la régression linéaire du modèle pseudo second ordre n'est pas adéquate à ce processus d'adsorption. Nous suggérons de faire une régression non linéaire des données mesurées pour la modélisation du pseudo second ordre sur cet adsorbant [119].

VII.4.5. Isotherme d'adsorption :

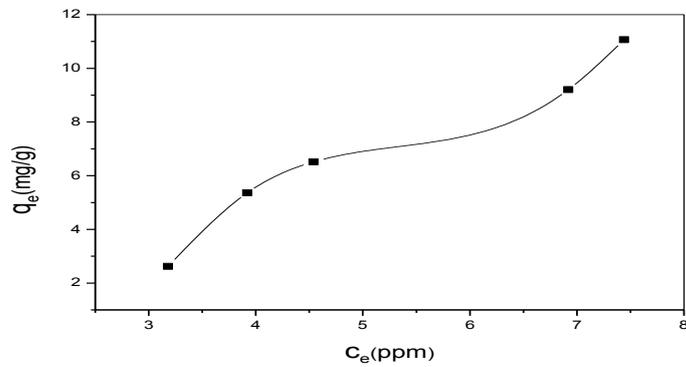
A partir des résultats obtenus lors de l'étude de l'effet du pH de la solution sur la quantité de lambda cyhalothrine adsorbée par la boue calcinée aux températures 500°C et 700°C, nous avons tracé l'isotherme de la quantité du pesticide adsorbée (q_e) en fonction de sa concentration en équilibre $q_e=f(C_e)$ au pH optimal.

Les isothermes d'adsorption de lambda cyhalothrine, par la boue calcinée à 500°C aux températures 20°C, 30°C et 40°C, sont représentées sur la figure 31 en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (q_e) en fonction de la quantité de lambda cyhalothrine restante dans la solution à l'équilibre (C_e).

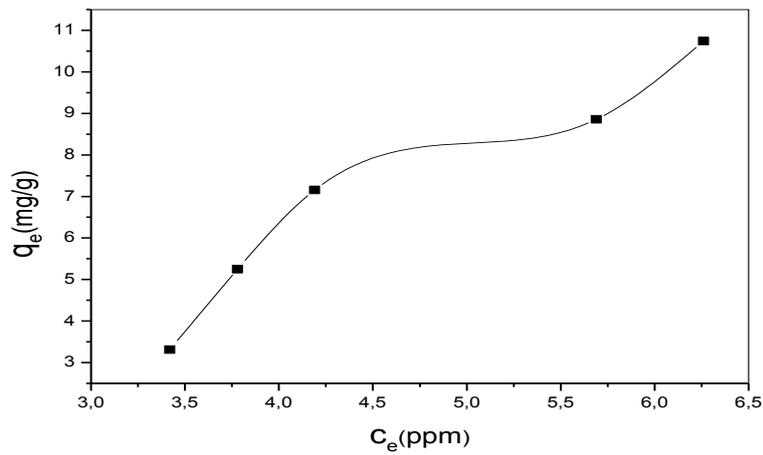
Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées



a)



b)



c)

Figure 31 : isotherme d'adsorption du pesticide karatéka 05EC sur la boue calcinée à 500 °C aux températures :
a) 20°C, b) 30°C, c) 40°C

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées

Cette représentation graphique montre que les isothermes obtenues pour la boue calcinée à 500°C aux températures 20°C, 30°C et 40°C, sont de type (S) Cette classe d'isotherme caractérise l'adsorption des composés cycliques peu solubles avec une adsorption coopérative [120].

Les isothermes d'adsorption de lambda cyhalothrine par la boue calcinée à 700°C à différents températures, 20°C, 30°C et 40°C, sont représentées sur la figure 32.

Cette représentation graphique montre que les isothermes obtenues pour la boue calcinée à 700°C à température 20°C, 30°C et 40°C sont aussi de type (S).

VII.4.6 .Modélisation des isothermes d'adsorption sur les boues calcinées :

Nous examinons les deux principaux modèles d'adsorption classiques, proposés pour décrire les isothermes.

La représentativité d'un modèle théorique vis à vis de données expérimentales est basée principalement sur le coefficient de corrélation R^2 .

Les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich sur la boue urbaine calcinée sont évalués après linéarisation des isothermes d'adsorption.

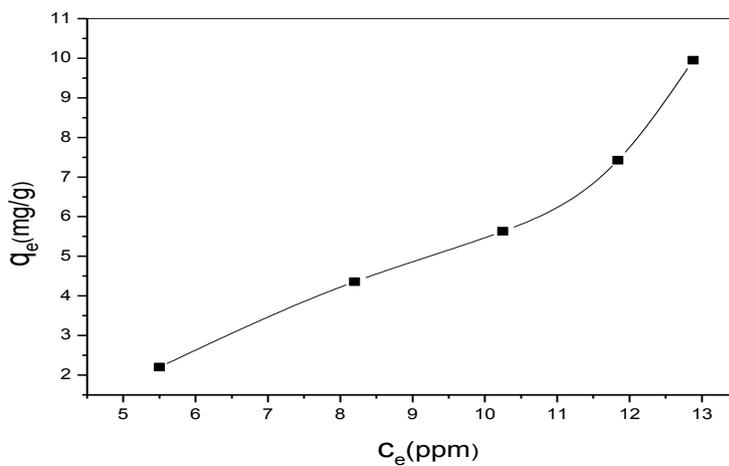
Le tableau 22 regroupe les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich pour les boues calcinées à 500°C et 700°C (figure 33 et 34).

Tableau 22 : Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption des boues calcinées à 500°C et 700°C.

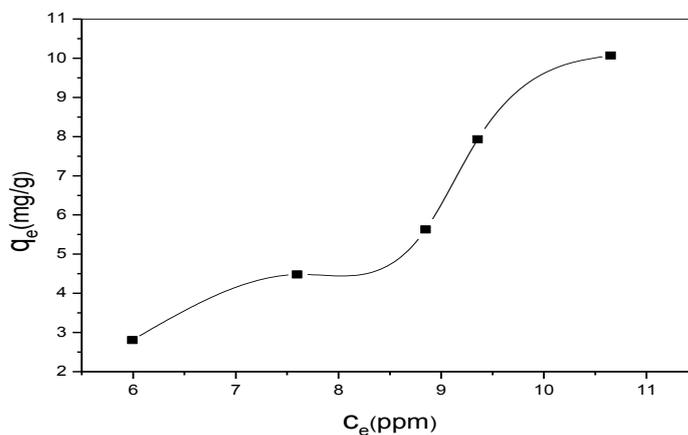
Boue calcinée à	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg/g)	b (l/mg)	Equation linéaire et coefficient de corrélation	n	K_f	Equation linéaire et coefficient de corrélation
500°C	ins	ins	Y= -0,6437 +0,3209 R ² = -0,1029	Ins	17,40	Y= -0,6440X +2,8567 R ² = -0,1003
700°C	0,318	ins	Y= 3,1432X-0,1332 R ² = 0,8544	1,4439	0,21	Y= 1,4439X-1,5654 R ² = 0,6440

Ins = résultat insignifiant

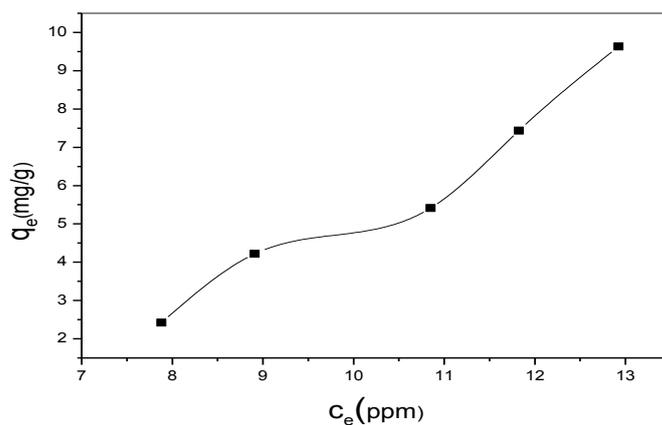
Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées



a)



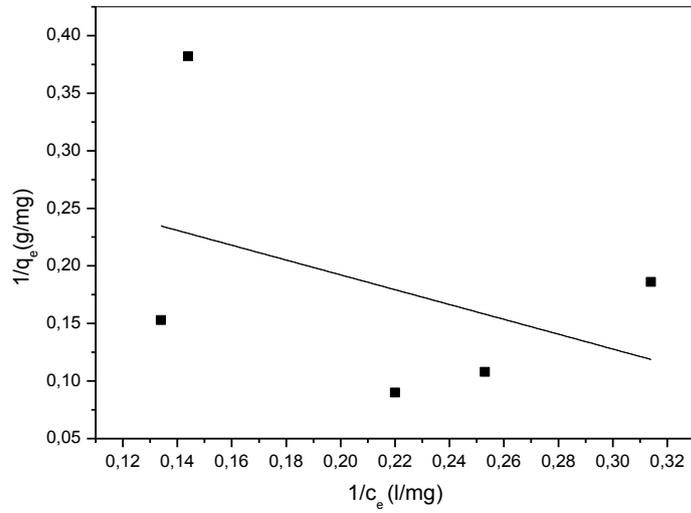
b)



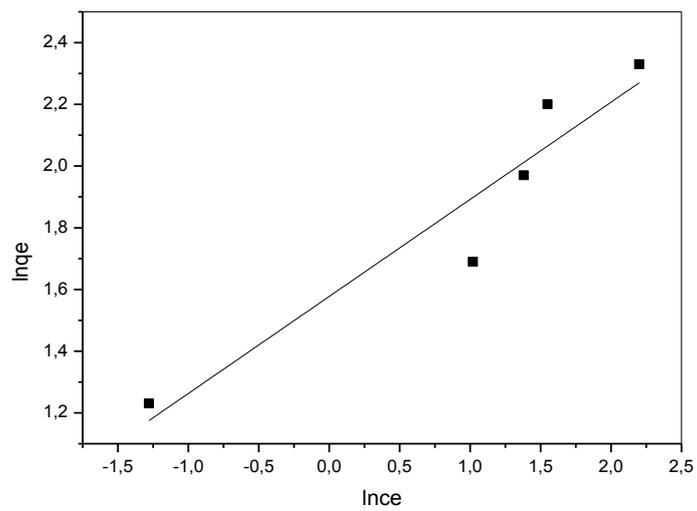
c)

Figure 32 : isotherme d'adsorption du pesticide karatéka 05EC sur la boue calcinée à 700°C aux températures a) 20°C, b) 30°C et c) 40°C

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées



a)



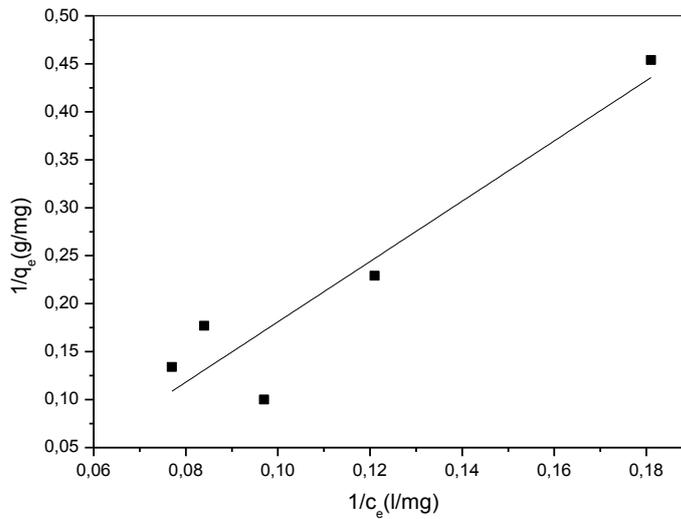
b)

Figure 33 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour la boue calcinée à 500°C

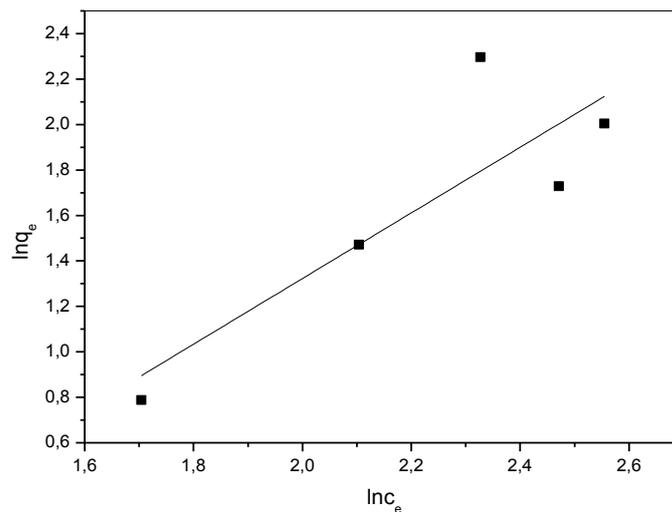
a) Modèle de Langmuir

b) Modèle de Freundlich

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées



a)



b)

Figure 34 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour la boue calcinée à 700°C

a) Modèle de Langmuir

b) Modèle de Freundlich

Vu la valeur des coefficients de corrélation pour les deux matrices solides qui est inférieure à 0,95, nous pouvons avancer que les deux modèles ne répondent pas au type d'isothermes obtenues.

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées

Le modèle de Langmuir décrit les molécules adsorbées sur des sites indépendants les uns des autres et qui sont énergétiquement équivalents. C'est un paramètre d'équilibre hétérogène.

Alors que le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'hypothèse de l'adsorption sur la surface hétérogène des molécules sur monocouche dont la distribution énergétique est hétérogène sur les sites actifs. Seulement les deux modèles sont inappropriés à la surface étudiée vu que les isothermes obtenues sont de type S

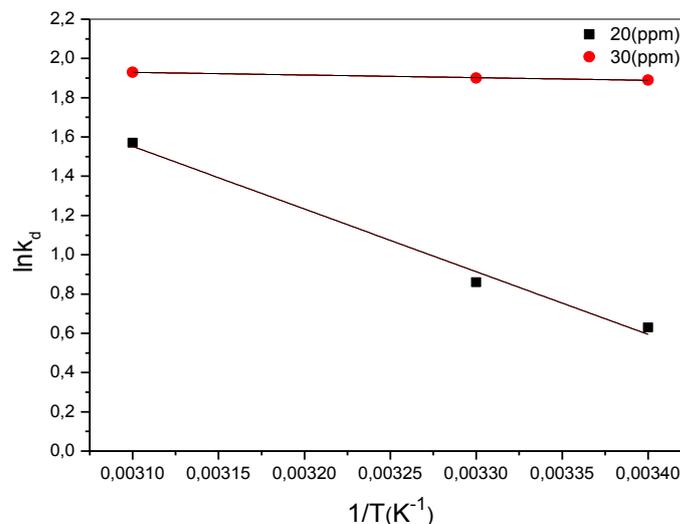
VII.4.7. Etude thermodynamique de l'adsorption du pesticide sur les boues calcinées :

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du pesticide par les boues calcinées à 500°C et 700°C sont déterminés graphiquement en traçant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu $1/T$.

K_d représente le coefficient de distribution de l'adsorption

Il est donné par $K_d = (C_0 - C_e) / C_e$.

Nous présentons dans la figure 35, les corrélations des tracés $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour différentes concentrations initiales du pesticide sur la boue calcinée à 500°C.



C	R ²	Fonction d'équation
20ppm	0,98141	Y= -3192,85714X+11,45
30ppm	0,98352	Y= -135,7X+2,35

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées

Figure 35 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ sur les boues calcinées à 500°C.

Nous avons linéarisé la fonction $\ln K_d$ avec un bon coefficient de corrélation. Les paramètres thermodynamiques pour les solutions les moins chargées sont regroupés dans le tableau 23.

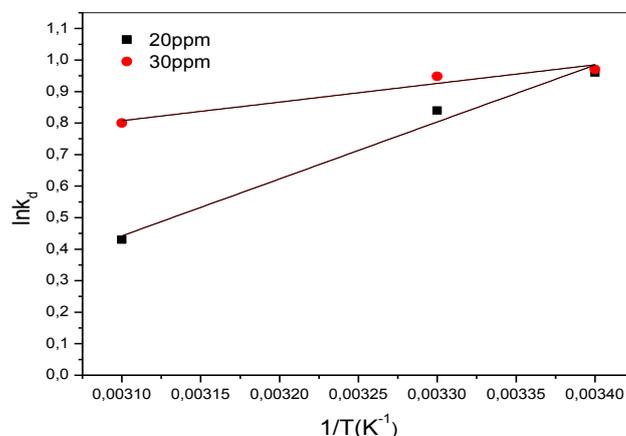
Tableau 23 : Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du pesticide sur les boues calcinées à 500°C.

Boue traitée thermiquement à 500°C	ΔH° (kJ/mole)	ΔS° (J. mole ⁻¹ .K ¹)	ΔG° (kJ. mol ⁻¹)		
			293K	303K	313K
20ppm	26,54	95,19	-1,53	-2,16	-4,08
30ppm	1,12	19,53	-4,60	-4,78	-5,02

La valeur positive de ΔH° montre que la réaction de fixation du pesticide sur la boue calcinée à 500°C est endothermique. La réaction est spontanée car $\Delta G^\circ < 0$ aux différentes températures.

A partir des valeurs de ΔG° décroissantes, nous constatons que le processus d'adsorption est favorisé par le chauffage. Les valeurs de l'enthalpie sont inférieures à 40KJmol⁻¹, ce qui nous pousse à dire qu'il s'agit d'une physisorption [121]. Nous constatons que le désordre augmente lors du processus d'adsorption.

Nous présentons dans la figure 36, les corrélations des tracés $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour différentes concentrations initiales de pesticide sur la boue calcinée à 700°C.



C	R ²	Fonction d'équation
20ppm	0,97327	Y=1807,14286X-5,16
30ppm	0,90962	Y=591,42857X-1,026

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées

Figure 36 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ sur les boues calcinées à 700°C.

Les paramètres thermodynamiques pour les solutions les moins chargées sont regroupés dans le tableau 24.

Tableau 24 : Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du pesticide sur les boues calcinées à 700°C.

Boue calcinée à 700°C	ΔH° (kJ/mole)	ΔS° (J.mole ⁻¹ . K ¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)		
			293K	303K	313K
20ppm	-15,02	-42,90	-2,33	-2,11	-1,11
30ppm	-4,91	-8,53	-2,36	-2,36	-2,08

La valeur négative de ΔH° montre que la réaction de fixation du pesticide est exothermique. La réaction est spontanée car $\Delta G^\circ < 0$ aux différentes températures.

A partir des valeurs de ΔG° croissantes, nous constatons que le processus d'adsorption est défavorisé par le chauffage.

Les valeurs négatives de l'entropie, reflètent qu'aucun changement crucial ne s'est produit dans la structure interne de l'adsorbant durant l'adsorption du pesticide [122, 123].

VII.8.Conclusion :

L'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées est favorisée dans un milieu très acide pour une durée de contact de 3heures. L'élévation de la température du milieu n'influe pas sur le taux d'adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées.

Les boues calcinées utilisées dans ce travail adsorbent une quantité de 5,3032 mg/g de karateka 05EC sur la boue calcinée à 500°C et de 5,3560 mg/g .sur la boue calcinée à 700°C. Nous pouvons conclure que cette quantité est plus importante que celle adsorbée par la boue urbaine brute $Q_e=4,989\text{mg/g}$ évaluée dans des travaux ultérieurs [106, 107].

La modélisation de la cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo second ordre avec une constante de vitesse K estimée à 0,7619g.min/mg sur les boues calcinées à 500°C. Lorsque nous optons pour les boues calcinées à 700°C, il est plus

Chapitre VII : Adsorption de lambda cyhalothrine sur les boues calcinées

judicieux de faire une régression non linéaire pour l'application du modèle du pseudo second ordre.

L'isotherme d'adsorption de lambda cyhalothrine est de type (S) sur les deux solides adsorbants : boue calcinée à 500°C et boue calcinée à 700°C. Ce type d'isotherme ne peut être modélisé ni par le modèle de Freundlich ni par celui de Langmuir. Ce type d'isotherme est obtenu lorsque la surface de l'adsorbant est couverte par des composés organiques, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement. Ce phénomène est appelé communément adsorption coopérative [124].

Les paramètres thermodynamiques obtenus montrent que le processus d'adsorption est endothermique et spontané pour l'adsorbant à 500°C et exothermique et spontané pour l'adsorbant à 700°C.

La boue calcinée à 700°C présente la plus petite affinité d'adsorption par rapport aux boues calcinées à 500°C. Ceci pourrait être attribué à la réorganisation de ce solide en phase plus cristallisée, ayant pour résultat le passage à des états énergétiques moins élevés.

CHAPITRE VIII :
ADSORPTION DU
JAUNE PROCION SUR
LA BOUE CALCINÉE ET
LA BOUE LAVÉE

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

VIII.1. Introduction :

Nous présentons dans ce chapitre l'étude relative à la capacité d'adsorption du colorant textile MR3X : JAUNE PROCION sur la boue urbaine calcinée à 500°C et à 700°C.

Pour cela, nous avons en premier lieu effectué l'étude spectrale de la solution colorée de MR3X procuré de l'industrie textile de Ghazaouet. Ensuite, nous avons déterminé l'effet des paramètres suivants : le pH de la phase aqueuse, la concentration initiale de l'adsorbat et du temps de contact entre les deux phases sur le pouvoir de sorption de l'adsorbant utilisé.

La capacité maximale d'adsorption a été évaluée en traçant les isothermes d'adsorption. Par la suite, nous avons déterminé les constantes de vitesse en étudiant la cinétique d'adsorption. En fin, nous avons effectué une étude thermodynamique.

VIII.2. Présentation du colorant textile MR3X : JAUNE PROCION [125]

C'est un composé organique dont le nom d'après la nomenclature de l'IUPAC est : Trisodium 7-[2-[(aminocarbonyl) amino]-4-[(4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phenyl]azo]naphthalene-1,3,6-trisulphonate et dont la structure moléculaire est illustrée dans la figure 37.

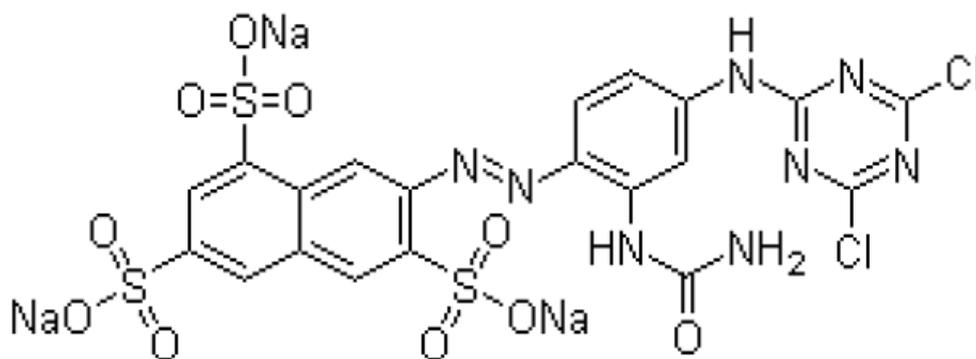


Figure 37 : structure moléculaire du colorant jaune procion (MR3X).

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

Le MR3X est un colorant anionique de classe azoïque dont la formule chimique s'écrit $C_{20}H_{11}Cl_2N_8O_{10}S_3.3Na$ et de masse molaire 759,41g/mol. Cette substance chimique est utilisée comme colorant textile, indicateur coloré et comme antiseptique.

VIII.3. Détermination de la longueur d'onde maximale d'adsorption λ_{max} du MR3X :

Nous avons utilisé la solution de MR3X de concentration 30 ppm afin d'élaborer la courbe d'absorption.

Après le balayage du domaine visible, la courbe d'absorption a été tracée (figure 38). La longueur d'onde maximale du colorant MR3X correspondant à la bande d'absorption d'absorbance maximale, est $\lambda_{max}=405$ nm.

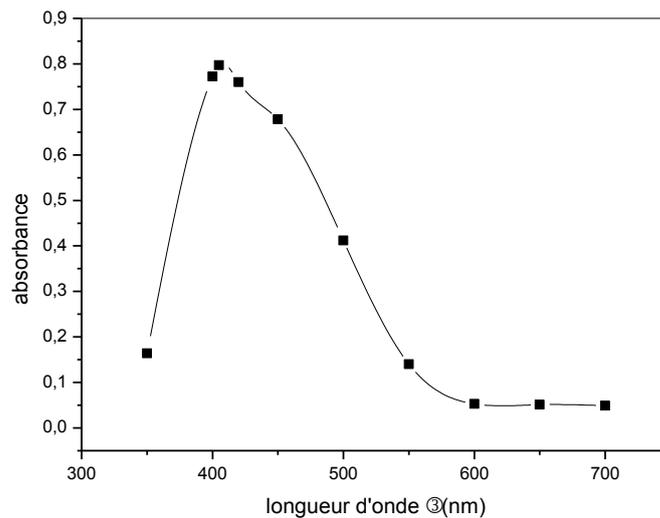


Figure 38 : Courbe d'absorption du colorant MR3X

VIII.4. Courbe d'étalonnage du MR3X :

Les mesures ont été réalisées sur des solutions préparées par dilution à partir d'une solution mère de MR3X de concentration 100 ppm. Nous avons établi la courbe d'étalonnage du colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentrations pour lequel la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

Le tableau 25 présente la courbe d'étalonnage du colorant MR3X.

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

Tableau 25 : courbe d'étalonnage du colorant MR3X

Concentration C (ppm)	0	5	10	15	20	25
Absorbance	0	0,146	0,322	0,447	0,575	0,714

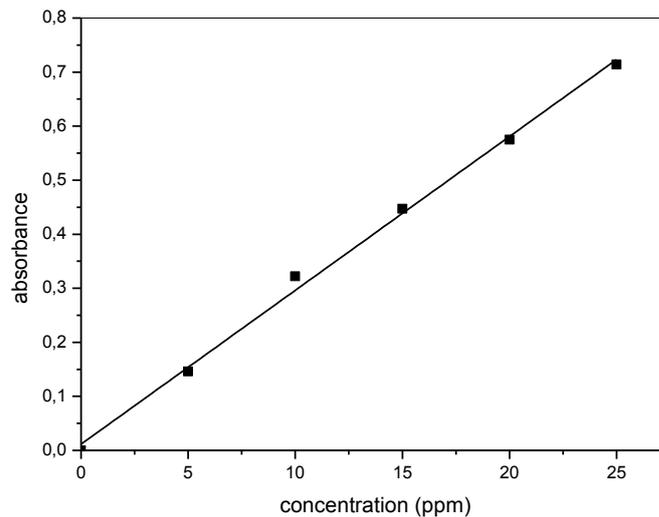


Figure 39 : droite d'étalonnage du colorant MR3X

Le coefficient de corrélation du tracé de la courbe d'étalonnage calculé est $R^2= 0,9963$

Pour un domaine de concentration [0 – 30 ppm] du MR3X, après modélisation, la courbe d'étalonnage est linéaire. Celle-ci obéit à la loi de Beer et Lambert.

Le calcul de régression donne la droite optimale d'équation :

$$Y=0,02847X+0,01148$$

VIII.5. Détermination des conditions optimales de l'adsorption du MR3X sur les boues calcinées

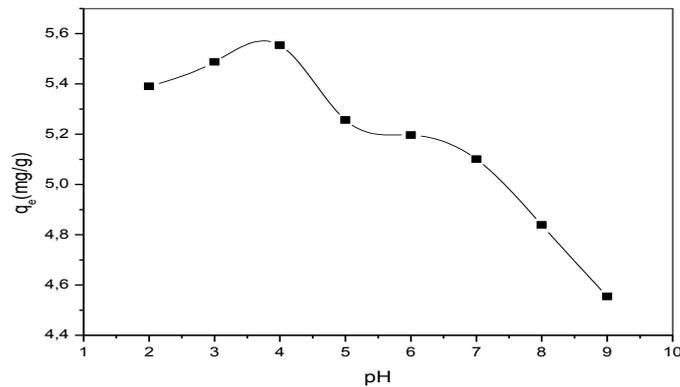
L'adsorption est affectée par plusieurs paramètres comme, le pH, la concentration initiale du colorant azoïque et la température. Nous déterminons dans ce qui suit les conditions optimales de ces facteurs.

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

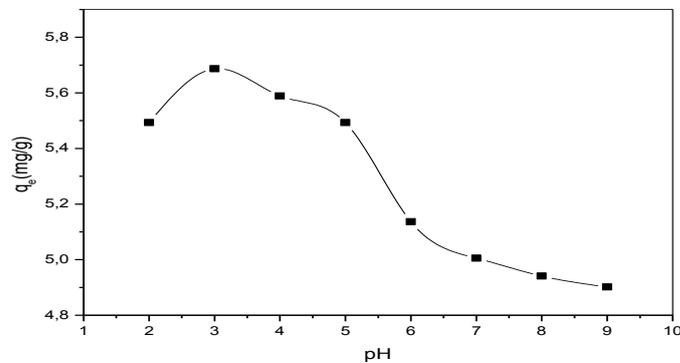
VIII.5.1. Influence du pH du milieu

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du colorant MR3X par les boues urbaines calcinées à 500°C et à 700°C, a été effectuée en utilisant des solutions du colorant MR3X de concentration 30 ppm, mise en contact avec l'adsorbant à raison de 0,1 g de la boue calcinée dans 20 ml de solution. Le temps d'agitation est de 3heures. C'est le même choix déjà effectué dans le chapitre précédent.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 40.



a)



b)

[MR3X]=30 ppm, temps d'agitation $t=3$ h.

Figure 40 : Effet du pH sur l'adsorption du colorant MR3X par la boue calcinée à
a) 500°C b) 700°C

Nous remarquons que la quantité du colorant MR3X adsorbée par la boue calcinée à 500°C est estimée à 5,5538mg/g. Cette valeur est atteinte à pH=4. Au-delà de cette valeur du pH, la quantité adsorbée du MR3X diminue.

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

Donc, le pH optimal pour l'adsorption du colorant est de pH =4 sur la boue calcinée à 500°C.

Par contre, la quantité maximale du colorant MR3X adsorbée par la boue calcinée à 700 °C est de 5,6872mg/g. Celle ci est atteinte à pH=3. Au-delà de cette valeur du pH, la quantité adsorbée du MR3X diminue.

De ce fait, le pH optimal pour l'adsorption du colorant sur la boue calcinée à 700°C est de pH = 3

Le MR3X est un colorant anionique. Sa charge fait en sorte qu'il y ait interaction entre ce colorant et la surface de la boue à pH acide car la surface est chargée positivement dans ce milieu.

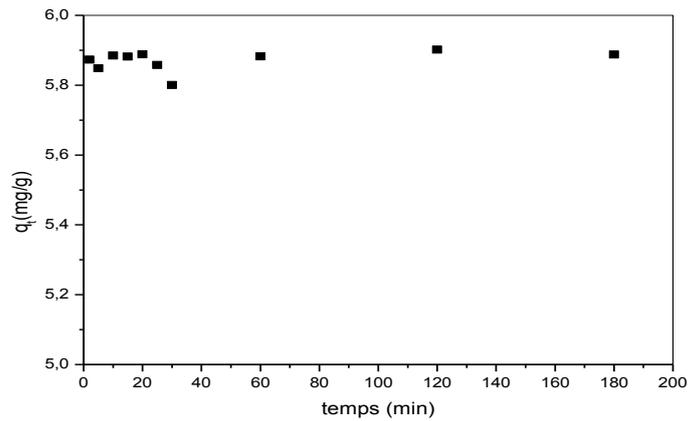
Donc l'augmentation du pH défavorise la fixation du colorant MR3X sur la surface des boues calcinées.

Ceci concorde avec le PZC mesuré de la boue calcinée à 500°C, évalué à $pH_{PZC} = 8,2$ et $pH_{PZC} = 10,04$ pour la boue calcinée à 700°C. Donc au delà de cette valeur, les sites deviennent chargés négativement. Ainsi une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant [126, 127].

VIII.5.2.Cinétique d'adsorption

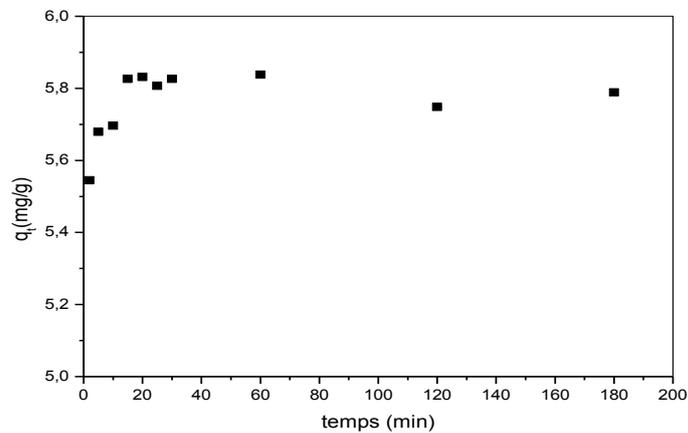
Le temps de contact est nécessaire pour établir l'adsorption entre le colorant MR3X et les deux adsorbants préparés : la boue calcinée à 500°C et celle à 700°C. L'évolution de la quantité adsorbée du colorant MR3X de concentration 30ppm au cours du temps est illustrée sur la figure 41.

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE



a)

[MR3X]=30 ppm, pH= 4.



b)

[MR3X]=30 ppm, pH= 3.

Figure 41 : Cinétique d'adsorption du MR3X sur la boue calcinée à

a) 500°C b) 700°C

A partir de cette figure, qui montre l'évolution de la capacité d'adsorption du colorant MR3X au cours du temps, nous constatons que l'adsorption de ce polluant sur la boue calcinée se fait rapidement, vu que pour la boue calcinée à 500°C au bout de 20mn, 5,8884mg/g du colorant a été adsorbée, et que dès les premiers instants de contact l'adsorption est accentuée. Le palier est atteint après 180min où 5,8878 mg/g du colorant a été adsorbée. Alors que pour la boue calcinée à 700°C, l'adsorption de 5,838mg /g du colorant se fait après 60mn de contact. L'évolution de l'adsorption se fait au fur et à mesure que nous augmentons le temps de contact. Le palier est atteint après 180min avec une quantité adsorbée évaluée à 5,789 mg/g.

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

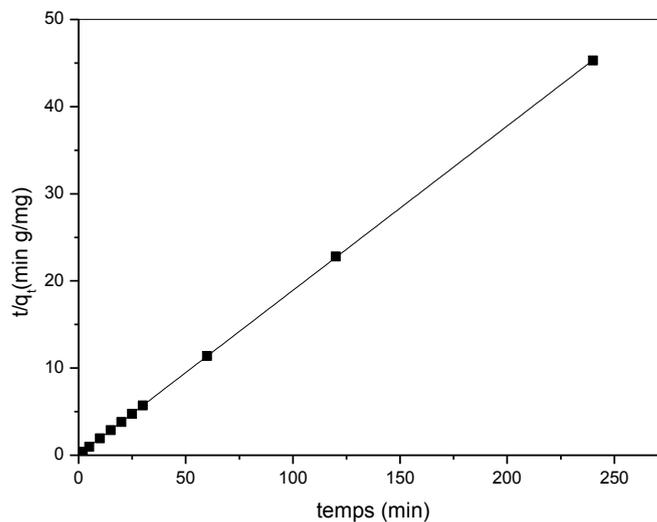
VIII.5.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Dans cette partie, nous avons appliqué les deux modèles de cinétique le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre. Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2 . Le pseudo premier ordre n'a pas pu être linéarisé (tableau 26).

Tableau 26 : Constantes cinétiques d'adsorption (pseudo premier ordre) du MR3X sur les boues calcinées

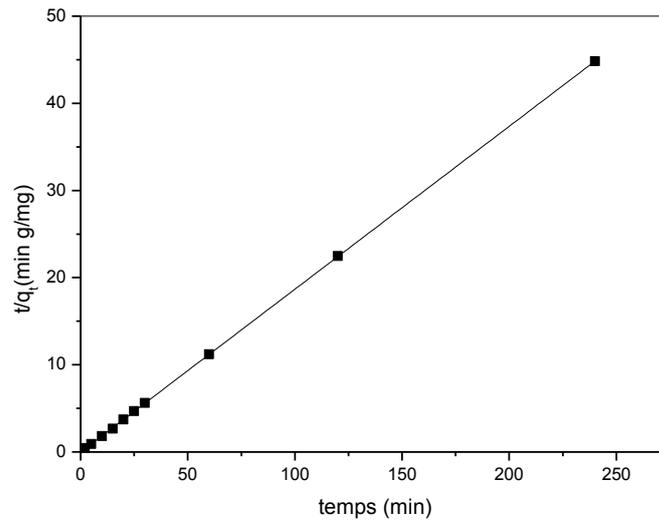
Boue calcinée à	K (g.min/mg)	R^2
500°C	0,0044	0,00119
700°C	0,01207	0,63591

Le modèle pseudo second ordre appliqué à la cinétique obtenue donne les résultats tracés dans la figure 42.



a)

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE



b)

Figure 42 : Linéarisation du pseudo second ordre pour les des boues traitées thermiquement à :
a) 500°C, b) 700°C

Les constantes cinétiques déterminées à partir des linéarisations de la courbe de cinétique pour les boues traitées thermiquement à 500°C et à 700°C sont exposés dans le tableau 27.

Tableau 27 : Constantes cinétiques d'adsorption (pseudo second ordre) du MR3X sur les boues traitées thermiquement.

boues traitées thermiquement à	K (g.min/mg)	R ²
500°C	0,76	0,99999
700°C	-1,78	0,99998

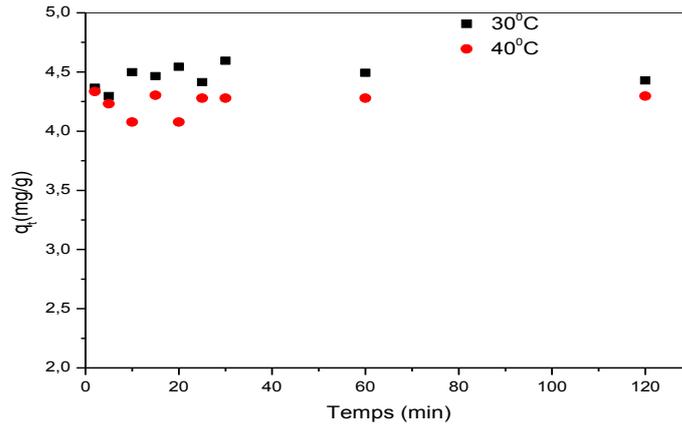
Le modèle cinétique du pseudo second ordre convient parfaitement à l'adsorption du colorant azoïque sur les boues traitées thermiquement à 500°C mais pour le deuxième adsorbant, nous devons faire une régression non linéaire du modèle pseudo second ordre pour évaluer la valeur de la vitesse d'adsorption [119].

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

VIII.5.4 Influence de la température du milieu

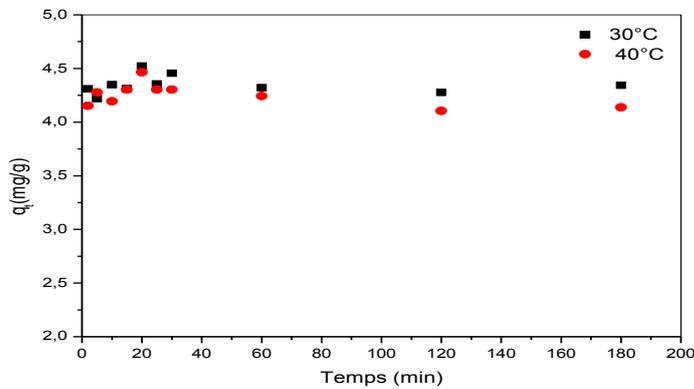
La température de contact peut influencer sur la cinétique d'adsorption du colorant MR3X par les boues traitées thermiquement à 500°C et à 700°C.

Pour cela, nous avons étudié la cinétique d'adsorption aux températures 30°C et 40°C. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de tracés de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact $q_t = f(t)$ (figure 43).



a)

[MR3X]=30 ppm, pH= 4



b)

[MR3X]=30 ppm, pH= 3

Figure 43 : Evolution de la cinétique d'adsorption aux températures 30°C et 40°C des boues calcinées à

a) 500°C, b) 700°C

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

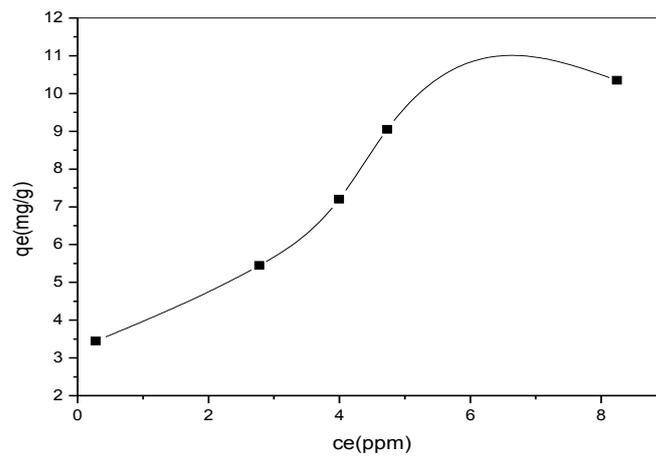
Cette figure indique bien que l'allure de la capacité d'adsorption aux différentes températures est presque la même mais quantitativement une légère différence est remarquée.

VIII.5.5. Isothermes d'adsorption du colorant MR3X sur les boues calcinées :

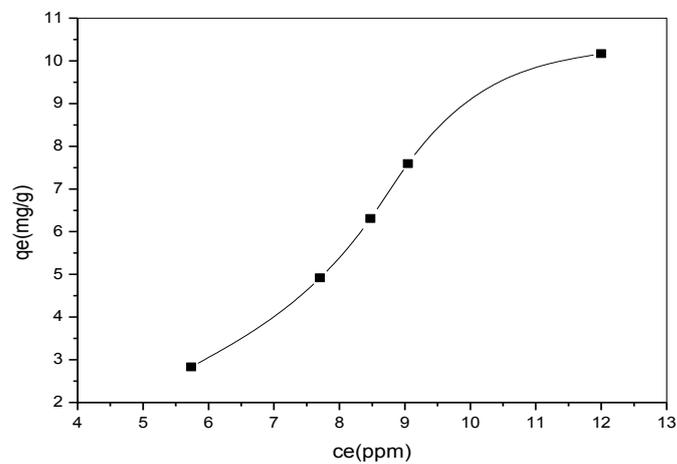
Nous avons étudié les équilibres d'adsorption du colorant MR3X sur des boues calcinées à 500°C et à 700°C. Cette étude a été menée à température ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$) et à différentes températures ($T=30^{\circ}\text{C}$ et 40°C).

Un temps d'agitation de 3heures a été jugé suffisant afin d'atteindre l'équilibre. L'isotherme d'adsorption du MR3X est obtenue en traçant la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) : $q_e=f(C_e)$.

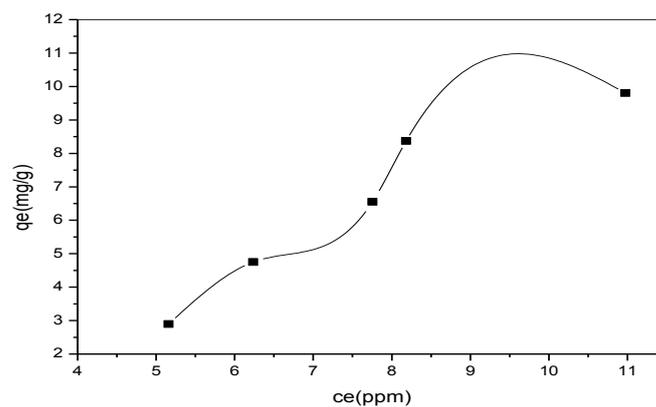
Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE



pH=4, temps=3h, T=20°C



pH=4, temps=3h, T=30°C

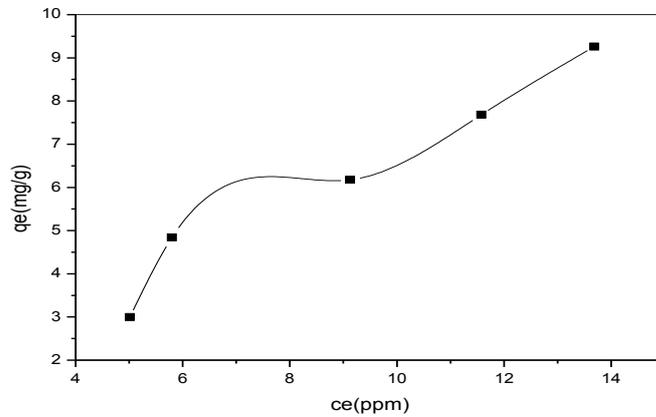


pH=4, temps=3h, T=40°C

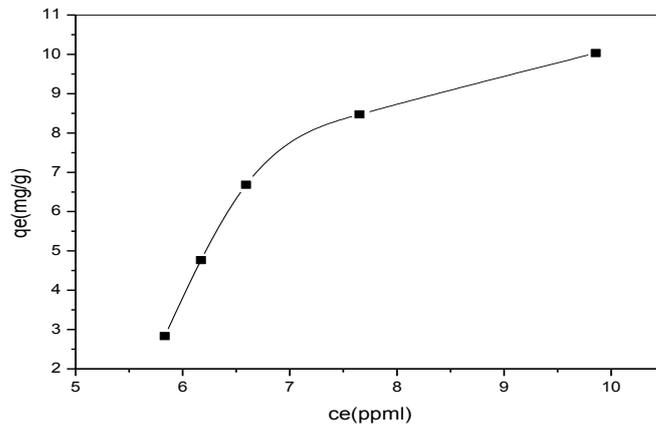
Figure 44 : Isothermes d'adsorption du colorant MR3X sur la boue calcinée à 500°C à différentes températures T

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

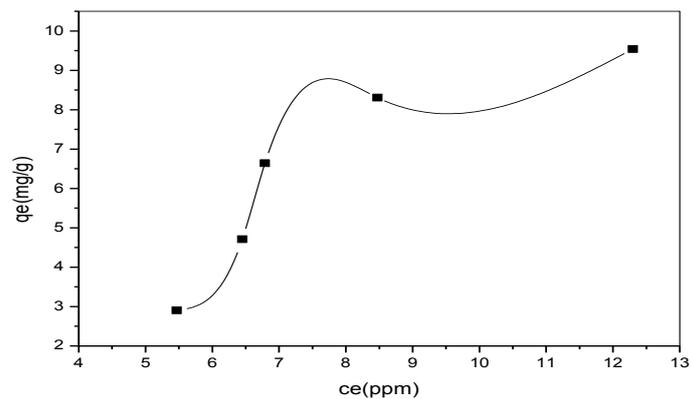
L'allure de la courbe de l'isotherme ne change pas en fonction de la température du milieu bien que les valeurs évoluent en fonction de la température de la solution



pH=3, temps=3h, T=20°C



pH=3, temps=3h, T=30°C



pH=3, temps=3h, T=40°C

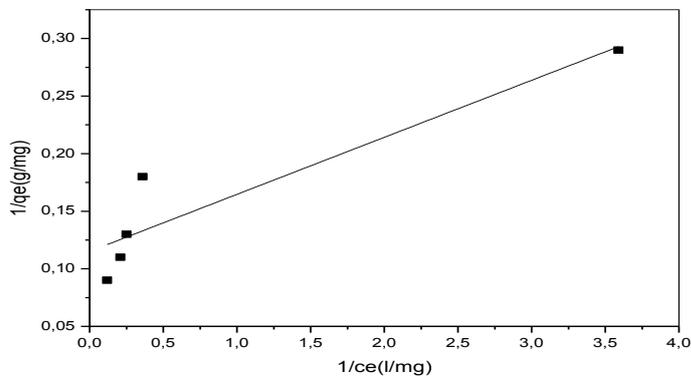
Figure 45 : Isothermes d'adsorption du colorant MR3X sur la boue calcinée à 700°C à différentes températures du milieu T

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

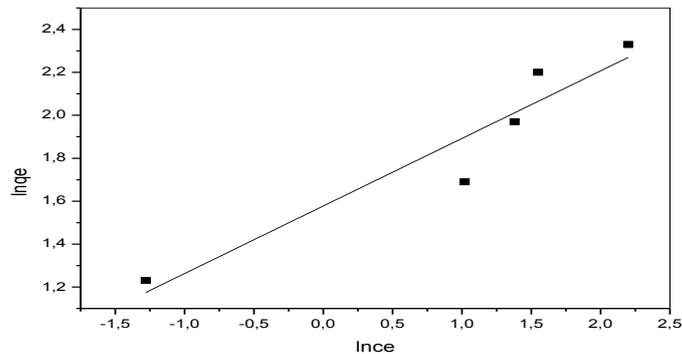
L'allure de la courbe de l'isotherme ne change pas en fonction de la température du milieu sauf à $T=30^{\circ}\text{C}$ où la forme de l'isotherme est de type (L). Les valeurs de sorption évoluent en fonction de la température du milieu.

VIII.5.6. Modélisation des isothermes d'adsorption sur les boues calcinées :

Nous appliquons les deux modèles d'adsorption classiques : de Langmuir et de Freundlich aux résultats de notre réalisation pratique sur les matrices obtenues après calcination à 500°C (figure 46) et celles des isothermes des adsorbants obtenus après calcination des boues urbaines à 700°C (figure 47) à température ambiante.



a)



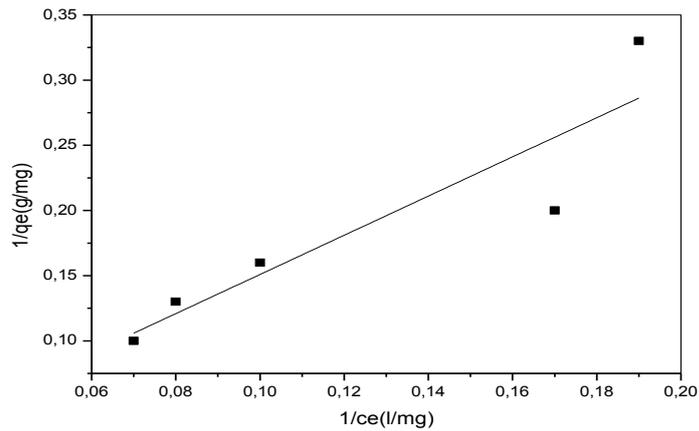
b)

Figure 46 : Linéarisation des modèles d'adsorption du MR3X sur les boues calcinées à 500°C

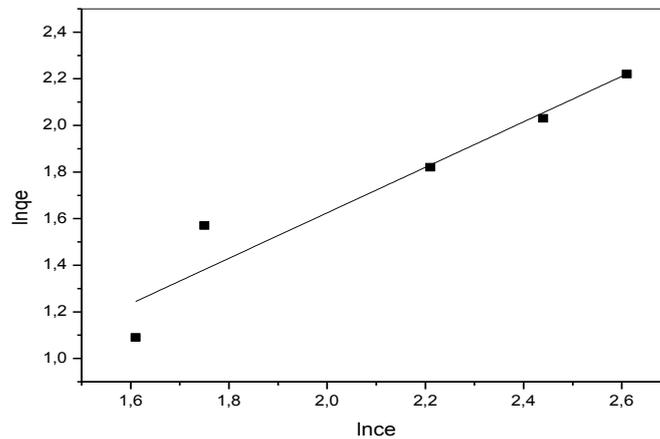
a) Modèle de Langmuir

b) Modèle de Freundlich

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE



a)



b)

Figure47 : Linéarisation des modèles d'adsorption du MR3X sur les boues calcinées à 700°C

a) Modèle de Langmuir

b) Modèle de Freundlich

Le tableau 28 regroupe les paramètres de modélisation d'adsorption du MR3X par les modèles de Langmuir et de Freundlich sur les matrices solides obtenues après calcination des boues urbaines à 500°C et à 700°C.

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

Tableau 28 : Modélisation d'adsorption de Langmuir et de Freundlich du MR3X sur les boues calcinées à 500°C et à 700°C.

Boues calcinées à	Langmuir			Freundlich		
	q _m (mg/g)	b (l/mg)	Equation linéaire et coefficient de Corrélation	1/n	K _f	Equation linéaire et coefficient de corrélation
500°C	20,18	0,43	Y=0,04953X+0,11512 R ² =0,82113	0,31472	4,8426	Y=0,31472X+1,57747 R ² =0,87895
700°C	0,665	ins	Y= 1,50337X +5,89226E-4 R ² = 0,78124	0,97587	0,721	Y= 0,97587X- 0,32674 R ² = 0,89597

Les deux modèles classiques utilisés ne sont pas applicables sur les isothermes obtenues par l'adsorption du colorant sur les boues calcinées à 500°C et à 700°C à température ambiante. Ceci est justifié vu que les isothermes obtenues sont de type S.

VIII.5.7. Détermination des paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du MR3X sur les boues calcinées :

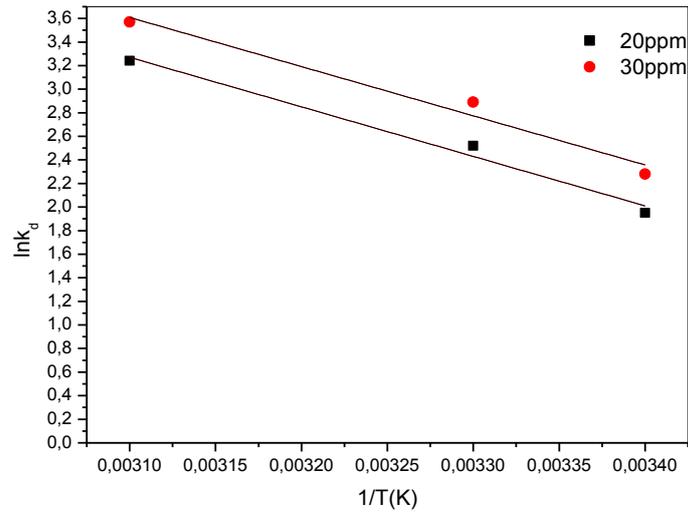
Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du MR3X sur les boues calcinées aux différentes températures sont déterminés graphiquement en traçant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu T.

K_d représente le coefficient de distribution de l'adsorption. Il est donné par

$$k_d = (C_0 - C_e) / C_e.$$

Nous présentons dans les figures 48 et 49, les corrélations des tracés $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour différentes concentrations initiales de MR3X sur les boues calcinées à 500°C et à 700°C.

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE



C	R ²	Fonction d'équation
20ppm	0,96985	Y=-4200X+16,29
30ppm	0,94998	Y=-4171,42857X+16,54

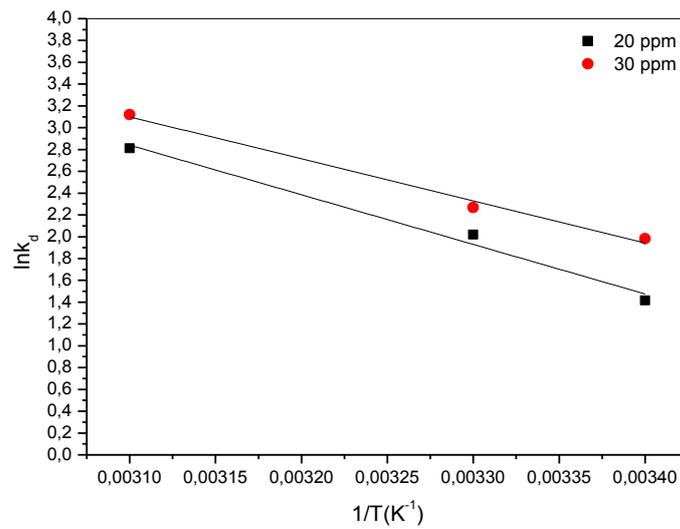
Figure 48 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ au cours de l'adsorption du MR3X sur la boue calcinée à 500°C

Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau 29.

Tableau 29 : Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du MR3X sur les boues calcinées à 500°C

	ΔH° (kJ/mole)	ΔS° (J.mole ⁻¹ . K ¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)		
			293K	303K	313K
20ppm	34,91	135,43	-4,75	-6,34	-8,43
30ppm	34,67	137,51	-5,54	-7,28	-9,29

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE



C	R ²	Fonction d'équation
20ppm	0,97425	Y=-4550X+16,945
30ppm	0,98402	Y=-3860X+15,066

Figure 49 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ au cours de l'adsorption du MR3X sur la boue calcinée à 700°C

Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau 30.

Tableau 30 : Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du MR3X sur la boue calcinée à 700°C

	ΔH° (kJ/mole)	ΔS° (J.mole ⁻¹ . K ¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)		
			293K	303K	313K
20ppm	37,82	140,8	-3,43	-5,08	-7,31
30ppm	32,09	125,20	-4,82	-5,69	-8,11

D'après le tableau Tableau 30, la valeur positive de ΔH° montre que la réaction de fixation du MR3X est endothermique. La réaction est spontanée $\Delta G^\circ < 0$.

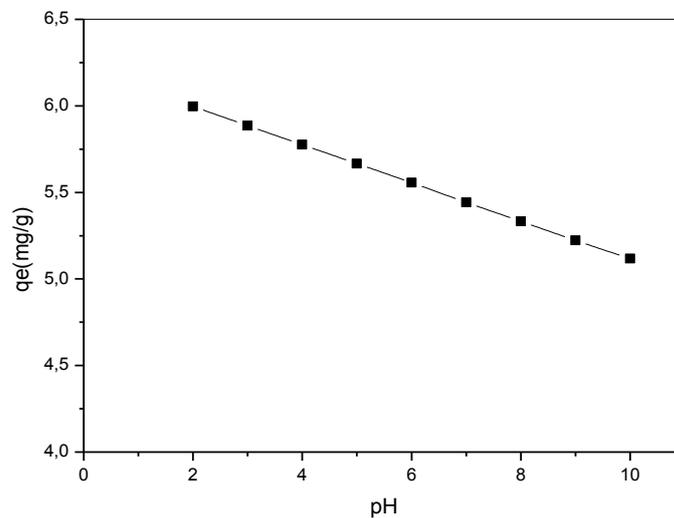
Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

VIII.6. Détermination des conditions optimales de l'adsorption du MR3X sur la boue brute lavée :

Nous proposons d'étudier la capacité d'adsorption du MR₃X sur de la boue résiduaire urbaine lavée avec de l'eau oxygénée afin de la débarrasser de la matière organique.

VIII.6.1 Effet du pH de du milieu :

Les résultats obtenus sont lors de l'étude de l'influence du pH de la suspension boue lavée - colorant après un temps de contact de 3heures sont représentés dans la figure 50.



[MR₃X] = 30 ppm, temps d'agitation t=3h

Figure 50 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du MR₃X par la boue brute lavée.

A partir de la figure 50, la quantité adsorbée du MR₃X connaît une nette diminution au delà du pH=2 où nous relevons la meilleure capacité d'adsorption du colorant réactif sur la boue lavée estimée à 5,99635 mg/g. Nous retenons que pH=2 est le pH optimal.

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

VIII.6.2. Cinétique d'adsorption :

Les résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes : quantité adsorbée en fonction du temps $q_t = f(t)$

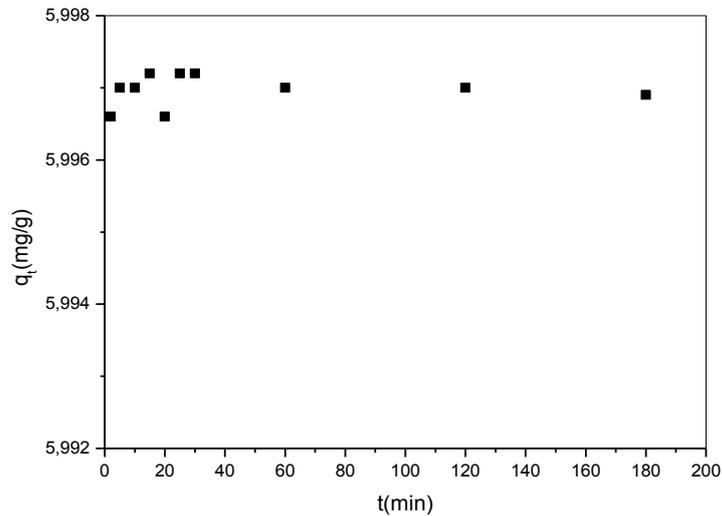


Figure 51 : Cinétique d'adsorption du MR3X sur la boue brute lavée

La courbe obtenue est croissante et se termine par un palier. Le palier indique que l'équilibre a été atteint après 3h d'agitation. La quantité adsorbée à l'équilibre équivaut à 5,997 mg/g de boue lavée.

VIII.6.3. Influence de la température du milieu

Pour observer l'effet de la température du milieu sur la cinétique d'adsorption du jaune procion par la boue lavée, nous avons étudié la cinétique d'adsorption à différentes températures du milieu : 30°C et 40°C. Les résultats obtenus sont donnés sous forme de tracés de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact $q_t = f(t)$ (figure 52).

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

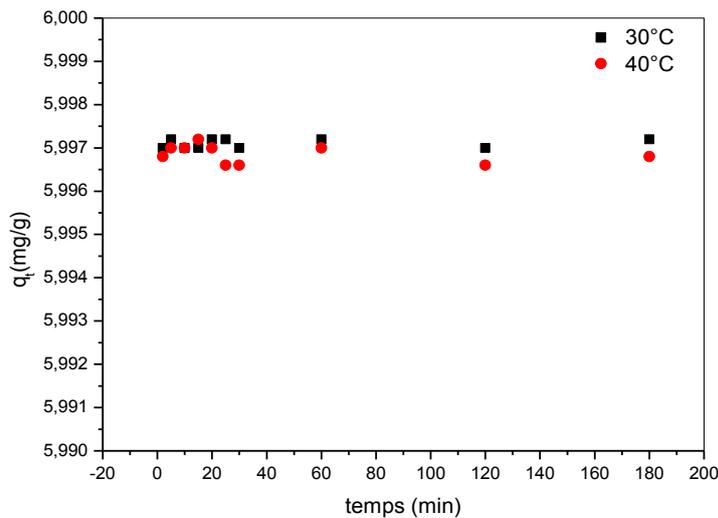


Figure 52 : Evolution de la cinétique d’adsorption aux températures 30°C et 40°C de la boue brute lavée.

Les courbes de la cinétique d’adsorption présentent la même allure (figure 52). Les quantités adsorbées sont sensiblement constantes. La montée de température à 40°C diminue légèrement le rendement de l’adsorption. A 30°C, la quantité adsorbée du colorant sur la boue urbaine lavée à l’équilibre est de 5,9972 mg/g pareille à celle obtenue à 20°C.

VIII.6.4 Modélisation de la cinétique d’adsorption :

Dans cette partie, nous avons appliqué les deux modèles de cinétique : le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre. Le pseudo premier ordre n’a pas pu être linéarisé.

Tableau 31 : Constantes cinétiques d’adsorption (pseudo premier ordre) du MR3X sur la boue brute lavée

	K (g.min/mg)	R²
boue brute lavée	-0,00123	-0,175

D’après les résultats expérimentaux obtenus, nous avons tracé la courbe de t/q_t en fonction du temps t présentée dans la figure 53.

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

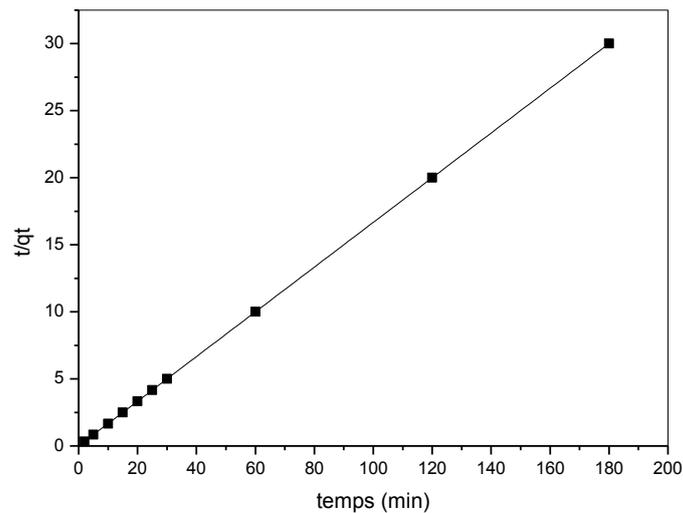


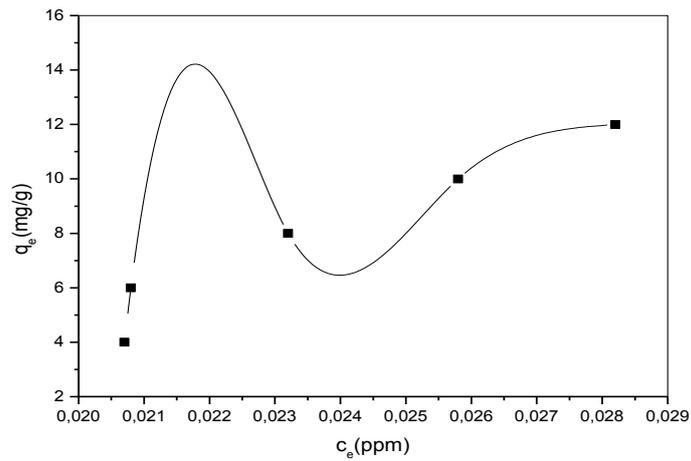
Figure 53 : Linéarisation du pseudo second ordre pour la boue brute lavée

La constant de vitesse K est de $-6,1638 \text{ g.min/mg}$ avec un coefficient de corrélation égal à l'unité. Bien que le facteur de corrélation est excellent mais la valeur de la constante de vitesse est insignifiante. La modélisation linéaire effectuée n'est pas adaptée au processus d'adsorption. Donc, nous avançons qu'une régression non linéaire est plus adéquate.

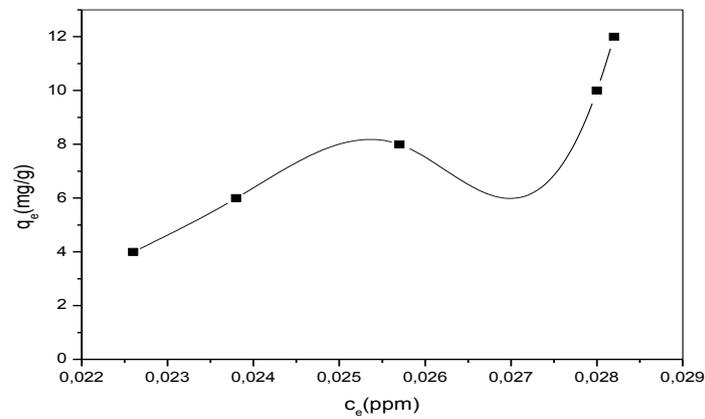
VIII.6.5. Isotherme d'adsorption

D'après les résultats expérimentaux obtenus, nous avons tracé l'isotherme soit la quantité du colorant adsorbée en fonction de la concentration en équilibre $q_e=f(c_e)$ présentés dans la figure 54.

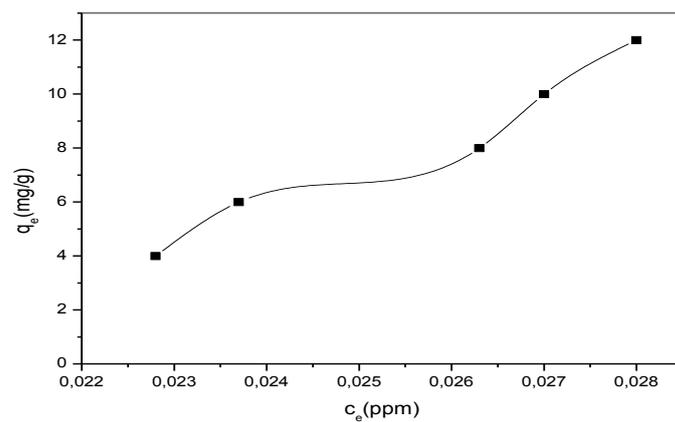
Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE



a)



b)



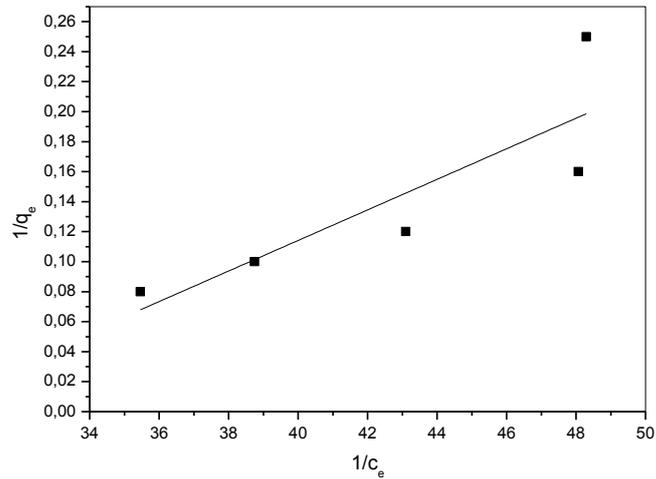
c)

Figure 54 : isothermes d'adsorption sur boue brute lavée à différentes températures
a) 20 °C, b) 30 °C et c) 40 °C,
(pH optimal = 2, Temps d'agitation t=3h)

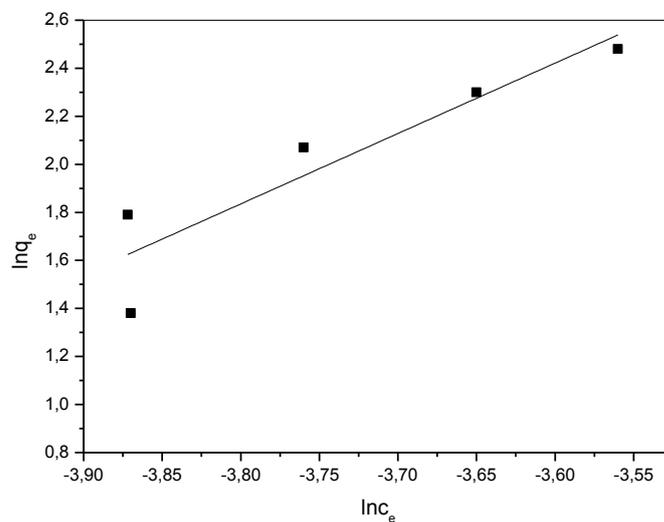
Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

VIII.6.6. Modélisation des isothermes d'adsorption sur boue brute lavée :

Nous appliquons les deux modèles d'adsorption classiques : de Langmuir et de Freundlich aux résultats de notre réalisation pratique sur boue brute lavée à température ambiante (figure55).



a)



b)

Figure 55 : Linéarisation des modèles d'adsorption pour la boue brute lavée

a) Modèle de Langmuir

b) Modèle de Freundlich

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

Le tableau 33 regroupe les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich sur la boue brute lavée

Tableau 33 : Modélisation d'adsorption de Langmuir et de Freundlich du MR3X sur la boue urbaine lavée

	Langmuir			Freundlich		
	q _m (mg/g)	b (l/mg)	Equation linéaire et coefficient de Corrélation	1/n	K _f	Equation linéaire et coefficient de corrélation
boue brute lavée	98,23	ins	Y= 0,01018X -0,29326 R ² = 0,64868	2,93061	ins	Y= 2,93061X+ 12,97152 R ² = 0,80911

Les deux modèles classiques utilisés sont inapplicables sur les isothermes obtenues à partir de l'adsorption du colorant sur la boue lavée à température ambiante.

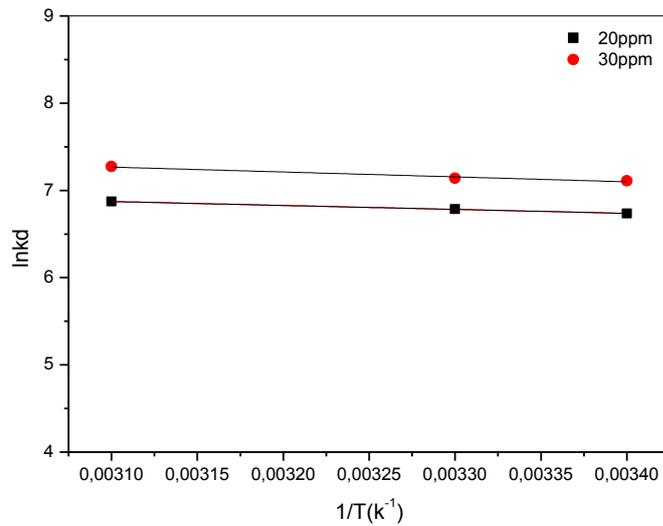
VIII.6.7. Détermination des paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption du MR3X sur boue brute lavée :

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la boue brute lavée sont déterminés graphiquement en traçant ln K_d en fonction de l'inverse de la température du milieu T.

K_d représente le coefficient de distribution de l'adsorption. Il est donné par $K_d = C_0 - C_e / C_e$

Nous présentons dans la figure 56, les corrélations des tracés lnK_d en fonction de 1/T pour différentes concentrations initiales de MR3X sur Boue brute lavée

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE



	R ²	Fonction d'équation
20ppm	0,99904	Y=-451,42857X+8,272
30ppm	0,94132	Y=-562,14286X+9,01

Figure 56 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ au cours de l'adsorption du MR3X sur la boue urbaine lavée

Tableau 34 : Grandeurs thermodynamiques du processus d'adsorption du MR3X sur la boue brute lavée

	ΔH° (kJ/mole)	ΔS° (J.mole ⁻¹ . K ¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)		
			293K	303K	313K
20ppm	3,75	68,77	-16,73	-17,07	-17,51
30ppm	4,67	74,90	-17,70	-17,96	-18,50

D'après le tableau 34, la valeur positive de ΔH° montre que la réaction de fixation du MR3X est endothermique. La réaction est spontanée $\Delta G^\circ < 0$.

Chapitre VIII : ADSORPTION DU JAUNE PROCION SUR LA BOUE CALCINEE ET LA BOUE LAVEE

VIII.7 Conclusion :

L'adsorption du jaune procion sur les boues calcinées est favorisée dans un milieu très acide pour une durée de contact de 3heures. L'isotherme d'adsorption du MR3X sur les boues calcinées est de type S. Le taux d'adsorption à l'équilibre sur la boue calcinée à 500°C est de 5,8878mg/g alors que sur la boue calcinée à 700°C, il est de 5,789mg/g. Les paramètres thermodynamiques obtenus montrent que le processus d'adsorption est spontané et endothermique pour les deux adsorbants. L'adsorption du colorant sur les boues calcinées est plus prononcée que celle obtenue sur les boues urbaines.

La cinétique d'adsorption du colorant sur les boues calcinées doit être modélisée par corrélation non linéaire avec le modèle du pseudo second ordre. La température du milieu n'influe pas d'une manière trop poussée sur la cinétique d'adsorption du jaune procion sur les boues calcinées

Par ailleurs, la boue urbaine lavée présente une surface susceptible d'adsorber plus de polluant que la boue urbaine et les boues calcinées Son taux d'absorption à l'équilibre est de 5,997 mg/g.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'idée de départ, dans une première étape, était d'activer la structure de la boue urbaine par traitement thermique à 500°C et 700°C afin de dégager la surface de ce déchet encombrant. Il est admis aujourd'hui, du point de vue économique, que les biomasses telles que le résidu des stations d'épuration utilisées comme adsorbant reviennent moins chers que les charbons actifs.

Donc dans un autre souci purement économique, nous avons pensé à laver la boue urbaine par de l'eau oxygénée. Ensuite pour tester l'efficacité de ces matériaux : les boues calcinées et la boue lavée, nous les avons appliqués dans le traitement d'eaux chargées en pesticide et en colorant textile.

La caractérisation des matériaux préparés a montré que les composants majeurs sont la chaux CaO, la silice SiO₂ et un taux moyen en alumine Al₂O₃.

Leur caractérisation par spectrométrie infrarouge démontre que l'intensité des groupements chimiques organiques diminue au fur et à mesure que la température de calcination augmente.

La broyabilité des boues calcinées est facile. La granulométrie obtenue est majoritairement inférieure à 90 µm.

Les sites actifs présents sur la surface des boues calcinées changent en fonction de la température de calcination. La surface tend à être plus cationique qu'anionique vu le point de charge nul obtenu. Aussi la surface spécifique au bleu de méthylène mesurée, est de 28,57m²/g pour les boues calcinées à 500°C et est réduite à 25,57m²/g pour les boues calcinées à 700°C

Les isothermes obtenues sont de type S d'après la classification de Giles et al. L'adsorption du MR3X sur la boue brute lavée est favorisée dans un milieu très acide pour une durée de contact de 3heures. La cinétique d'adsorption pourrait être considérée comme du pseudo deuxième ordre.

La capacité d'adsorption maximale obtenue est de 5,8878mg/g de boue calcinée à 500°C et de 5,789mg/g de boue calcinée à 700°C. D'autre part, la quantité adsorbée à l'équilibre par la boue lavée équivaut à 5,9969mg/g de boue lavée.

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du MR3X sur la boue calcinée, montrent que le processus d'adsorption est spontané. Le processus est endothermique dans le

Conclusion générale

cas de la boue calcinée à 500°C alors que le processus est exothermique pour les boues calcinées à 700°C.

L'adsorption du colorant sur les boues calcinées n'est pas aussi efficace que celle obtenue sur les boues urbaines lavées.

boue brute lavée > Boues calcinées à 500°C > Boues calcinées à 700°C

En ce qui concerne lambda cyhalothrine, l'adsorption du pesticide sur les boues calcinées est favorisée dans un milieu très acide pour une durée de contact de 3 heures. La modélisation de la cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo second ordre.

La capacité d'adsorption maximale obtenue est de 5,3032 mg/g de boue calcinée à 500°C et de 5,3560 mg/g de boue calcinée à 700°C.

Les paramètres thermodynamiques obtenus montrent que le processus d'adsorption est spontané et exothermique pour les boues calcinées à 700°C et endothermique sur les boues calcinées à 500°C.

La capacité d'adsorption est du même ordre sur les deux adsorbants.

Boues calcinées à 500°C \approx Boues calcinées à 700°C

Le colorant MR3X commercialisé s'adsorbe mieux sur les matrices étudiées comparés au pesticide Karateka 05EC.

A partir de cette réalisation pratique, nous pouvons dire qu'il y a donc là un travail de fond à mener à partir des boues urbaines brutes sans traitement thermique car elles présentent une surface de contact intéressante pouvant être dégagée par un simple lavage à l'eau oxygénée. Un adsorbant avec lequel nous nous sommes fixés l'objectif de développer une technique de dépollution par adsorption simple, performante et respectueuse de l'environnement.

***C'est une brique que nous déposons pour construire l'édifice d'un meilleur monde
pour l'avenir proche***

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

References bibliographiques

- [1] Riccardo Petrella, L'eau, question sociale du XXIème siècle, Etopia, 2008.
- [2] Metcalf & Eddy, Inc. an AECOM Company, T. Asano, F. Burton, H. Leve-renz, R. Tsuchihashi et G. Tchobanoglous : Water reuse : issues, technologies, and applications. McGraw-Hill Professional, New York, 1st edition, 2007.
- [3] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27, 2007.
- [4] Kwolek T., Hodorowicz. M., Stadnika K. Szapkwiewiks J., adsorption isotherms of homologous alkyldimethylammonium bromide on sodium montmorillonite, J. coll. Interf. Sci., 264, 2003.
- [5] Denise Barthomeuf, Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis, Catalysis Reviews: Science and Engineering ,Volume 38, Issue 4, 1996
- [6] A. Zalaghi a & b, F. Lamchouri b, H. Toufik c, M. Merzouki, Valorisation des matériaux naturels poreux dans le traitement des Lixiviats de la décharge publique non contrôlée de la ville de Taza, J. Mater. Environ. Sci. 5 (5), 2014
- [7] Kypris D., considerations of the quality standards for the reuse of treated effluents. In proceeding of wastewater Reclamation and reuse Cairo, Egypt 1989.
- [8] Ministère de l'agriculture du développement rural et de la pêche ; direction de la protection des végétaux et des contrôles techniques Saida 2015.
- [09] Oubagha N. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques. Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2012
- [10] Barka N., .L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat Université Ibn zohr Agadir, 2008.
- [11] Benaissa A., Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse de Doctorat Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, 2012.
- [12] Crini et Badot., P.M., Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters. In: Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 2010.

Références bibliographiques

- [13] Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V., Appl. Surf. Sci, Vol 167, 2000.
- [14] Abouzaid A., Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [15] Reddad Z., Gerente C., Andres Y., Le cloirec P Environ. Sci. Technol, Vol 36, 2002.
- [16] Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., De heyder B., J. Hazard. Mat, Vol 98, 2003.
- [17] Sreelatha G., Ageetha V., Parmar J., Padmaja P., Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder and chitosan, J. Chem. Eng, Vol 56, 2011.
- [18] Eckerifelder W W., Gestion des Eaux Usées Urbaines et industrielles, Technique et documentation Lavoisier, 1982.
- [19] Giles C H., Smith D., Colloid Interf, Sci, Vol 47, . 1974.
- [20] Langmuir., Modelisation of Adsorption, Phy Rev, Vol 6, 1916.
- [21] Freundlich H., An adsorption in solutions, Physic-Chem, Vol 56, 1906
- [22] Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, Band 24 (4), 1898.
- [23] Oliveira W.E., Franca A.S., Oliveira L.S. and Rocha, S.D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 152, 2008.
- [24] Subbaiah M. V., Vijaya Y., Kumar N. S., Reddy A. S. and Krishnaiah A. Biosorption of nickel from aqueous solutions by *Acacia leucocephala* bark: Kinetics and equilibrium studies. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 74, 2009.
- [25] Norhafizah binti A. H, Nurul Aimi binti .R and Wong Chee S. Removal of Cu(II) from Water by Adsorption on Papaya Seed. Asian Transactions on Engineering Volume 01 Issue 05, 2011.
- [26] Bois L., Ribes A., Petit-Ramel M., Grenier-Loustalot M.F., J. Chem. And Eco, 19, 2003.
- [27] Houas A., Bakir I., Ksibi M., Elaloui E., J.Chim.Phys., 96, 1996.
- [28] Mémento technique de l'eau. 9ème Edition 1989.
- [29] Benefield L. D, Judkins J.F., Weand B. L., Process chemistry for water and wastewater treatment Prendice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J), 1982.
- [30] Kheliel O., Ouakouak A.E.K., Youcef L., Achour S., dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Larhyss Journal, n°21, 2015 .

Références bibliographiques

- [31] Atheba Grah Patrick, Allou N'guadi Blaise, Dongui Bini Kouamé, Kra Drissa Ouattara, Gbassi K. Gildas, and Trokourey Albert, adsorption du butylparabène sur du charbon activé à base des coques de coco provenant de cote d'ivoire, *International Journal of Innovation and Scientific Research* Vol. 13. 2015.
- [32] Scrano L., Transformations photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle), 1997.
- [33] El M'rabet M., Contribution à l'étude de l'adsorption du carbofuran et du phénamiphos par les complexes argilo-humiques et par les sols et de la biodégradation du carbofuran. Thèse d'état, Agadir, Maroc 2002.
- [34] Julide Hizal, Pelin Demircivi, Seyda Karadirek, Investigation of individual and competitive adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) on montmorillonite in terms of surface complexation and kinetic properties of Cu(II) adsorption, *Desalination and Water Treatment*, 2015.
- [35] Khushi Mukherjee, Ankit Kedia, K. Jagajjanani Rao, Satarupa Dhirand Santanu Paria, Adsorption enhancement of methylene blue dye at kaolinite clay–water interface influenced by electrolyte solutions, *RSC Advances* Issue 39, 2015.
- [36] G. Ndongo Kounou, J. Ndi Nsami, D. P. Belibi Belibi, D. Kouotou, G. M. Tagne, D. D. Dina Joh and J. Ketcha Mbadcam, Adsorption of Zinc(II) ions from aqueous solution onto Kaolinite and Metakaolinite, *Der Pharma Chemica*, 7(3), 2015.
- [37] Otheman Amrhar, Hakima Nassali and Mohamed S. Elyoubi, Two and three-parameter isothermal modeling for adsorption of Crystal Violet dye onto Natural Illitic Clay: Nonlinear regression analysis, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(9) 2015.
- [38] Alemdaroğlu T., Akkus G., Önal M., Sarikaya Y., *Turkish J.Chem.*, 27, 2003.
- [39] Faroudja Mohellebi & Farida Lakel, Adsorption of Zn²⁺ on Algerian untreated bentonite clay, *Desalination and Water Treatment* Volume 57, Issue 13, 2016.
- [40] Abdelouahab C., Ait Amar H., Obretenov T. Z., Gaid A., *analysis*, 16, 1988.

Références bibliographiques

- [41] Manal Larakeb, Leila Youcef, Samia Achour, effet de différents paramètres réactionnels sur l'élimination du zinc par adsorption sur la bentonite de Mostaghanem et sur le kaolin, *Courrier du Savoir* N°19, 2015.
- [42] M.W. Munthali, E. Johan, H. Aono, N. Matsue, Cs⁺ and Sr²⁺ adsorption selectivity of zeolites in relation to radioactive decontamination, *Journal of Asian Ceramic Societies* Volume 3, Issue 3, 2015.
- [43] Saint Charles Dehou, étude du pouvoir adsorbant des oxy-hydroxydes de fer déposés sur un support naturel, thèse de doctorat, université Lille I France 2015.
- [44] Ashlee J. Howarth, Michael J. Katz, Timothy C. Wang, Ana E. Platero-Prats, Karena W. Chapman, Joseph T. Hupp, and Omar K. Farha, High Efficiency Adsorption and Removal of Selenate and Selenite from Water Using Metal–Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (23) 2015.
- [45] Nasser M M., Hamoda M F., Radwan G H., Utilization of palm-fruit bunch particles for the adsorption of dye stuff wastes, *Adsorp. Sci. Technol*, Vol 13, 1996.
- [46] Vieira A P., Santana S A A., Bezerra C W B., Silva H A S., Chaves J A P., Melo J C P., Silva Filho E C., Airoidi C., Removal of textile dyes from aqueous solution by babassu coconut epicarp, *Orbignya speciosa*. *Chem. Eng.. J.* Vol 173. 2011.
- [47] Mahmoud Trachi, Nassima Bourfis, Salem Benamara & Hassina Gougam, Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère, *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, Volume 18 , n° 4, 2014.
- [48] Houcine Benaissa, Asma Benaissa, Zoubida Senouci-Berekci, Assays of acid dye removal from synthetic aqueous solution using orange (Clementine variety) peel in batch, *International Conference Hammamet, Tunisia* 2014.
- [49] Nawar S S., Doma H S., 1989. Removal of dyes from effluents using low-cost agricultural by-products. *Sci. Total Environ.* Vol79. 1989.
- [50] Sun G., Xu X., Sunflower stalk as adsorbents for color removal from textile wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol36, 1997.
- [51] Orhan Y., Buyukgungor H, The removal of heavy metals by using agriculturalwastes. *Water Sci. Technol.* Vol28, 1993.

Références bibliographiques

- [52] MCKay G., Porter J F., Prasad G R. The removal of dye colors from aqueous solutions by adsorption on low-cost material. *Water Air Soil Pollut.* Vol114, 1999.
- [53] Zhou Q., Gong W., Xie C., Yang D., Ling X., Yuan X., CHen S., Liu X.,. Removal of neutral red from aqueous solution by adsorption on spent cottonseed hull substrate. *J. Hazard. Mater.* Vol185, 2010.
- [54] Lucchesi A., Maschio G., Semi-active carbon and aromatics produced from the pyrolysis of scrap tyres. *Conserv. Recyc.* Vol6, 1983.
- [55] Banat F A., AL-asheh S., Biosorption of phenol by chicken feathers. *Environ. Eng. Policy* 2, 2000.
- [56] C.E. Gökçe et S. Arayici, Adsorption of 17 β -estradiol and estrone by activated carbon derived from sewage sludge, *Desalination and Water Treatment Volume_57, Issue_6*, 2016.
- [57] Lopez E., Soto B., Arias M., Nunez A., Rubinosand D., Barral M T., Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Res.* Vol32, 1998.
- [58] Bhatnagar A., Vilar V J P., Botelho, C M S., Boaventura R A R.,. A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environ. Technol.* Vol32, 2011.
- [59] Zouhaier Romdhani, *Colorimétrie et Chimie des Colorants Généralités et applications*, Presses Académiques Francophones, 2015.
- [60] F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 110. 2000.
- [61] J. Majault, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 2011.
- [62] Capon M., Courilleu V., Valette C. *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique. 1999.
- [63] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, October, Rome. 2000.
- [64] Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V. *Appl. Surf. Sci.* 167, 2000.

Références bibliographiques

- [65] Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J.M., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 158 2003.
- [66] Carolin Fleischmann, Melanie Lievenbrück, and Helmut Ritter, Polymers and Dyes: Developments and Applications, *Polymers* 7, 2015.
- [67] A. Guillemonat, Chimie organique, A. Colin.. 1970.
- [68] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res. (11) 1979.
- [69] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 2001.
- [70] S. Dutta, A. Chakratvorty, Polyhedron, 13 1994.
- [71] M. Hedyatullah. Les colorants synthétiques. 4^{ème} trimestre, 1^{ère} édition, 1976.
- [72] R. Perrin., J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris, 1995.
- [73] T.R. Wallace, Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds, Institut Polytechnique 2001.
- [74] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), 2000.
- [75] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol, 2001.
- [76] Bendou S., Utilisation des argiles traitées pour la décoloration de bains de teintures. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougera-Boumerdès, 2009.
- [77] Harelkas F., Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile. Thèse de Doctorat Université Cadi Ayad (Maroc) et Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, 2008.
- [78] IARC (International Agency for research on cancer) , Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 Lyon, France, 1982.
- [79] S.Tsuda., N.Masusaka. H.Madaramé. The comet assay in eight moussé organism result with 24 azo compounds. Mutations search 465. 2000.
- [80] Brahim Seyhi, Institut national de la recherche scientifique, Centre - Eau Terre Environnement, 2011.

Références bibliographiques

- [81] R. CALVET Les pesticides dans le sol. Édition France Agricole 2005.
- [82] Kamel EzzineDjabbar., transformation directe et indirecte de deux herbicides le 2,4-D et le diuron en solution aqueuse, thèse de doctorat, université de Constantine, 2002.
- [83] Boutron, O., Gouy, V., Touze Foltz, N., Benoit, P., Chovelon, J.M., Margoum, C. Geotextile fibres retention properties to prevent surface water non point contamination by pesticides in agricultural areas. Geotextiles and geomembranes, vol. 27, n° 4, 2009.
- [84] B.ZEBOUDJI mémoire de magister Ecole Nationale Polytechnique Alger, 2005.
- [85] Royal Society of Chemistry. 2014. ChemSpider. <http://www.chemspider.com/> (consulté le 10 Avril 2016).
- [86] J. Boland ; I.Koomen ; J. Van lidth ; D.E. Jeude ; J.Oudejans. Les pesticides compositions, utilisation et risques. Editions Agrodok, 2004.
- [87] Anne-Antonella Serra, Thèse de doctorat, Université de Rennes, France, 2015.
- [88] Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.-C.and García-Río, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agric. Ecosyst. Environ. 123, 2008.
- [89] Papendick RI, Elliott LF et Dahlgren RB, Environmental consequences of modern production agriculture, American Journal of Alternative Agriculture, vol. 1, no 1, 1986.
- [90] Céline Pelosi, Mickaël Hedde, Christian Mougou et Christine Sireyjol Un nouveau protocole pour observer les vers de terre, Ecotox Bulletin de veille N°17 , INRA 2015.
- [91] Christos A. Damalas et Ilias G. Eleftherohorinoscite, Pesticide Exposure, Safety Issues, and Risk Assessment Indicators, 2011.
- [92] L.A. Helfrich, D.L. Weigmann, P. Hipkins et E.R. Stinson, Pesticides and aquatic animals: A guide to reducing impacts on aquatic systems, 1996.
- [93] Eva SCHRECK, thèse de doctorat, université de Toulouse, France, 2008.
- [94] Eric S. Lorenz, « Potential Health Effects of Pesticides», Agricol Communications and Marketing 2009.

Références bibliographiques

- [95] Parks G.A., "The iso electric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complexes systems", Chem. Rev., 1965, 65, pp. 177-198. 1965
- [96] Morrison S.R., "The Solid Liquid Interface", Electrochemistry at semi conductor and oxidized metal electrodes, Plenum Press, New York, 1980.
- [97] FICHE JCPDS, 45, 1995.
- [98] Norme Algérienne NA5044V 2005
- [99] Dean J. A., Analytical chemistry handbook. New York: McGraw-Hill, 1995
- [100] Deniau I, Caractérisation géochimique du kérogène associé à l'argile oligocène de Boom (Mol, Belgique) et évolution sous divers stress thermiques. Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, France. 2002.
- [101] Norme française NF 94-068, 1998
- [102] UV Spectroscopy: Techniques, instrumentation, Data handling (UV SPECTROMETRY GROUP) Vol 4.
- [103] A. Ozcan, E. Mine Oncu, A. SafaOzcan, Journal of colloids and surfaces 277, 2006.
- [104] centre d'enseignement et de recherches sur l'environnement et la société, atelier l'eau qualité vs quantité, traitement des eaux use soléne Moulin david rozen-rechels milena stankovic 6 février 2013.
- [105] institute international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement, département de GIE laboratoire de biomasse énergie et biocarburant, journées scientifiques du 2IE, -compus 2IE Ouagadougou, étude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H_3PO_4 , M.gueye,blin, c.brunschwig 4-8 avril 2011.
- [106] Ikhou J., Addadi Z., Etude de la capacité d'adsorption sur les boues résiduaire de l'insecticide karateka 5 EC, mémoire de Master , Université de Saida , 2014.
- [107] Ould Kada H., Khedaoui C., Adsorption de micropolluants organiques sur la boue urbaine et ses cendres, mémoire de Master, Université de Saida, 2015
- [108] NA 17671, Norme Algérienne NA 17671 2010 : Matières fertilisantes, boues des ouvrages de traitement des eaux épurées urbaines, Dénominations et spécifications (Adoption de la NF U44-041 1985).

Références bibliographiques

- [109] Amirouche Lila, étude du pouvoir de sorption du cuivre, du zinc et des phénols par la bentonite sous l'effet des irradiations micro ondes ,mémoire de magister, université Mouloud Mammeri, Constantine, 2011
- [110] Ounya C. ELOuazzani, A. Bouamrane, Khalifa Mansouri, Christian B. Fokam, J. Mater. Environ. Sci. 3 (4) 2012
- [111] GHOSH, S. N.; Infrared spectra of some selected minerals, rocks and products, Journal of Materials Science. vol. 13, no 9, 1978
- [112] J. A. Luna-López, J. Carrillo-López, FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films Superficies y Vacío 22(1), marzo;2009
- [113] Katharina Böhm, Compost quality determination using infrared spectroscopy and multivariate data analysis, DISSERTATION Dipl.-Ing universität fürbodenkulturwien, 2009
- [114] Hesse, M.; Meier, H. & Zeeh, B. Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Georg Thieme Verlag, 3135761053, Stuttgart; 1995
- [115] DG SANCO. Review report for the active substance lambda-cyhalothrin finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 19 October 2000 in view of the inclusion of lambda-cyhalothrin in Annex I of Directive 91/414/EEC, EUROPEAN COMMISSION DIRECTORATE GENERAL HEALTH & CONSUMER PROTECTION, 2001.
- [116] Belhadi A., Mehenni M., Reguieg L. et Yakhlef H., Revue Agriculture. Numéro spécial 1, 2016.
- [117] W Jianlong, Q Yi, N Horan, E Stentiford. Bioresour Technol, 75(2), 2000.
- [118] A Denizli, N Cihangir, A.Y Rad, M Taner, G Alsancak. Process Biochem, 39(12), 2004
- [119] K. Vasanth Kumar, Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon, Journal of Hazardous Materials B137, 2006
- [120] Marouf .R. et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2006.
- [121] Namasiavayam, C., Senthilkumar, S., Ind. Eng. Chem. Res. 32, 1998.

Références bibliographiques

- [122] K. Ada, A. E. Sema Tan, E.Yalcin, Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO .ne powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies; Journal of Hazardous Materials 165, 2009.
- [123] M. Alkan, Ö. Demirbas, M. Dogan, Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, Micropor. Mesopor. Mater. 101, 2007.
- [124] Limousin G., Godet J. P. , Charlet L., Szenknet S.,Barthese V. et Krimissa M. Sorption isotherms, a review on physical bases, modeling and measurements, Applied Geochemistry, vol22, 2007.
- [125] R. H. Peters, "Textile Chemistry", (M. N. Emelyanova, L.G. Kafton, A. G. Novaradovsky, Eds.), Legprombitizdat, Moscow, Vol.2, 129, 1989.
- [126] : Hassnain Isa M., Lee Siewlang, Faridha A. H.Asaari, Hamidi A. Aziz, N. Adam Ramli, Jaya Paul A. Dhas. Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash, dyes and pigments, V74, N°2, 2007
- [127] : Yue Q. Y., Li Q., SU Y., Gao B. Y., Li J. Two steps kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite Journal of Hazardous Materials 165, 2009

Résumé :

Les boues activées obtenues après cuisson de la boue urbaine de la station d'épuration d'Errebahia aux températures 500°C et 700°C ont été utilisées comme adsorbant pour fixer la lambda cyhalothrine et le colorant MR3X. La boue lavée à l'eau oxygénée a été utilisée comme adsorbant du colorant jaune procion. La caractérisation physicochimique a montré que les boues urbaines et calcinées sont constituées en majorité de silice et de chaux. Les sites actifs présents sur la surface des boues calcinées changent en fonction de la température de calcination. La surface tend à être plus cationique qu'anionique en augmentant la température de calcination. L'adsorption du karateka sur tous les adsorbants préparés est favorisée dans un milieu très acide. Les paramètres thermodynamiques obtenus montrent que le processus d'adsorption est spontané. Les quantités maximales adsorbées à l'équilibre par gramme de boue calcinée à 500°C sont 5,4504mg de lambda cyhalothrine et 5,5538mg de MR3X. Par contre un gramme de boue calcinée à 700°C adsorbe 5,2514mg de lambda cyhalothrine et 5,6872mg de MR3X. La modélisation de la cinétique d'adsorption des polluants sur les adsorbants étudiés suit le modèle du pseudo second ordre en utilisant la régression non linéaire. La durée de contact est estimée à 3heures. Le processus d'adsorption est spontané. Les isothermes obtenues sont de type S. Le lavage de la boue urbaine permet d'obtenir une adsorption de 5,99635 mg de MR3X sur un gramme de boue lavée.

Mots clefs : Boue, calcination, adsorption, pesticide, lambda cyhalothrine, colorant, MR3X

ملخص

إن البقايا الأوحال المعالجة حرارياً في درجة حرارة 500م° و 700 م° استخدمت من أجل كبت المبيد الحشري كراتيكا EC 5 المحتوي على المادة لومبدا سيالوترين و الملون الصناعي MR3X.

أما الوحل المعالج بالماء الأكسجيني فقد استعمل كمثبت للملون الأصفر. التحاليل الفيزيوكيميائية أثبتت أن الأوحال المعالجة حرارياً و الأوحال الحضرية تحتوي على كمية معتبرة من سيليكاً و الكلس. المناطق الفعالة للأوحال المعالجة حرارياً تتأثر مباشرة بدرجة حرارة الحرق. المساحة الخارجية تصبح موجبة أكثر منها سالبة كلما كان الوسط حمضياً

لامتصاص كراتيكا، يجب أن يكون الوسط حامضياً ومن النتائج الدراسة الحرارية نلاحظ أن عملية التوضع تكون عفوية

الأحوال المعالجة حراريا في درجة حرارة 500 تقوم بتثبيت 5,4504 مغ من لومبدا سيالوترين و 5,6872 مغ من MR3X . لكل غرام واحد من الوحل المعالج حراريا أما الأحوال المعالجة في درجة حرارة 700 م ° فإنها تثبت 5,2514 مغ من لومبدا سيالوترين و 5,6872 مغ من MR3X لكل غرام واحد من الوحل المعالج حراريا . استخلصنا أن دراسة سرعة حركة الامتزاز هي من الصف الشبه الثاني لمدة الاتصال تقدر ب 3 ساعات. عملية التوضع من نوع S

غسل الاوحوال. الحضرية يسمح بتثبيت 5,99635 مغ من MR3 X في غرام واحد من الوحل

كلمات مفتاحية: أحوال , المعالجة حراريا, امتزاز, المبيد الحشري, لومبدا سيالوترين, الملون MR3X.