

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى استمبولي

معسكر

Faculté des Sciences et Technologies

Département de Génie des Procédés

Laboratoire de Génie des Procédés et de Chimie des Solutions (LGPCS)

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie des Procédés et Environnement

Intitulée :

Mise au point d'un procédé pilote pour dépolluer par voie chimique,
les eaux usées de leurs composés organiques nitrés solubles

Présentée par : M^{me} BOUABDELLI Khadidja

Le : 23/07/2025

Devant le jury :

Président	BOUCHEKARA Mohamed	Pr.	Université de Mascara
Examineur	MAROUF Réda	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur	BENKOUIDER Mustapha	Pr.	Université de Mascara
Examineur	BOUHADDA Youcef	Pr.	Université de Mascara
Rapporteur	BELLIL Ali	Pr.	Université d'Oran
Co-Rapporteur	OULD MOUMNA Oumria	Pr.	Université de Mascara

Année Universitaire : 2024-2025

AVANT PROPOS

L'ensemble des travaux effectués au cours de cette thèse ont été réalisés dans plusieurs laboratoires et centres de recherche telle que Laboratoire de Génie des Procédés et Chimie des Solutions (LGPCS) à, et Laboratoire d'hydraulique à l'Université de Mascara, et au Center For Advanced Materials Research (CAMR) de l'université de Sharajah. Je tiens donc dans un premier temps à remercier tous le personnel de ces laboratoires qui m'a permit de travailler dans ses unités de recherche.

Je tiens à adresser mes remerciements d'abord à Monsieur BELLIL Ali, professeur à l'université de USTO Oran pour avoir encadré cette thèse en me laissant une grande liberté et beaucoup d'autonomie. Je le remercie également pour sa disponibilité, la pertinence de ses remarques, la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour sa rigueur notamment lors de la rédaction de cette thèse. Merci enfin pour tout ce qu'il m'a apporté sur le plan des relations humaines, tant professionnelles que personnelles. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude. Je remercie également Madame OULD MOUMNA Oumria, professeur l'Université de Mascara, d'avoir accepté la responsabilité de Co-encadrer ce travail de thèse. Je la remercie encore pour son aide et les conseils qu'elle m'a prodigué pendant toutes ces années. J'espère juste que ce n'est pas une fin et que l'on aura encore l'occasion de travailler ensemble.

L'occasion m'a été offerte d'adresser ma plus vive reconnaissance et mes remerciements à Monsieur BOUCHEKARA Mohamed Professeur à l'Université de Mascara, de l'honneur qu'il m'a fait en assurant la présidence de jury. Un grand merci pour son aide et sa disponibilité.

Je voudrais exprimer ma gratitude et mes remerciements à Monsieur MAROUF Réda, Professeurs à l'université Abdelhamid ibn badis Mostaganem, de m'avoir honorée de leur présence en acceptant de rapporter et de juger ce mémoire et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur BENKOUIDER Mustapha, professeur à l'université de Mascara, pour avoir très aimablement accepté de faire partie de ce jury, et pour ses précieuses discussions scientifiques.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur BOUHADDA Youcef, professeur à l'université de Mascara, d'avoir accepté de juger ce manuscrit. Je le remercie également pour l'aide et les précieux conseils qu'il m'a offerts au cours des premières années.

Je tiens à remercier Monsieur ZEHRAF Abdelhafid, Professeur à l'Université de Mascara, qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour son aide et ses conseils durant mes expériences.

Je voudrais exprimer mes remerciements à tous les personnes qui me soutien apporté tout au long du déroulement de la recherche, en particulier SOUFAL Fatima, CHAHMI Gheidene. A, ELHACHEMI Kenza, et à tous le personnel du laboratoire de l'université de mascara, Hayat, Amina, Ouahiba, Sonia.....

Une grande part de mes remerciements va à ma famille : surtout ma mère, mon Mari, mon fils, ma sœur, et mes frères, pour leur soutien précieux et surtout, pour la patience qui m'ont témoignée au cours de mon travail.

RESUME

Cette thèse comporte deux volets, le premier volet consiste une élimination des composés organique nitrés tels que l'Aniline et la Pyridine par le processus d'adsorption notamment sur des matériaux d'origine résiduelle, allie efficacité, économie et durabilité. Ce travail explore ainsi le potentiel d'une boue issue du traitement des lixiviats comme adsorbant, en mettant en œuvre des caractérisations physico-chimiques poussées (BET, DRX, FTIR, pH_{pzc}). Les résultats obtenus montrent que la BET a indiqué que l'adsorbant utilisé appartient aux matériaux mésoporeux avec un volume de pores et une surface spécifique de 3,85 nm et 7.38 (m²/g) respectivement. Et le point de zéro charge (pH_{pzc}) a été déterminé à 4,9, ce qui permet de prédire le comportement de la surface selon le pH du milieu, élément clé dans les mécanismes d'adsorption

Les résultats expérimentaux montrent une capacité d'adsorption élevée pour l'aniline et la pyridine et confirment la pertinence des traitements combinés adsorption/oxydation dans une logique d'économie circulaire et de valorisation des déchets. A noter, que le pH_{pzc} de l'adsorbant a été repéré à 4.9. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle PSO et les isothermes d'adsorption sont de type Freundlich par rapport au Aniline et la Pyridine sont mieux décrites par le modèle de Dubinin-Radushkevich. L'analyse thermodynamique a confirmé que l'adsorption de l'Aniline est spontanée et endothermique, alors que celle de la Pyridine, bien qu'endothermique, n'est pas spontanée aux températures testées.

Le deuxième volet s'intéresse à l'élimination de ces deux polluants par traitement chimique (oxydation Fenton, et KMnO₄), les résultats expérimentaux montrent un taux de 90% d'élimination de l'Aniline par la réaction de Fenton dans un pH égale 2 et à température ambiante. Par rapport au procédé par le KMnO₄, permet d'obtenir un taux environ 60% d'élimination dans un pH optimale de la solution, et une température élevé. Le choix entre ces deux procédés dépend fortement de la nature des polluants, des conditions opératoires et des contraintes économiques et environnementales. Une combinaison des deux peut également être envisagée pour améliorer l'efficacité du traitement.

Mots clés : Pollution chimique de l'eau, composés organiques nitrés, Adsorption, techniques d'oxydation chimique.

ABSTRACT

This thesis has two components. The first involves the removal of organic nitro compounds such as aniline and pyridine through an adsorption process, particularly on residual materials, combining efficiency, economy, and sustainability. This work explores the potential of a sludge from leachate treatment as an adsorbent, using extensive physicochemical characterizations (BET, XRD, FTIR, pH_{pzc}). The results obtained show that BET indicated that the adsorbent used belongs to mesoporous materials with a pore volume and specific surface area of 3.85 nm and 7.38 (m²/g), respectively. The zero charge point (pH_{pzc}) was determined to be 4.9, which allows us to predict the surface behavior according to the pH of the medium, a key element in adsorption mechanisms.

The experimental results demonstrate a high adsorption capacity for aniline and pyridine and confirm the relevance of combined adsorption/oxidation treatments in a circular economy and waste recovery approach. It should be noted that the pH_{pzc} of the adsorbent was determined to be 4.9. Linear regressions showed that the kinetics are controlled by the PSO model, and the adsorption isotherms are of the Freundlich type. Aniline and pyridine are better described by the Dubinin-Radushkevich model. Thermodynamic analysis confirmed that aniline adsorption is spontaneous and endothermic, while pyridine adsorption, although endothermic, is not spontaneous at the temperatures tested. The second part focuses on the elimination of these two pollutants by chemical treatment (Fenton oxidation and KMnO₄). Experimental results show a 90% aniline removal rate by the Fenton reaction at pH 2 and room temperature. Compared to the KMnO₄ process, it achieves an elimination rate of approximately 60% at optimal solution pH and high temperature. The choice between these two processes depends heavily on the nature of the pollutants, operating conditions, and economic and environmental constraints. A combination of the two can also be considered to improve treatment efficiency.

Keywords: Chemical water pollution, organic nitro compounds, adsorption, chemical oxidation techniques.

المخلص

تتكون هذه الرسالة من شقين. يتضمن الشق الأول إزالة مركبات النيترو العضوية، مثل الأنيلين والبيريدين، من خلال عملية امتزاز، خاصةً على المواد المتبقية، تجمع بين الكفاءة والاقتصاد والاستدامة. يستكشف هذا العمل إمكانيات استخدام الحمأة الناتجة عن معالجة الرش كمادة ماصة، باستخدام خصائص فيزيائية وكيميائية شاملة (BET، XRD، FTIR، pHpzc). تُظهر النتائج أن BET أشارت إلى أن المادة الماصة المستخدمة تنتمي إلى مواد متوسطة المسامية بحجم مسام ومساحة سطح نوعية 3.85 نانومتر و7.38 (م²/جم) على التوالي. حُددت نقطة الشحن الصفرية (pHpzc) عند 4.9، مما يسمح لنا بالتنبؤ بسلوك السطح وفقًا لدرجة حموضة الوسط، وهي عنصر أساسي في آليات الامتزاز. تُظهر النتائج التجريبية قدرة امتصاص عالية للأنيلين والبيريدين، وتؤكد أهمية معالجات الامتزاز/الأكسدة المشتركة في الاقتصاد الدائري ونهج استعادة النفايات. تجدر الإشارة إلى أن قيمة pHpzc للمادة المازة حُددت عند 4.9. أظهرت الانحدارات الخطية أن الحركية تُتحكم بها من خلال نموذج PSO، وأن مُتساويات الحرارة للامتزاز من نوع Freundlich. يُوصف الأنيلين والبيريدين بشكل أفضل من خلال نموذج Dubinin-Radushkevich. أكد التحليل الديناميكي الحراري أن امتزاز الأنيلين تلقائي ومامص للحرارة، بينما امتزاز البيريدين، على الرغم من كونه ماصًا للحرارة، ليس تلقائيًا عند درجات الحرارة المُختبرة. يركز الجزء الثاني على التخلص من هذين الملوثين عن طريق المعالجة الكيميائية (أكسدة فينتون وKMnO₄). تُظهر النتائج التجريبية معدل إزالة للأنيلين بنسبة 90% عن طريق تفاعل فينتون عند درجة حموضة 2 ودرجة حرارة الغرفة. بالمقارنة مع عملية KMnO₄، تحقق هذه العملية معدل إزالة يقارب 60% عند درجة حموضة المحلول المثلى ودرجة الحرارة العالية. يعتمد الاختيار بين هاتين العمليتين بشكل كبير على طبيعة الملوثات، وظروف التشغيل، والقيود الاقتصادية والبيئية. ويمكن أيضًا النظر في الجمع بينهما لتحسين كفاءة المعالجة.

الكلمات المفتاحية: تلوث المياه الكيميائي، مركبات النيترو العضوية، الامتزاز، تقنيات الأكسدة الكيميائية.

Liste des abréviations

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

OMS : Organisation mondiale de la santé.

UNICEF : United Nations International Children's Emergency Fund

DCO : Demande chimique en oxygène

DBO : Demande biologique en oxygène

POCIS : Polar Organic Chemical Integrative Sampler

SPMD : Semipermeable Membrane Device

PFAS : Substances per- et polyfluoroalkylées

ICP-OES : Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif

ICP-MS : Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

PON : Polluants organiques nitrés

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

(D-R) : Dubinin – Radushkevich

DRX : Diffraction des rayons X.

IR : Spectrométrie infrarouge.

pHpzc : pH de point de zéro charge

ΔH : Variation d'enthalpie (KJ/mol).

ΔG : Variation l'énergie libre (J/mol.K).

ΔS : Variation d'entropie (J/mol K).

Table des matières

I. Introduction générale	01
II. Références	05
<i>Chapitre I : Etude Bibliographique</i>	
Partie I : Pollution des eaux	09
I.1.1. Introduction	09
I.1.2. Substances chimiques polluantes	09
I.1.3. Types de pollution : particularité de la pollution hydrique	11
I.1.4. Méthodes de détection et de surveillance de la pollution hydrique	13
Partie II : Les polluants organiques nitrés	15
I.2.1. Généralités	15
I.2.2. Types de polluants organiques nitrés	15
I.2.2.1. Les nitroaromatiques	15
I.2.2.2. Les Nitroalcanes	17
I.2.2.3. Les pesticides organiques nitrés	17
I.2.3. Toxicité des polluants organiques nitrés	17
I.2.4. Aniline	18
I.2.4.1. Définition de l'Aniline	18
I.2.4.2. Toxicité de l'Aniline	20
I.2.5. Pyridine	20
I.2.5.1. Définition de la Pyridine	20
I.2.5.2. Toxicité de la Pyridine	21
I.2.6. Techniques d'élimination des composés organique nitrés	22
I.2.6.1. Traitement physique	22
I.2.6.2. Traitement chimique	23
I.2.6.3. Traitement biologique	24
Partie III : Adsorption	25
I.3.1. Généralités	25
I.3.2. Principe	25
I.3.3. Les type de l'adsorption	26
I.3.3.1. Adsorption physique (Physisorption)	26
I.3.3.2. Adsorption chimique (Chimisorption)	27

Table des matières

I.3.4. Classification des isothermes d'Adsorption	28
I.3.5. Modélisation des isothermes d'Adsorption	30
I.3.5.1. Modèle d'isotherme de Langmuir	30
I.3.5.2. Modèle d'isotherme de Freundlich	31
I.3.5.3. Modèle d'isotherme de Dubinin – Radushkevich (D-R)	32
I.3.5.4. Modèle d'isotherme de Brunauer- Emmet-Teller (BET)	33
I.3.6. Modélisation de la cinétique d'Adsorption	34
I.3.7. Etude thermodynamique	36
I.3.8. Adsorbant	37
I.3.8.1. Généralités	37
I.3.8.2. La Boue	37
I.3.8.3. Valorisation des boues dans les matériaux de construction	38
I.3.8.4. Transformation des boues en adsorbants	38
Partie IV : Oxydation chimique	39
I.4.1. Introduction	39
I.4.2. Oxydation chimique	39
I.4.3. Procédés d'oxydation avancée	40
I.4.4. Principe d'oxydation chimique	43
I.4.5. Traitement Fenton et variantes	44
I.4.5.1. Procédé Fenton	45
I.4.2. Les paramètres influençant les performances d'un procédé Fenton	47
I.4.6. Oxydation par permanganate de potassium	49
I.4.6.1. Propriétés oxydantes du KMnO_4	49
I.4.6.2. Types des réactions et sous-produits	50
I.4.6.3. Domaines d'application environnementale	50
I.4.6.4. Comparaison avec d'autres oxydants	51
Références	52
<i>Chapitre II : Matériels et Méthodes</i>	
II.1. Introduction	67
II.2. L'adsorbant utilisé	68
II.2.1. Utilisation des boues de sulfate d'aluminium comme matrice adsorbante	68
II.2.2. Préparation de matrice adsorbante	69
II.3. Réactifs et produits utilisés	71

Table des matières

II.4. Appareillage et techniques de caractérisation	72
II.4.1. Analyse et mesure de surface spécifique (BET)	73
II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)	74
II.4.3. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IR)	75
II.4.4. Point de zéro charge pHpzc	77
II.4.5. Spectrophotomètre UV-Visible	78
II.5. Matériel utilisés	80
II.6. Préparation des solutions	81
II.7. Etude d'adsorption	82
II.7.1. Description d'étude d'adsorptions	82
II.7.2. Calculs des quantités adsorbées	83
II.8. Etude d'oxydation chimique	84
II.8.1. Description d'étude d'oxydation Fenton	84
II.8.2. Description d'étude d'oxydation de permanganate de potassium	85
Références	86

Chapitre III : Caractérisation de Matériau

III.1. Introduction	88
III.2. Caractérisation de l'adsorbant	89
III.2.1. Analyse et mesure de la surface spécifique (BET)	89
III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	91
III.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	92
III.2.4. pH du point de zéro charge (pH _{pzc})	93
III.3. Conclusion	96
Références	97

Chapitre IV : Traitement par voie physique (Adsorption)

IV.1. Introduction	100
--------------------	-----

Aniline

IV.2. Etude de l'adsorption de l'Aniline	101
IV.2.1. Détermination du λ_{\max}	101
IV.2.2. Détermination de la courbe d'étalonnage	102
IV.2.3. Protocole expérimental des paramètres affectant l'adsorption	102
IV.2.3.1. Effet du pH	103
IV.2.3.2. Effet de masse de l'adsorbant	104

Table des matières

IV.2.3.3. Effet du temps de contact	104
IV.2.3.4. Effet de la concentration initiale	105
IV.2.4. Cinétique de l'adsorption	106
IV.2.4 .1. Cinétique du pseudo-premier ordre	106
IV.2.4.2. Cinétique du pseudo-deuxième ordre	107
IV.2.4.3. Modèle d'Elovich	109
IV.2.4. 4. Interprétation des résultats	110
IV.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	111
IV.2.5.1. Isotherme de Langmuir	111
IV.2.5.2. Isotherme de Freundlich	112
IV.2.5.3. Interprétation des résultats	114
IV.2.6. Etude thermodynamique	116
IV.2.7. Caractérisation de la boue par analyse FTIR après l'adsorption	117

Pyridine

IV.3. Etude de l'adsorption de la Pyridine	118
IV.3.1. Détermination du λ_{\max}	118
IV.3.2. Détermination de la courbe d'étalonnage	118
IV.3.3. Protocole expérimental des paramètres affectant l'adsorption	119
IV.3.3.1. Effet du pH	119
IV.3.3.2. Effet du temps de contact	121
IV.3.3.3. Effet de la concentration initiale	122
IV.3.4. Cinétique de l'adsorption	122
IV.3.4.1. Cinétique du pseudo-premier ordre	123
IV.3.4.2. Cinétique du pseudo-deuxième ordre	123
IV.3.4.3. Interprétation des résultats	124
IV.3.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	125
IV.3.5.4. Interprétation des résultats	127
IV.3.6. Etude thermodynamique	128
IV.4. Conclusion	130
Références	131

Chapitre V : Traitement par voie chimique (Oxydation chimique)

V.1. Introduction	136
V.2. Etude de l'oxydation Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) sur l'Aniline	136

Table des matières

V. 2.1. Détermination de la courbe d'étalonnage	137
V.2.2. Les paramètres affectant l'Oxydation Fenton de L'Aniline	139
V.2.2.1. Effet de temps de contact	140
V.2.2.2. Effet de la concentration initiale de l'Aniline	142
V.2.2.3. Effet de la concentration de Fe ²⁺	143
V.2.2.4. Effet de la concentration de H ₂ O ₂	144
V.2.2.5. Effet du pH	145
V.2.2.6. Effet de la température	147
V.2.3. Interprétation des résultats	148
V.3. Etude de l'oxydation par permanganate de potassium KMnO ₄	150
V.3.1. Protocole expérimental des paramètres	150
<i>Aniline</i>	
V.3.1.1. Effet de temps de contact	151
V.3.1.2. Effet de la concentration de KMnO ₄	152
V.3.1.3. Effet de la température	154
<i>Pyridine</i>	
V.3.1.4. Effet de temps de contact	156
V.3.1.5. Effet de la concentration de KMnO ₄	157
V.3.1.6. Effet de la température	158
V.3.2. Interprétation des résultats	159
V.4. Conclusion	161
Références	163
Conclusion générale	166

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Récapitulatif des principaux types de pollution chimique des eaux

Tableau I.2 : Quelques amines aromatiques

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques de l'Aniline

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques de Pyridine

Tableau I.5 : La différence entre l'Adsorption Physique et Chimique

Tableau I.6 : Valeurs de R_L de type d'isotherme

Tableau I.7 : Valeurs de K et type d'isotherme

Tableau I.8 : Principaux avantages et inconvénients des POA

Tableau I.9 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques

Tableau I.10 : Listes des réactions pouvant intervenir dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes

Tableau II.1 : Les polluants utilisés

Tableau III.1 : Propriétés texturales de la Boue

Tableau III.2 : Valeurs de pH pour le point de charge zéro (pH pzc) de quelques phases solides (d'après Behra et al., 1999 dans Louche, 2009)

Tableau IV.1 : Paramètres cinétiques d'adsorption du pseudo-premier ordre de l'Aniline

Tableau IV.2 : Paramètres cinétiques d'adsorption du pseudo-deuxième ordre de l'Aniline

Tableau IV.3 : Paramètres cinétiques d'adsorption par le modèle d'Elovich de l'Aniline

Tableau IV.4 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir d'adsorption de l'Aniline par la boue

Tableau IV.5 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich d'adsorption de l'Aniline par la Boue

Tableau IV.6 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption de l'aniline par rapport aux autres adsorbants.

Tableau IV.7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'Aniline par la boue

Tableau IV.8 : Paramètres cinétiques d'adsorption du pseudo-premier ordre de la Pyridine

Tableau IV.9 : Paramètres cinétiques d'adsorption du pseudo-deuxième ordre de la Pyridine

Liste des Tableaux

Tableau IV.10 : Paramètres de l'isotherme de (D – R) de l'adsorption de la Pyridine

Tableau IV.11 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la Pyridine

Tableau V.1 : Les avantages et les inconvénients de procédé de Fenton

Tableau V.2 : Les avantages et inconvénients du procédé KMnO_4

Liste des figures

Figure I.1 : Réaction du benzène

Figure I.2 : Structure chimique de l'Aniline

Figure I.3 : Exemples de molécules dérivées de l'aniline

Figure I.4 : Structure chimique de la Pyridine

Figure I.5 : Phénomène de l'Adsorption sous le microscope

Figure I.6 : Les mécanismes d'adsorption possibles

Figure I.7 : Classification des isothermes selon (Giles et al. 1960)

Figure I.8 : Adsorption selon les modèles Langmuir et Freundlich

Figure II.1 : Traitement de lexiviat et l'extraction des boues par coagulation

Figure II.2 : Transformation des boues

Figure II.3 : La séparation par la filtration sous vide

Figure II.4 : Le séchage des boues dans un dessiccateur

Figure II.5 : BET Quantachrome Touchwin TM

Figure II.6 : Diffractomètre D8 Advance de marque Bruker

Figure II.7 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier de marque (JASCO FTIR-6300)

Figure II.8 : Détermination du pH_{pzc}

Figure II.9 : Schéma du spectrophotomètre UV-visible

Figure II.10 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque Hitachi U-3000

Figure II.11 : Appareillage utilisé au laboratoire pour nos études de l'Adsorption et l'Oxydation

Figure II.12 : Expérience d'Adsorption (Polluant/adsorbant)

Figure II.13 : Solutions après le traitement Fenton

Figure II.14 : Solution de traitement avant et après l'oxydation

Figure III.1 : Isotherme d'adsorption-désorption de boue

Figure III.2 : Spectroscopie infrarouge de boue

Figure III.3 : Analyse par DRX de boue

Figure III.4 : pH du point de zéro charge de boue

Figure IV.1 : Spectre d'absorption de l'Aniline

Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de l'Aniline

Figure IV.3 : Effet du pH sur l'adsorption de l'Aniline

Figure IV.4 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de l'Aniline

Figure IV.5 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'Aniline

Figure IV.6 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de l'Aniline

Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption de l'Aniline par le modèle du pseudo-premier ordre

Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption de l'Aniline par le modèle du pseudo-deuxième ordre

Figure IV.9 : Cinétique d'adsorption de l'Aniline par le modèle d'Elovich

Figure IV.10 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'Aniline par la boue

Figure IV.11 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'Aniline par la boue

Figure IV.12 : Courbe des données thermodynamiques de l'adsorption de l'Aniline par la boue

Figure IV.13 : Spectre FTIR des boues après adsorption de polluant Aniline

Figure IV.14 : Spectre d'absorption de la Pyridine

Figure IV.15 : Courbe d'étalonnage de la Pyridine

Figure IV.16 : Effet du pH sur l'adsorption de la Pyridine

Figure IV.17 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de la Pyridine

Figure IV.18 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de la Pyridine

Liste des figures

Figure IV.19 : Cinétique d'adsorption de la Pyridine par le modèle du pseudo-premier ordre

Figure IV.20 : Cinétique d'adsorption de la Pyridine par le modèle du pseudo-deuxième ordre

Figure IV.21 : Isotherme de Dubinin – Radushkevich pour l'adsorption de la Pyridine

Figure IV.22 : Courbe des données thermodynamiques de l'adsorption de la Pyridine

Figure V.1 : Courbe d'étalonnage de l'Aniline

Figure V.2 : Taux de dégradation de l'Aniline en fonction du temps

Figure V.3 : Effet de la concentration de l'Aniline par traitement Fenton

Figure V.4 : Effet de la concentration de Fe^{2+} de l'Aniline par traitement Fenton

Figure V.5 : Effet de la concentration de H_2O_2 de l'Aniline par traitement Fenton

Figure V.6 : Effet du pH de l'Aniline par traitement Fenton

Figure V.7 : Effet de la température de l'Aniline par traitement Fenton

Figure V.8 : Effet de temps de l'Aniline par traitement de $KMnO_4$

Figure V.9 : Effet de la concentration de $KMnO_4$ sur l'Aniline

Figure V.10 : Effet de la Température de l'Aniline par traitement de $KMnO_4$

Figure V.11 : Effet de temps de Pyridine par traitement de $KMnO_4$

Figure V.12 : Effet de la concentration de $KMnO_4$ de Pyridine

Figure V.13 : Effet de la Température de Pyridine par traitement de $KMnO_4$

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau constitue un élément vital, tant pour le maintien de la vie que pour le bon fonctionnement des écosystèmes naturels et le développement des activités humaines. Ressource précieuse mais limitée, elle fait aujourd'hui face à une dégradation progressive, conséquence directe des rejets polluants d'origine industrielle, agricole et domestique [1]. La pollution des eaux douces, qu'elle soit diffuse ou ponctuelle, s'impose désormais comme l'un des enjeux environnementaux et sanitaires les plus pressants du XXI^e siècle [2].

Dans un premier temps, nous désignons la pollution chimique des eaux comme la présence, persistante ou transitoire, de substances chimiques dans les milieux aquatiques comme les rivières, les lacs, les nappes phréatiques ou les zones littorales. Elle résulte d'activités anthropiques (industrielles, agricoles, domestiques, hospitalières) et parfois de sources naturelles (érosion, volcanisme), altérant la qualité de l'eau, perturbant les écosystèmes et représentant un risque pour la santé humaine [3,4].

Contrairement à la pollution physique (sédiments, radioactivité) ou biologique (agents pathogènes), la pollution chimique est souvent diffuse, chronique et peu visible, avec des effets retardés [5]. Elle peut affecter les fonctions physiologiques des organismes aquatiques, réduire leur fertilité ou induire des mutations génétiques, même en l'absence de mortalité immédiate [6]. Ce danger est amplifié par la bioaccumulation et la bio magnification : les concentrations de certains polluants augmentent à chaque niveau de la chaîne alimentaire [7,8]

Dans un second temps, Nous exposons les polluants chimiques les plus préoccupants comme les métaux lourds (plomb, mercure, cadmium, chrome VI), issus notamment des industries minières, galvanoplastiques ou de la combustion des déchets. Ces éléments se caractérisent par leur toxicité chronique, leur bioaccumulation dans les organismes vivants et leur persistance dans l'environnement [9]. Les pesticides et herbicides, abondamment utilisés en agriculture, rejoignent les milieux aquatiques par ruissellement ou infiltration, et sont suspectés de neurotoxicité ou de cancérogénicité même à très faibles doses [10].

Par ailleurs, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes), émis lors des déversements pétroliers ou de rejets urbains, sont peu biodégradables et fortement écotoxiques [11,12]. Les composés pharmaceutiques et cosmétiques

(antibiotiques, hormones), bien que présents à l'état de traces (ng/L à µg/L), agissent comme micropolluants du fait de leur activité biologique [13].

Certains, tels que les perturbateurs endocriniens (bisphénol A, phtalates), sont capables d'altérer le système hormonal à des doses infinitésimales. Les composés per- et polyfluoroalkylés (PFAS), surnommés « polluants éternels », sont aujourd'hui détectés dans les eaux de surface, les eaux souterraines et même l'eau potable dans certains pays [14].

L'impact sanitaire des micropolluants présents dans les eaux usées est désormais bien renseigné. De nombreuses études ont mis en évidence des liens entre l'exposition chronique à certains contaminants, tels que les métaux lourds, les pesticides ou les résidus pharmaceutiques et l'apparition de troubles neurologiques, endocriniens, reproductifs ou de pathologies cancéreuses chez l'humain [15,16]. Ces composés, même à très faibles concentrations, peuvent également provoquer des effets aigus tels que des irritations cutanées ou des troubles du système immunitaire. Pourtant, les infrastructures classiques de traitement des eaux, y compris dans les pays industrialisés, peinent à éliminer totalement ces substances, ce qui entraîne la persistance de résidus dans l'eau potable [17,18]. Face à ces risques, la mise en œuvre de technologies de traitement plus performantes s'impose comme une nécessité.

Les composés organiques nitrés tels que l'aniline et la pyridine présente dans les eaux usées attirent une attention croissante en raison de leur toxicité, de leur persistance dans les milieux aquatiques et de leur faible biodégradabilité [19]. L'aniline est largement utilisée dans la fabrication de colorants, de caoutchouc, de produits pharmaceutiques et de pesticides [20,21], tandis que la pyridine intervient dans la production de solvants, de vitamines et d'herbicides.

Les procédés conventionnels comme la décantation, la filtration ou l'oxydation biologique montrent leurs limites face à la diversité structurale et à la stabilité chimique de ces molécules. À l'inverse, des solutions innovantes telles que l'adsorption, l'oxydation chimique (notamment le procédé Fenton ou l'utilisation du permanganate de potassium).

L'adsorption est largement reconnue comme l'une des techniques les plus efficaces pour le traitement des eaux contaminées par des composés organiques et inorganiques. Elle se distingue notamment par sa facilité de mise en œuvre, ses faibles exigences énergétiques, son coût relativement bas et surtout sa capacité à éliminer des polluants à très faibles concentrations [22].

Plusieurs travaux ont démontré son efficacité dans l'élimination de composés organiques nitrés tels que l'aniline et la pyridine [23,24].

En particulier, l'utilisation de matériaux adsorbants d'origine résiduelle ou renouvelable connaît un essor significatif. Nous nous sommes intéressés dans le présent travail aux boues générées lors du traitement des lixiviats de décharges par coagulation-floculation, comme une ressource valorisable. Cette boue présente une surface spécifique accrue et des groupes fonctionnels actifs favorables à l'adsorption de composés aromatiques. Des études ont rapporté des capacités d'adsorption atteignant plus de 90 % pour l'aniline en solution aqueuse, lorsque la boue est préalablement traitée par carbonisation ou imprégnation chimique [25 – 27]. Cette stratégie s'inscrit dans une approche d'économie circulaire, conciliant dépollution des effluents et valorisation de déchets industriels.

Cette investigation scientifique vise donc à étudier l'efficacité de la boue comme matériau adsorbant dans le traitement de deux composés organiques nitrés : l'aniline et la pyridine. En combinant la caractérisation physico-chimique du matériau utilisé et l'optimisation des paramètres opératoires. Le présent manuscrit ambitionne de proposer une solution durable et performante à une problématique environnementale critique.

L'oxydation chimique, telle que le procédé Fenton et le permanganate de potassium, suscitent un intérêt croissant en raison de leur efficacité démontrée dans la dégradation de nombreux composés organiques. Le procédé Fenton repose sur la génération de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) via la réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les ions ferreux (Fe^{2+}), permettant une oxydation rapide de nombreux polluants organiques [28]. D'autre part, le permanganate de potassium (KMnO_4), oxydant puissant utilisé dans l'oxydation chimique in situ (ISCO), est efficace pour traiter des contaminants comme les hydrocarbures et les solvants chlorés [29], bien qu'il puisse entraîner la précipitation de solides (MnO_4) susceptibles de colmater les milieux poreux [30].

Ce travail de recherche s'articule autour de cinq parties principales, structurées de manière progressive et complémentaire afin d'appréhender de manière globale et approfondie la problématique du traitement des composés organiques nitrés présents dans les effluents aqueux :

La première partie constitue une revue bibliographique détaillée, visant à poser les bases théoriques de la pollution hydrique. Elle met en lumière les différentes formes de pollution, tout en insistant sur les composés organiques nitrés, notamment l'aniline et la pyridine. Ces deux substances

ont été sélectionnées en raison de leur forte toxicité, de leur persistance dans l'environnement et de leur présence récurrente dans divers effluents industriels.

La deuxième partie introduit les concepts fondamentaux des procédés envisagés pour l'élimination de ces polluants, à savoir l'adsorption et l'oxydation chimique (par Fenton et par permanganate de potassium). L'adsorption a été retenue comme traitement physique de base en raison de sa simplicité, de son coût modéré et de sa grande efficacité pour certains polluants. L'oxydation avancée, quant à elle, permet une dégradation plus poussée des structures moléculaires organiques récalcitrantes.

La troisième partie est dédiée aux aspects expérimentaux : elle décrit les matériaux utilisés, les protocoles de préparation des solutions, les conditions opératoires des expériences, ainsi que les méthodes de caractérisation physico-chimique du matériau adsorbant, à savoir une boue résiduelle issue du traitement des lixiviats. Ce choix est une démarche d'économie circulaire et de valorisation des déchets, en cherchant à transformer un résidu problématique en ressource fonctionnelle. La caractérisation approfondie du matériau a permis d'identifier ses propriétés texturales, structurales et fonctionnelles (BET, DRX, FTIR, pH_{pzc}).

La quatrième partie présente les résultats obtenus lors des expérimentations d'adsorption de l'aniline et de la pyridine. Les études cinétiques, isothermiques et thermodynamiques ont permis d'identifier les mécanismes dominants, d'évaluer la capacité d'adsorption de la boue et de déterminer les conditions opératoires optimales (pH, temps de contact, température, concentration initiale, masse d'adsorbant). Les résultats ont été modélisés à l'aide des équations classiques (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre, Langmuir, Freundlich, Elovich), offrant ainsi une lecture scientifique rigoureuse des phénomènes observés. Cette partie a également permis de valider le potentiel réel de la boue comme matériau adsorbant alternatif, tout en mettant en évidence ses limites.

Enfin, la cinquième partie complète l'étude en explorant les traitements chimiques par voie oxydative et les phénomènes d'absorption. Le procédé Fenton et l'oxydation au permanganate de potassium ont été évalués en fonction de plusieurs paramètres (concentration, volumes de réactifs, pH, température), avec pour objectif l'optimisation de la dégradation des composés organiques nitrés.

Le manuscrit se termine par une synthèse des résultats de ce travail et les perspectives qui en découlent.

Références

- [1] N. A. Shamshad, I. Rehman, R. A. Khan, «Industrial effluents and their impact on freshwater ecosystems: A review.,» *Environmental Technology & Innovation*, vol. 103061, n° %1<https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.103061>, p. 30, 2023.
- [2] S. Kazama, F. Shrestha, «Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji River basin, Japan.,» *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 4 , n° %1225,<https://doi.org/10.1007/s10661-020-8166-4>, p. 192, 2020.
- [3] UNESCO, UN-Water, «World Water Development Report 2020: Water and Climate Change,» UNESCO, 2020.
- [4] R. P. Egli, T. Hofstetter, T. B. Von Gunten, U. Wehrli, Schwarzenbach, «Global Water Pollution and Human Health,» *Annual Review of Environment and Resources*, vol. 35, n° %1109–136, 2010.
- [5] S. D. Ternes, T. A. Richardson, «Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues,» *Analytical Chemistry*, vol. 1, n° %1398–428, p. 90, 2018.
- [6] J. Wright, J. Verma, R. S. O'Brien, «Environmental Toxicology: Effects of Chemicals on Ecosystems,» *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 3, n° %1515–520, p. 21, 2002.
- [7] European Environment Agency. (EEA), «Chemicals in European Waters,» EEA, vol. 18, 2018.
- [8] C. H. Sibly, R. M. Hopkin, S. P. Peakall, D. B. Walker, «Principles of Ecotoxicology,» CRC Press, Vols. %1 sur %24th ed., CRC Press., 2012.
- [9] P. B. Yedjou, C. G. Patlolla, A. K. Sutton, D. J. Tchounwou, Heavy metal toxicity and the environment. , vol. 133–164, n° %1 https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6, p. 101, 2012.
- [10] S. Abdollahi, M. Mostafalou, «Pesticides and human chronic diseases: Evidences, mechanisms, and perspectives,» *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol. 157–177, n° %1<https://doi.org/10.1016/j.taap.2013.01.025>, p. 268(2), 2013.
- [11] ATSDR, «Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs),» U.S.

Department of Health and Human Services., 1995.

- [12] Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (ATSDR), «Toxicological Profile for Benzene,» U.S. Public Health Service, 2007.
- [13] T.al, Aus der Beek, «Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives,» *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 823–835, n° %1<https://doi.org/10.1002/etc.3339>, p. 35(4), 2016.
- [14] I. T, Cousins, «The high persistence of PFAS is sufficient for their regulation as a chemical class,» *Environmental Science : Processes & Impacts*, vol. 2307–2312, n° %1<https://doi.org/10.1039/D0EM00355G>, p. 22(12), 2020.
- [15] P. Landrigan, P. J. Grandjean, «Neurobehavioural effects of developmental toxicity,» *The Lancet Neurology*, vol. 330–338, n° %1[https://doi.org/10.1016/S1474-4422\(13\)70278-3](https://doi.org/10.1016/S1474-4422(13)70278-3), p. 13(3), 2014.
- [16] E. Bourguignon, J. P. Giudice, L. C. Hauser, R. Prins, G. S. Soto, A. M. &. Gore, A. C. D.Kandarakis, «Endocrine-disrupting chemicals: an Endocrine Society scientific statement.,» *Endocrine Reviews*, vol. 293–342, n° %1<https://doi.org/10.1210/er.2009-0002>, p. 30(4), 2009.
- [17] R. P. Escher, B. I. Fenner, K. Hofstetter, T. B. Johnson, C. A. von Gunten, U. &. Wehri. B. Schwarzenbach, «The challenge of micropollutants in aquatic systems,» *Science*, vol. 1072–1077, n° %1<https://doi.org/10.1126/science.1127291>, p. 313(5790), 2006.
- [18] A. Gin, K. Y. H. Lin, A. Y. C, Reinhard. M, Pal, «Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects,» *Science of the Total Environment*, vol. 6062–6069, n° %1<https://doi.org/>, p. 408(24), 2010.
- [19] S. D, Terns. T. A, Richardson, «Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues.,» *Analytical Chemistry*, vol. 1, n° %1398–428, p. 90, 2018.
- [20] D. J. Lapworth, «Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence.,» *Environmental Pollution*, n° %1287–303, p. 163, 2012.
- [21] A. Devi, S. S. Chakrabarti, T. Bafana, «Azo dyes: past, present and the future,» *Environmental Reviews*, n° %1350–370, p. 19, 2011.

- [22] Y. El Alem, N. Kacimi, M. Dehmani, «Adsorption of inorganic and organic pollutants by natural and synthetic zeolites: A critical review.,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 5, n° %1104644. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.104644>, p. 16, 2023.
- [23] Y. Lee, S. Y. Park, S. Lee, J. Kim, « Adsorption and photocatalysis for the removal of hazardous organic pollutants in water: A review,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 132229, n° %1<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132229>, p. 429, 2022.
- [24] Y. Zhang, Q. Zhang, Y. Li, J. Xu, «Adsorption of pyridine from aqueous solution using activated carbon: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies.,» *Processes*, vol. 11, n° %13118.<https://doi.org/10.3390/pr11113118>, p. 11, 2023.
- [25] M. M. Liu, G. Chen, J. Wang, Y. Mian, «Sewage sludge-derived biochar for wastewater treatment: Pore tailoring mechanisms, limitations, and carbon sequestration potential.,» *Environmental Systems Research*, vol. 8, n° %1 <https://doi.org/10.1007/s42773-02>, p. 12, 2023.
- [26] M. Khan, M. M. Rehman, F. Muzammal, «Green adsorbents for water purification: An eco-friendly approach.,» In *Advanced Materials for Sustainable Water Remediation (Chapter 7)*, vol. IntechOpen., n° %1 <https://doi.org/10.5772/intechopen.105366>, 2023.
- [27] S. Radjenovic, J. Norra, «Removal of persistent organic pollutants using a hybrid electrochemical-granular activated carbon (GAC) system,» *Environmental Science & Technology Letters*, vol. 823–829, n° %1<https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00515>, p. 8(10), 2021.
- [28] Oliveros. E, MacKay. A, Pignatello JJ, «Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry,» *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 1, n° %11–84, p. 36, 2006.
- [29] Crimi. M, Simpkin. T, Siegrist RL, «In situ chemical oxidation for groundwater remediation,» Springer, 2011.
- [30] Huling. S, Kan. A, Petri BG, «Impacts of MnO₄ precipitation on permanganate transport and reactivity,» *Environ Sci Technol*, vol. 17, n° %16821–6827, p. 44, 2010.

CHAPITRE

I

PARTIE I

Pollution des eaux

I.1.1. Introduction

L'eau est au cœur des grands enjeux contemporains, tant pour sa rareté croissante que pour les pressions multiples qu'elle subit. Ressource vitale au maintien de la vie et moteur essentiel du développement socio-économique, elle est aujourd'hui gravement menacée par l'intensification des activités humaines. L'industrialisation, l'urbanisation et l'essor démographique ont considérablement accru les rejets de polluants dans les milieux aquatiques, compromettant non seulement la qualité des ressources en eau, mais aussi la santé des écosystèmes et des populations humaines. Selon le Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau publié en 2023, seulement 58 % des eaux usées domestiques dans 140 pays ont été traitées de manière sûre (au moins un traitement secondaire), ce qui signifie que 42 % sont toujours rejetées sans traitement ou avec un traitement insuffisant [1]. Ce phénomène contribue à la dégradation des écosystèmes aquatiques, à la pollution des eaux de surface ainsi qu'à la contamination des nappes phréatiques.

I.1.2. Substances chimiques polluantes

La contamination de l'eau par des polluants chimiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les métaux lourds et les composés nitrés représente une menace majeure. Les HAP, issus notamment de la combustion incomplète des carburants et du ruissellement urbain, présentent une forte affinité avec les sédiments, s'y accumulent et, lorsque de faible poids moléculaire (2-4 cycles), peuvent contaminer directement l'eau libre [2,3]. Dans les ports, des concentrations en HAP dans l'eau atteignent entre $3,7 \cdot 10^{-6}$ et $7,6 \cdot 10^{-3}$ mg/L, avec des risques écologiques modérés à élevés pour 34 à 75 % des sites [4].

Les métaux lourds (plomb, cadmium, mercure, chrome, nickel, etc.) proviennent des effluents industriels, des activités minières et du ruissellement urbain [5]. Persistants et hautement toxiques, ils sont bioaccumulés même à faible concentration [6]. En Inde, des points d'eau souterraine ont détecté des concentrations de cadmium et d'arsenic supérieures aux seuils OMS (5^{-16} mg/L), tandis que dans des zones côtières, ces métaux s'associent aux HAP, augmentant les effets synergiques [7].

Enfin, des composés organiques azotés tels que l'aniline et la pyridine, couramment présents dans les eaux usées industrielles, posent des risques majeurs pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques. L'aniline, largement utilisée dans la fabrication de colorants, plastiques et produits pharmaceutiques, provoque la formation de méthémoglobine, ainsi que des effets hémato toxiques, hépatiques et rénaux, même à faibles concentrations [8,9]. Elle est classée comme substance potentiellement cancérigène (groupe 3 du CIRC [9]). La pyridine, utilisée comme solvant et intermédiaire chimique, se distingue par sa solubilité élevée dans l'eau, sa volatilité modérée et sa biodégradabilité limitée, favorisant sa persistance dans les eaux naturelles et les sédiments [10]. À des concentrations supérieures à 10^{-5} mg/L, elle provoque des effets oxydatifs, une inhibition enzymatique et des perturbations métaboliques chez les organismes aquatiques. Ces deux composés altèrent la qualité des milieux aquatiques, compromettent la biodiversité, et présentent un risque écotoxicologique et sanitaire accru en cas de rejet non maîtrisé [8 – 11].

Pour ce qui est des nitrates et nitrites, d'origine principalement agricole (engrais azotés, déjections animales), ils constituent les contaminants chimiques les plus répandus dans les eaux souterraines. Dans certaines régions, leurs concentrations dépassent largement la limite de 50 mg/L fixée par l'OMS : elles atteignent jusqu'à 844 mg/L en Inde (plaine du Punjab) et 220 mg/L en Algérie, notamment dans la région de Batna–Gadaïne–Aïn Yaghout [12,13]. Ces niveaux élevés sont associés à de graves effets sur la santé humaine : chez les nourrissons, ils peuvent provoquer la méthémoglobinémie ou syndrome du « bébé bleu » et, chez l'adulte, une augmentation de l'hypertension, des malformations congénitales ainsi qu'un risque accru de cancer gastrique [14,15]. Par ailleurs, la présence chronique de ces composés dans les milieux aquatiques favorise l'eutrophisation, menant à une prolifération algale excessive, une diminution de l'oxygène dissous, des épisodes d'anoxie, et, in fine, une dégradation significative de la biodiversité aquatique [15].

Tableau I.1 : Récapitulatif des principaux types de pollution chimique des eaux [10 – 15]

Type de polluant	Exemples	Concentrations typiques	Effets typiques
HAP	Naphtalène, Phénanthrène, BaP	0,1–8 000 ng/L ; sédiments > 9 000 ng/g	Cancérogène, bioconcentration, stabilité sédimentaire
Métaux lourds	Plomb (Pb), Cadmium (Cd), Mercure (Hg), Chrome (Cr), Nickel (Ni)	Eau potable > normes OMS	Neurotoxicité, carcinogénicité, bioaccumulation
Nitrates / nitrites	NO_3^- , NO_2^-	>10 mg/L (effet), >50 mg/L (norme OMS)	Méthémoglobinémie, cancer, eutrophisation
Aniline et Pyridine	Solvants, colorants, intermédiaires azotés	$\mu\text{g/L}$ à ppm	Stress oxydatif, hématotoxicité, persistance

I.1.3. Types de pollution : particularité de la pollution hydrique

La pollution de l'eau se définit comme l'introduction dans le milieu aquatique de substances altérant ses propriétés physiques, chimiques ou biologiques, compromettant ainsi ses usages domestiques, industriels et écologiques [16].

On distingue plusieurs types de pollution de l'eau : la pollution organique, la pollution chimique, la pollution microbiologique et la pollution thermique.

La pollution organique provient essentiellement des rejets domestiques et des effluents agroalimentaires riches en matière organique biodégradable, conduisant à une consommation excessive d'oxygène dissous et au développement de phénomènes d'eutrophisation [17].

La pollution chimique est liée à la présence de métaux lourds, de solvants, de pesticides et de composés organiques persistants. Ces polluants, souvent toxiques, sont susceptibles de s'accumuler dans les organismes aquatiques et de provoquer des effets écotoxiques à long terme [18].

Les composés organiques azotés, tels que l'aniline, la pyridine ou les amines aromatiques, représentent une classe de polluants préoccupante, en raison de leur toxicité, leur persistance et leur faible biodégradabilité. Ils sont couramment présents dans les rejets des industries pharmaceutiques, pétrochimiques et de traitement des colorants [19,20]. Leur présence dans les eaux usées nécessite des traitements spécifiques, tels que l'adsorption sur matériaux activés ou les procédés d'oxydation avancée, en raison de leur faible élimination dans les stations d'épuration conventionnelles [21].

La pollution des ressources hydriques a des conséquences graves sur la santé humaine et les écosystèmes aquatiques. Selon le dernier rapport conjoint de l'OMS et de l'UNICEF, plus de 2,2 milliards de personnes dans le monde utilisent encore une source d'eau non gérée en toute sécurité, exposée à une contamination potentielle, notamment par des matières fécales [22]. Parmi elles, environ 2 milliards consomment une eau directement contaminée par des agents pathogènes, augmentant fortement le risque de maladies hydriques telles que le choléra, la typhoïde, les hépatites virales ou la dysenterie [22,23]. Cette situation est responsable de près de 500 000 décès par maladies diarrhéiques chaque année [23]. Parallèlement, la dégradation de la qualité de l'eau compromet son usage dans les secteurs agricole et industriel, accentuant la pression sur les ressources disponibles et aggravant les inégalités d'accès à l'eau potable, notamment dans les zones rurales ou périurbaines des pays à revenu faible et intermédiaire [23].

Face à ces enjeux, la gestion durable de l'eau repose sur une approche intégrée combinant réduction à la source des polluants, traitement des effluents, réglementation stricte des rejets industriels et développement de technologies de dépollution efficaces. Les travaux de recherche actuels se concentrent notamment sur l'utilisation de biomatériaux, de boues valorisées ou de procédés catalytiques innovants pour améliorer l'efficacité des traitements [23,24].

I.1.4. Méthodes de détection et de surveillance de la pollution hydrique

La surveillance de la pollution hydrique repose sur un ensemble de techniques permettant d'identifier, de quantifier et de suivre les polluants dans les milieux aquatiques. Elle mobilise à la fois des paramètres physico-chimiques, des bio indicateurs, des techniques analytiques de haute précision, ainsi que des systèmes automatisés de collecte et de traitement des données environnementales.

1. Indicateurs physico-chimiques et biologiques

Les paramètres physico-chimiques sont fondamentaux pour évaluer l'état des ressources en eau. Les plus couramment mesurés incluent le pH, la température, la turbidité, la conductivité électrique, l'oxygène dissous, la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO). Ces mesures permettent un diagnostic rapide et sont utilisées dans les programmes de surveillance de base [25].

Les indicateurs biologiques, quant à eux, sont essentiels pour évaluer les effets cumulatifs de la pollution sur les écosystèmes aquatiques. Les macros invertébrés benthiques sont utilisés comme bio indicateurs à travers des indices comme l'IBGN, tandis que le phytoplancton, les diatomées et les poissons permettent d'apprécier les impacts sur la biodiversité aquatique [26].

L'utilisation de dispositifs passifs comme les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler - échantillonneur intégratif pour composés chimiques organiques polaires) ou SPMD (Semipermeable Membrane Device - dispositif à membrane semi-perméable), permet également de capter une large gamme de polluants organiques hydrophiles ou lipophiles, intégrés sur plusieurs jours à semaines [27].

2. Techniques analytiques modernes

Les méthodes chromatographiques telles que la LC-MS/MS et la GC-MS sont les plus utilisées pour détecter les polluants organiques émergents, y compris les pesticides, médicaments, PFAS et perturbateurs endocriniens. Ces méthodes offrent des limites de détection de l'ordre du nanogramme par litre (ng/L), rendant possible l'analyse de micropolluants dans des matrices complexes [28].

Les techniques spectroscopiques permettent l'analyse des métaux lourds et des composés organiques dans l'eau. L'ICP-OES et l'ICP-MS sont les plus efficaces pour quantifier les métaux à très faibles concentrations [29]. La spectroscopie Raman, et en particulier la SERS, offre une capacité de détection rapide et sensible. Couplée à des algorithmes d'intelligence artificielle, elle permet une classification automatisée des polluants avec grande précision [30].

Les microcapteurs portables, intégrant des technologies électrochimiques, optiques ou biosensorielles, permettent un suivi *in situ* en temps réel. Leur miniaturisation et faible consommation énergétique les rendent utiles pour les réseaux de surveillance distribués [31].

3. Systèmes de suivi et de gestion de la qualité de l'eau

Les progrès technologiques ont permis le développement de réseaux automatisés de surveillance, utilisant des capteurs connectés pour mesurer en continu les paramètres de qualité de l'eau. Ces données sont transmises en temps réel à des plateformes de gestion centralisées, permettant des réponses rapides en cas de dépassement des seuils [32].

Des outils de modélisation multivariée (, analyse en composantes indépendantes, réseaux neuronaux) sont également employés pour interpréter les données et identifier les sources potentielles de pollution. Ces méthodes permettent d'établir des cartes spatio-temporelles des concentrations en polluants [33].

Enfin, la Directive Cadre sur l'Eau de l'Union européenne recommande l'intégration de la surveillance chimique et du biomonitoring pour établir un diagnostic complet de l'état écologique et chimique des masses d'eau, y compris la prise en compte des polluants prioritaires [34].

PARTIE II

Les polluants organiques nitrés

I.2.1. Généralités

Les produits chimiques se retrouvent partout dans notre vie quotidienne, nous les retrouvons dans ce que nous touchons, mangeons et respirons. Ils largement utilisés dans de nombreux produits de consommation, tels que les médicaments, les produits de soins personnels, les additifs alimentaires, les plastifiants et bien plus encore. Leur cycle de vie peut les faire parvenir dans l'environnement en fonction de leur utilisation et de leur réactivité chimique. Ceux-ci sont rejetés dans l'environnement et en fonction de leur utilisation, de leur réactivité chimique et de leurs propriétés de polluants organiques nitrés (PON), ils peuvent parcourir de longues distances sur terre et dans les milieux aquatiques. [35]

Un composé organique nitré (PON) est une molécule constituée principalement d'atomes de carbone, souvent associés à des atomes d'hydrogène, ainsi un d'autres éléments de l'azote. Depuis le développement de la chimie organique dans les années 1830, les chimistes ont synthétisé de nombreux composés par nitration. Les usines industrielles maîtrisant la nitration de composés cycliques produisent une large gamme de composés chimiques. Parmi les composés nitrés ainsi obtenue, certaines sont principalement destinés à des applications pyrotechniques tels que l'hexogène, l'octogène, le trinitrotoluène, ou encore ont des propriétés de pesticides, d'autres sont produites et destinées à un usage pharmaceutique. [36]

I.2.2. Types de polluants organiques nitrés

Les polluants organiques nitrés peuvent inclure des composés comme :

I.2.2.1. Les nitroaromatiques

Ces composés sont des hydrocarbures aromatiques portant un groupes nitro (-NO₂) attaché à un noyau aromatique, sont généralement obtenus à partir de la nitration de dérivés du benzène via l'ajout d'un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique à température ambiante [37]

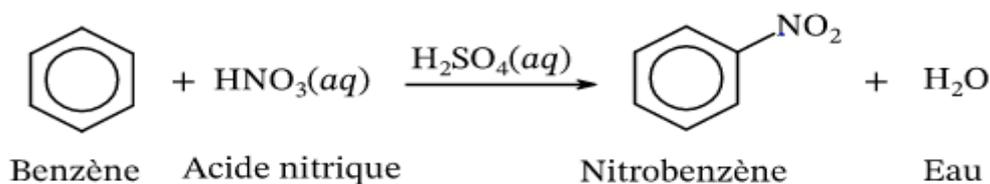
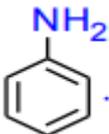
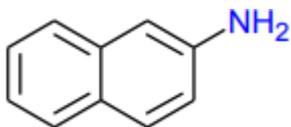
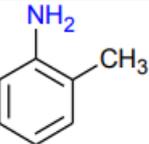
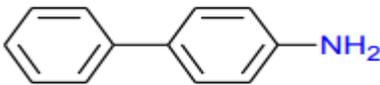
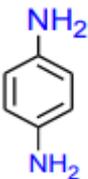
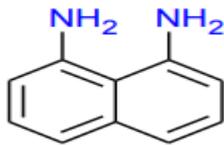
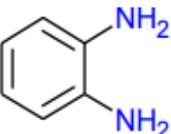
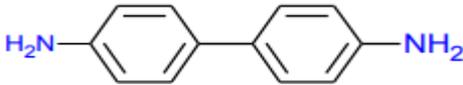
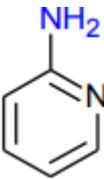
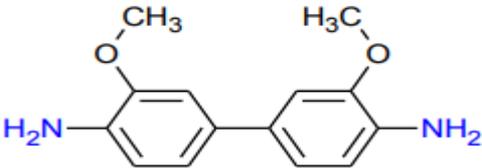
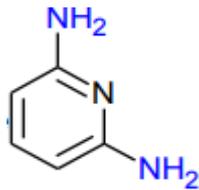
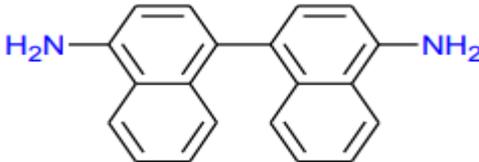


Figure I.1 : Réaction du benzène[37]

Les amines aromatiques sont largement considérées comme des plates-formes prometteuses pour la production des produits pharmaceutiques tels que l'Aniline.

Les amines aromatiques sont des hydrocarbures dans lesquels au moins un hydrogène du cycle a été remplacé par un groupement amine. Ces amines sont généralement synthétisées par nitration du cycle aromatique avec réduction ultérieure de l'amine. Elles se présentent sous forme solide et sont très faiblement hydrosolubles. La plus simple des amines aromatiques c'est l'aniline, elle est composée d'un radical -NH₂ lié à un cycle benzénique.

Tableau I.2 : Quelques amines aromatiques[38]

Amine aromatique monocyclique	Amine aromatique polycyclique
Aniline 	2 - naphtylamine 
2 - méthylaniline 	4 - amino biphenyle 
1- 4 diamine Benzene 	1 - 8 diaminonaphthaléne 
1 -2 diamine benzene 	4 - 4' diaminobiphényl 
2 - amine pyridine 	4 - 4' diamino(3 -3' dimethoxy)biphényl 
1 - 6 diaminopyridine 	4 - 4' diamino binaphthalene 

I.2.2.2. Les Nitroalcanes

Les nitroalcanes constituent une classe de composés organiques caractérisés par la substitution d'hydrocarbures aliphatiques ou cycliques par un ou plusieurs groupements nitro (-NO₂).

Les mononitroalcanes sont les plus importants commercialement : représentant plus de 98 % des volumes produits, ce sont des intermédiaires de synthèse utilisés directement sur le lieu de production pour préparer des principes actifs pharmaceutiques, des colorants et des explosifs. Leur emploi comme solvant industriel est maintenant confidentiel. Leur présence en milieu professionnel et leur diffusion dans l'environnement général sont donc très réduites. Néanmoins, cette classe ne se caractérise pas par un profil de toxicité homogène, ce qui rend nécessaire une évaluation spécifique pour chaque composé. [39]

I.2.2.3. Les pesticides organiques nitrés

Les pesticides organiques nitrés sont des composés chimiques organiques contenant un ou plusieurs groupes nitro (-NO₂), fixés à une chaîne carbonée. Leur structure est caractérisée par la présence de liaisons entre le carbone et le groupe nitro (C-NO₂).

Ils sont utilisés comme insecticides, herbicides, et dans d'autres applications industrielles. Cependant, certains, comme les dérivés du phénol (dinitrophénols), sont très toxiques et ont été remplacés par des produits plus sélectifs en raison de leur dangerosité pour l'homme et l'environnement.

I.2.3. Toxicité des polluants organiques nitrés

Les composés organique nitrés, bien qu'issus de sources naturelles, peuvent devenir des contaminants préoccupants lorsqu'ils se retrouvent en concentrations excessives dans l'environnement, engendrant des altérations significatives de la qualité des eaux et des sols, ainsi que des risques potentiels pour la santé humaine.

Les nitrates et les nitrites sont figurent parmi les principales catégories de polluants chimiques présents dans l'eau. Ils sont des composés chimiques constitués d'azote et d'oxygène. Leur présence excessive dans le sol contaminer les ressources en eau et représenter un risque pour la santé humaine et animale. [40]

I.2.4. Aniline

I.2.4.1. Définition de l'Aniline

L'aniline, également appelée aminophène, aminobenzène et phénylamine[41]. le composé le plus courant des amines aromatiques, est un liquide huileux incolore à l'odeur sucrée [42] de formule chimique ($C_6H_5NH_2$), largement utilisée dans divers procédés industriels., est l'une des principales matières premières utilisées pour la production d'accélérateurs de vulcanisation, de substances intermédiaires pour pesticides et de colorants azoïques et plastiques. C'est pourquoi elle est largement répandue dans l'environnement.[42]

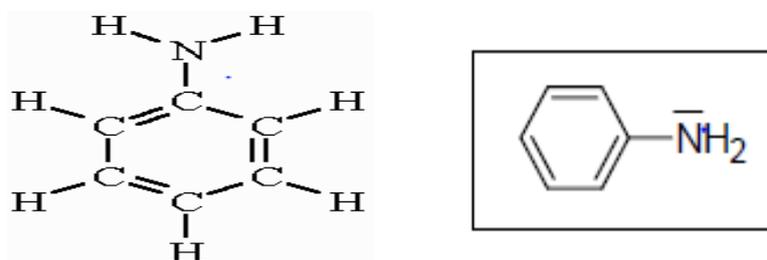


Figure I.2 : Structure chimique de l'Aniline

L'Aniline est répertoriée comme l'un des 129 polluants prioritaires par l'Agence américaine de protection de l'environnement (EPA) en raison de sa toxicité, de sa persistance et de son potentiel de bioaccumulation[43]. Sa propriétés physico-chimiques est représentée dans Le Tableau I.1.

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques de l'Aniline [44]

Nom chimique	Aniline
Synonyme (s)	Aminophène, Aminobenzène Phénylamine.
Formule chimique	$C_6H_5NH_2$
Masse molaire	$93,1265 \pm 0,0055$ g/mol
Couleur	Jaune marron
Etat physique	Liquide huileux claire
Point de fusion	$-6,0$ °C

I.2.4.2. Toxicité de l'Aniline

Ces dernières années, l'industrialisation et l'urbanisation ont produit et consommé de nouveaux polluants nocifs, tels que des substances organiques non dégradables et des perturbateurs endocriniens, susceptibles de présenter une toxicité et une cancérogénicité variables. Cela entraîne une augmentation constante des charges polluantes dans de nombreux domaines de l'environnement. La plupart des composés chimiques rejetés dans l'environnement sont rejetés dans l'atmosphère, et environ 0,3 % de la quantité totale est rejetée dans les eaux. Cependant, les matières dangereuses rejetées dans l'atmosphère peuvent être introduites dans les eaux de pluie, notamment dans les rivières, les lacs et les océans, ce qui peut constituer une source potentielle de pollution de l'eau. [42]

Les molécules d'aniline peuvent entraîner de graves risques pour l'environnement et la santé. Elle a été largement détectée dans la plupart des eaux usées industrielles, principalement en raison de leurs applications industrielles en tant que composés bruts ou intermédiaires, qui comprennent la fabrication du caoutchouc, les produits pharmaceutiques, les polymères, la teinture textile, les pesticides et diverses autres applications industrielles [45]. Une quantité importante d'aniline est rejetée chaque année dans le monde entier par les eaux usées [46]. L'exposition aux molécules d'aniline, qui sont des polluants organiques toxiques, peut menacer les écosystèmes aquatiques.

I.2.5. Pyridine

I.2.5.1. Définition de la Pyridine

La pyridine est un composé organique de la série hétérocyclique aromatique, caractérisé par une structure cyclique à six chaînons exactement comme le benzène,, composée de cinq atomes de carbone et d'un atome d'azote. Le composé le plus simple de la famille des pyridines est la pyridine elle-même, dont la formule moléculaire est C_5H_5N . [47] De nature plane, elle répond donc à la règle d'aromaticité de Huckel. [48]

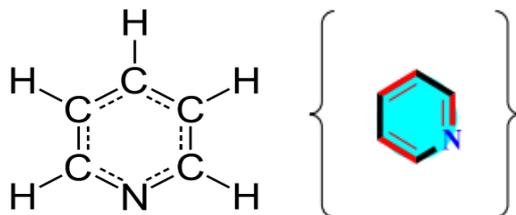


Figure I.4 : Structure chimique de la Pyridine [47]

La pyridine est utilisée comme solvant et ajoutée à l'alcool éthylique pour le rendre impropre à la consommation. Elle est transformée en produits tels que la sulfapyridine, un médicament actif contre les infections bactériennes et virales ; la pyribenzamine et la pyrilamine, utilisées comme antihistaminiques ; la pipéridine, utilisée dans le traitement du caoutchouc et comme matière première chimique ; ainsi que des hydrofuges, des bactéricides et des herbicides. Parmi les composés non dérivés de la pyridine, mais contenant sa structure cyclique, on trouve la niacine et le pyridoxal, deux vitamines B ; l'isoniazide, un médicament antituberculeux ; la nicotine et plusieurs autres composés végétaux azotés.

La pyridine est présente dans le goudron de houille, sa principale source avant le développement d'une synthèse à base d'acétaldéhyde et d'ammoniac.[47]

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques de Pyridine

Nom chimique	Pyridine
Synonyme (s)	Azabenzène Azin
Formule chimique	C ₅ H ₅ N
Masse molaire	79,1 g/mol
Couleur	Incolore
Etat physique	Liquide
Point de fusion	-42 °C
Masse volumique	0,9819 g/cm ³
Point d'ébullition	115 °C
Solubilité	Très soluble (miscible) dans eau, 20°C, avec miscible dans Éthanol, méthanol, Solvants apolaires.

I.2.5.2. Toxicité de la Pyridine

Toxicité aiguë

En milieu professionnel, la pyridine peut pénétrer dans l'organisme, principalement par contact cutané ou par voie respiratoire, et plus rarement par voie ingestion.

Les principaux organes cibles sont le système nerveux central et le tractus gastro-intestinal. Quelle que soit la voie d'exposition, les symptômes neurologiques sont généralement prédominants associant céphalées, vertiges, asthénie, nervosité, confusion ; ils

peuvent être associés à des signes digestifs tels que nausées, anorexie, vomissements, voire diarrhées. L'inhalation de vapeurs de pyridine est irritante pour les muqueuses oculaires, nasales et respiratoires. La pyridine par contact cutané ou par projection provoque une irritation de la peau et des muqueuses, voire des brûlures. Quelques cas de sensibilisation cutanée de type eczéma ont également été rapportés.[49]

✚ Toxicité chronique

Une exposition chronique à des vapeurs de pyridine, peut entraîner l'apparition de symptômes neurologiques et digestifs (tels que l'anorexie, nausées, céphalées, asthénie, insomnie, nervosité, voire des douleurs lombaires ou abdominales basses avec pollakiurie) peuvent apparaître à partir de 6 ppm ; ces symptômes sont le plus souvent transitoires. Les autres atteintes décrites lors d'ingestions médicamenteuses répétées sont une atteinte hépatique (dégénérescence graisseuse, infiltration cellulaire, voire cirrhose ou destruction parenchymateuse en cas d'intoxication sévère) ou plus rarement rénale.[49]

I.2.6. Techniques d'élimination des composés organique nitrés

Les eaux usées constituent un effluent très chargé en matières polluantes organique nitrés, nuisibles aussi bien au milieu récepteur qu'à la santé humaine. Pour remédier à cette pollution, l'eau usée doit subir une épuration avant son rejet ou sa réutilisation.

I.2.6.1. Traitement physique

✚ **Adsorption** : L'adsorption est un traitement efficace pour enlever une substance soluble de l'eau. Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat (polluant) vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant (charbon actif, argile...etc.), ces matériaux à forte surface spécifique captent les composés organiques nitrés.

✚ **Décantation** : La décantation est un procédé de séparation solide-liquide. Elle consiste à l'élimination des particules en suspension dont la densité est supérieure à celle du liquide, c'est une méthode physique de séparation sous l'action de la pesanteur. On utilise le terme de décantation lorsque l'on désire avoir la clarification de l'effluent brute, si l'on veut obtenir une boue concentrée, on parle de sédimentation

qui a pour but de dégrader les matières en suspension de la fraction liquide, en utilisant la seule force de gravité.[50]

I.2.6.2. Traitement chimique

- ✚ **L'Oxydation** : L'oxydation chimique est une réaction chimique où une substance perd des électrons, généralement au profit de l'oxygène ou d'un autre oxydant. Ce processus peut se produire rapidement, comme dans la combustion, ou plus lentement, comme la rouille du fer. L'oxydation est une partie essentielle des réactions d'oxydoréduction, où elle est toujours accompagnée d'une réduction (gain d'électrons). Comme la plupart des amines, est difficile à éliminer complètement par les méthodes de traitement courantes, et il est nécessaire d'utiliser des procédés d'oxydation avancés pour le traitement des composés organiques nitrés toxiques. le ferrate (VI) a été étudié par de nombreux chercheurs comme agent oxydant capable de traiter efficacement divers types de polluants.[51]
- ✚ **Précipitation** : En raison de son efficacité, sa simplicité et son coût peu élevé, la précipitation chimique est une méthode très conseillée dans le traitement des eaux polluées telles que les l'élimination des composés nitrés, car elle permet de réduire la charge en substances non biodégradable, de l'azote et des métaux lourds. La précipitation chimique consiste à transformer les ions dissous dans l'eau en solides insolubles en utilisant des précipitant chimiques, généralement des hydroxydes, ou de la chaux, en fonction de ce qu'on cherche à éliminer.
- ✚ **Coagulation** : Les particules en solution portent naturellement une chargées négative. Ainsi, elles tendent à se repousser mutuellement à rester dispersées. Ce phénomène permet leur stabilisation des particules dans la solution. La coagulation consiste dans la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives. Ce processus requiert une agitation intense pour être efficace.[50]

I.2.6.3. Traitement biologique

Le traitement biologique des effluents liquides est le procédé qui permet la dégradation des polluants grâce à l'action de micro-organismes. Ce processus existe spontanément dans les milieux naturels tels que les eaux superficielles suffisamment aérées. Il est possible d'utiliser systématiquement la microflore dans un processus contrôlé pour réaliser l'épuration des eaux résiduaires. Le principe de ce processus est de provoquer en présence ou non d'oxygène une prolifération plus ou moins contrôlée de micro-organismes capables de dégrader les matières organiques apportées par l'effluent.

PARTIE III

Adsorption

I.3.1. Généralités

L'adsorption est un procédé de séparation largement utilisé, notamment en remédiassions environnementale, en raison de son faible coût et de sa grande efficacité. La technologie d'adsorption a été largement appliquée au traitement de l'eau et des eaux usées, car elle est peu coûteuse, efficace, simple et respectueuse de l'environnement. [52]

Le processus d'Adsorption est un procédé qui à dévoilé une grande rentabilité pour l'élimination des contaminants notamment les polluants organiques (pesticides, colorants, composés nitrés.....), les métaux lourds (plombe, mercure,...). L'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases.

I.3.2. Principe

L'adsorption est un traitement efficace pour enlever une substance soluble de l'eau. Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat (polluant) vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface de l'adsorbant (charbon actif, argile...etc.).

Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes, qu'elles soient ionisées ou non, ainsi que toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces s'effectue toujours par diffusion moléculaire à travers les pores et peut limiter l'adsorption à la fois sur le plan cinétique et quantitatif. Le phénomène inverse, où les molécules adsorbées se détachent de la surface en raison de l'augmentation de la température ou de diminution de pression, est appelé désorption (figure I.5). [35]



Figure I.5 : Phénomène de l'Adsorption sous le microscope [35]

Les mécanismes d'adsorption comprennent principalement l'adsorption chimique (liée à la formation de liaisons chimiques), l'adsorption physique (liée à la force de van der Waals) et l'échange d'ions (Figure. I. 6).

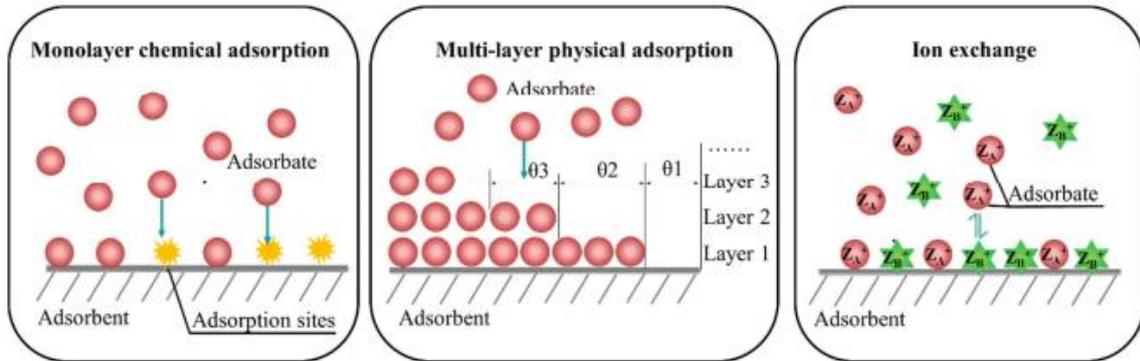


Figure I.6 : Les mécanismes d'adsorption possibles [53]

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide. Deux types principaux d'interaction solide-liquide sont impliqués dans la rétention des métaux lourds : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). [54]

I.3.3. Les type de l'adsorption

L'adsorption de molécules sur un substrat est souvent décrite comme physisorption ou chimisorption, selon la force de l'interaction entre le substrat et l'adsorbat. [55]

Les molécules peuvent s'adsorber à une surface solide de deux façons différentes :

I.3.3.1. Adsorption physique (Physisorption) : Une adsorption non spécifique

La première est l'adsorption physique (la physisorption), est un terme général qui décrit toutes les interactions électrostatiques faibles, y compris les interactions de Van Der Waals.

Cette adsorption est réversible et peu spécifique, se produisant rapidement à travers des forces intermoléculaires relativement faibles, ces liaisons sont considérées comme les plus faibles des interactions et peuvent être facilement rompue. [55]

Ainsi, la désorption peut être totale. La physisorption est un phénomène non spécifique et peut donner lieu à la formation de plusieurs couches (multicouche), impliquant des interactions entre adsorbant/adsorbat. [35]

I.3.3.2. Adsorption chimique (Chimisorption) : Une adsorption spécifique

Contrairement à la physisorption, L'adsorption chimique (Chimisorption), se produit par une réaction chimique qui crée des liens chimiques entre les molécules adsorbées et la surface adsorbante. Cette énergie a liées avec des interactions généralement deux ordres de grandeur plus fortes que celles des espèces physisorbées. Et le processus est moins réversible, voire irréversible.

La chimisorption n'est limitée qu'à une seule couche de molécules adsorbées (monocouche), car seule une molécule peut se lier chimiquement à la surface.

De plus, la formation de liaisons substrat-adsorbat chimisorbées peut provenir d'interactions physisorbées et d'espèces liées à l'hydrogène, ce qui rend le taux de condensation dépendant des taux de physisorption et de chimisorption.

L'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

Tableau I.5 : La différence entre l'Adsorption Physique et Chimique [56,57]

Propriétés	Adsorption Physique (Physisorption)	Adsorption Chimique (Chimisorption)
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Nature des liaisons	Liaison Physique de Van der Waals	Liaison Chimique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Multicouche	Monocouche

I.3.4. Classification des isothermes d'Adsorption

La classification des isothermes d'adsorption liquide-solide décrit par Giles et al. 1960.[58] Et suggère comment leur forme peut être utilisée pour diagnostiquer le mécanisme d'adsorption, pour obtenir des informations sur la nature des liaisons formé entre l'adsorbat et de sa surface, ainsi que pour mesurer sa surface spécifique.

Dans cette classification, les courbes d'équilibre sont identifiées selon la pente initiale en quatre classes principales. (La figure I.7), représente la classification proposé par Giles. Les principales classes sont :

- Isotherme d'orientation verticale Type S
- Isotherme normale ou de Langmuir Type L
- Isotherme de haute affinité Type H
- Isotherme de partition constante Type C. [59]

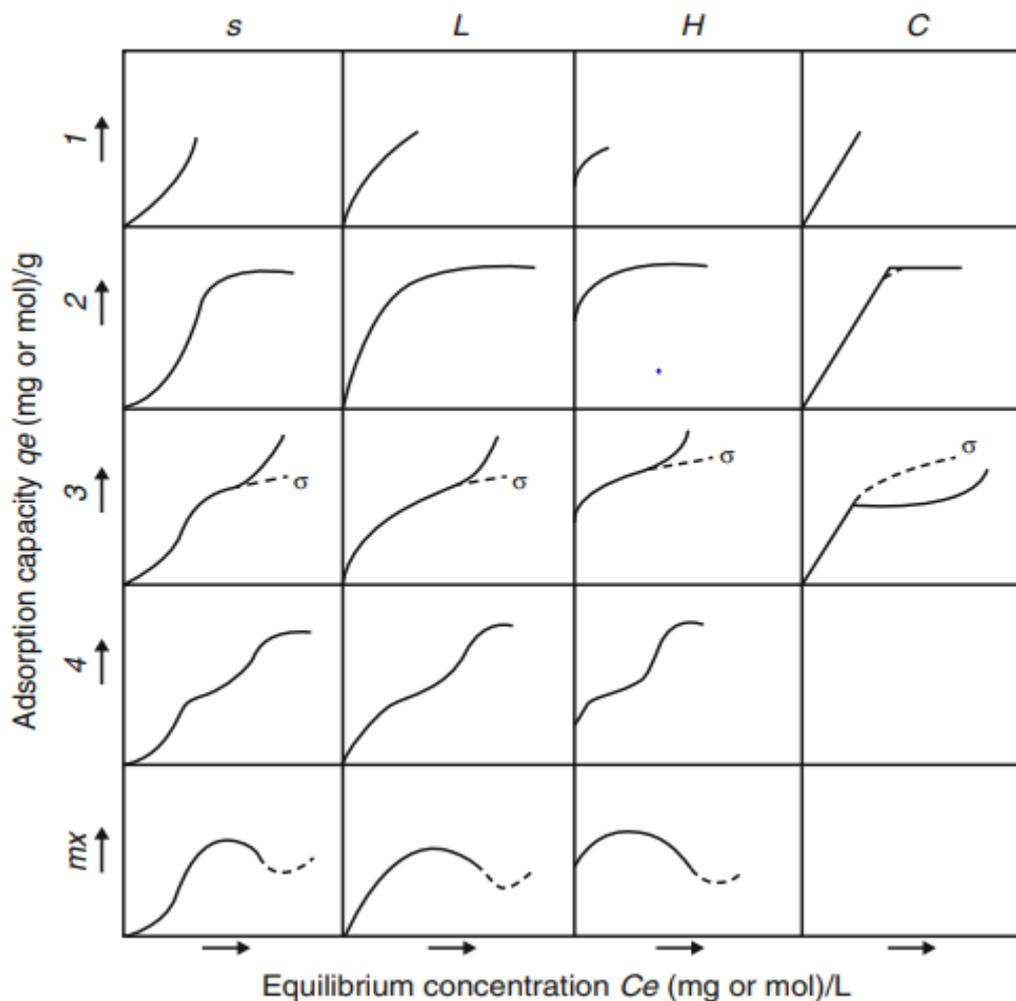


Figure I.7 : Classification des isothermes selon (Giles et al. 1960)[59]

1. Isotherme type C (Partition constante)

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. Le modèle des courbes sous forme de ligne droite avec un point d'origine à zéro indique que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et la concentration adsorbée reste constant à toutes les concentrations.

2. Isotherme type L (Langmuir)

Les isothermes normales ou de Langmuir sont les plus courantes lors de l'adsorption de solutés en solution aqueuse,[59] présente une courbe décrivant la relation entre la concentration dans la solution aqueuse et celle adsorbée est concave, indiquant une diminution des sites libre 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.

3. Isotherme type H (Haut affinité)

Ce modèle est un type spécifique de l'isotherme de Langmuir, qui se distingue des autres en raison de l'affinité extrêmement élevée du soluté pour le solide, ce qui peut rendre la pente initiale apparemment infinie. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

4. Isotherme type S (Sigmoide)

La courbe obtenue est de forme sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. Ce type d'isotherme est généralement de l'existence de deux mécanismes concurrents. Les composés organiques apolaires en sont un exemple courant ; bien qu'ils présentent une faible affinité avec les argiles, mais une fois qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement, ce qui est appelé l'adsorption coopérative. [60] 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.

I.3.5. Modélisation des isothermes d'Adsorption

Les modèles d'isothermes d'adsorption peuvent fournir des informations sur le mécanisme du processus d'adsorption, ce qui est important pour la conception du système d'adsorption. [52]

Lorsque les sites d'échange sont lieux d'adsorption et s'ils sont régulièrement répartis, il devient possible d'appliquer des modèles d'adsorption classiques aux processus d'échange. Parmi ces modèles mathématiques de Langmuir et de Freundlich sont couramment utilisées pour décrire les isothermes d'adsorption en milieu aqueux. Une isotherme d'adsorption permet de déterminer la répartition d'un polluant entre deux phases à une température donnée et à l'équilibre. L'isotherme est représentée en traçant la quantité adsorbée q_e (mg/g) en fonction de la concentration de l'adsorbant en équilibre C_e (mg/l) à température constante.

On distingue :

I.3.5.1. Modèle d'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir repose sur l'hypothèse d'une adsorption monocouche, où le processus se déroule à des températures spécifiques. De plus, la surface de l'adsorbant est considérée comme homogène et chaque molécule de colorant occupe un site unique. [61]

On résume ci-dessous ses principales caractéristiques, à une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K . La forme linéaire du modèle d'isotherme de Langmuir peut être exprimée comme suit :

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

Avec :

- ✓ C_e : Concentration à l'équilibre l'adsorbat (mg/l),
- ✓ Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),
- ✓ Q_m : Capacité d'adsorption maximale (mg/g),
- ✓ K_L : Constante d'équilibre d'adsorption selon Langmuir (l/mg).

La forme de l'isotherme peut prédire si le processus de sorption est favorable ou non. Un élément clé de l'isotherme de Langmuir peut être exprimé par un facteur sans dimension (R_L), également connu l'intensité d'adsorption, [62] ont défini ce paramètre R_L comme suit :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \quad (\text{I.2})$$

Avec :

- ✓ R_L : indique la nature de la forme de l'isotherme.
- ✓ C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat.

Tableau I.6 : Valeurs de R_L de type d'isotherme [63]

Valeur de R_L	$R_L > 1$	$R_L = 1$	$0 < R_L < 1$	$R_L = 0$
Type d'isotherme	Défavorable	Linéaire	Favorable	Irréversible

I.3.5.2. Modèle d'isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique dans lequel le processus d'adsorption repose sur un mécanisme d'adsorption multicouche et une surface hétérogène. De plus, la capacité d'adsorption est directement liée à la concentration à l'équilibre. La forme linéaire du modèle d'isotherme de Freundlich peut être exprimée comme suit : [61]

$$\text{Log } q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{I.3})$$

Avec :

- ✓ Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),
- ✓ K_f : Constante du modèle de Freundlich ;
- ✓ C_e : Est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L),
- ✓ $1/n$: Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

La courbe de $\log(q_e)$ en fonction de $\log(c_e)$ permet de calculer les valeurs de K et n dans le modèle de Freundlich. D'après les valeurs de $1/n$ (Tableau I.7) on distingue :

Tableau I. 7 : Valeurs de K et type d'isotherme [35]

Valeurs de $1/n$	$1/n = 1$	$1/n > 1$	$1/n < 1$	$0,5 < 1/n < 1$
Type d'isotherme	Isotherme linéaire de type C	Isotherme est concave de type S	Isotherme est convexe de type L	Isotherme est de type H

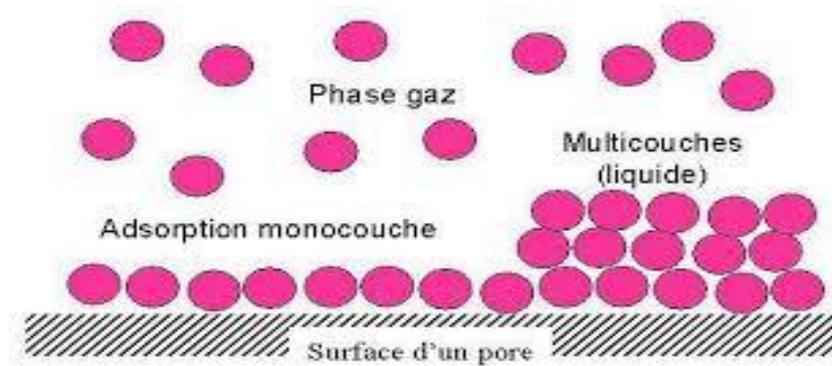


Figure I.8 : Adsorption selon les modèles Langmuir et Freundlich

I.3.5.3. Modèle d'isotherme de Dubinin – Radushkevich (D-R)

La théorie de Dubinin – Radushkevich repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores.

Ce modèle peut être appliqué pour décrire l'adsorption sur les deux surfaces homogènes et hétérogènes. L'isotherme de Dubinin – Radushkevich (D-R) de forme linéaire est donnée par l'équation : [64]

$$\ln Q_e = \ln Q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{IV.4})$$

Avec :

- ✓ Q_{max} : Capacité d'adsorption à la saturation ;
- ✓ β : Constante relie l'énergie libre d'adsorption ;
- ✓ ε : Le potentiel Polanyi qui est égale à :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (\text{IV.5})$$

- ✓ R : La constante des gaz parfait ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;
- ✓ T : La température (K) de la solution.

La valeur de l'énergie moyenne de sorption, E (Kj/mol), peut être calculée à partir du paramètre de D-R comme suit :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{IV.6})$$

La valeur de E (kj/mol) fournit des informations sur le type de mécanisme d'adsorption comme adsorption d'échange ionique chimique ou physique. Une valeur de E

entre 8-16 kJ/mol correspond aux processus d'échange ionique chimique. Dans le cas de $E < 8$ kJ/mol, le mécanisme d'adsorption est régi par sorption physique et il peut être dominé par diffusion de particules si $E > 16$ kJ/mol. [64]

I.3.5.4. Modèle d'isotherme de Brunauer- Emmet-Teller (BET)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes[65]

Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption sont réparties en six catégories, en fonction de la forme de la courbe obtenue pour chaque paire adsorbant-adsorbant. La figure I.16 illustre différentes boucles d'hystérésis observées dans ces types d'isothermes, indiquant la présence de matériaux mésoporeux. La relation entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre est décrite par l'équation suivante, basée sur le modèle de BET :

$$\frac{1}{v\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{C V_{ads}} + \frac{C-1}{C V_{ads}} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{I.7})$$

Avec :

- ✓ V_{ads} : Quantité d'adsorbant à la pression P.
- ✓ P : Pression à l'équilibre.
- ✓ P_0 : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience,
- ✓ V_m : Quantité de gaz nécessaire pour recouvrir 1g d'adsorbant d'une seule couche de gaz,
- ✓ C : Constante BET donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C = \exp \frac{E_1 - E_L}{RT} \quad (\text{I.8})$$

- ✓ E_1 est la chaleur d'adsorption de la première couche.
- ✓ E_L est la chaleur de liquéfaction et R est la constante des gaz parfaits

Suivant les valeurs de C et de V_m introduites, on obtient les isothermes d'adsorption. Néanmoins, l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives (entre 0.05 et 0.1) où les courbes théoriques et pratiques concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide).

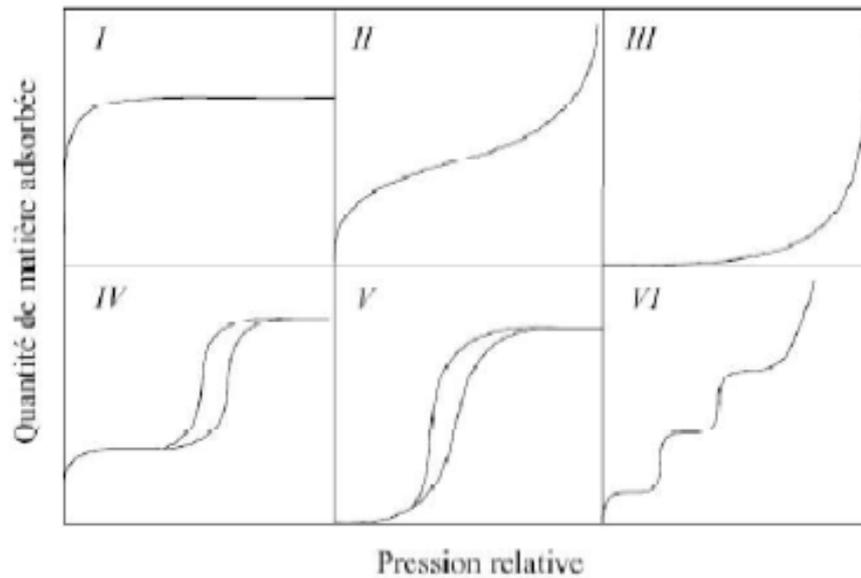


Figure I.9 : Différents types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC.[35]

I.3.6. Modélisation de la cinétique d'Adsorption

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels.[66]

Différents modèles d'étude cinétique ont été appliqués pour étudier le mécanisme du processus d'adsorption, parmi ceux-ci peut citer :

- Pseudo-premier ordre PFO
- Pseudo-deuxième ordre PSO
- Le modèle d'Elovich.....

✚ **Modèle cinétique de pseudo-premier ordre :**

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre est basé sur une dépendance linéaire entre le taux d'adsorption et la différence entre la quantité maximale adsorbable, proposé par Lagergren en 1898. [67]

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps (t). [68] Le modèle se présente par l'équation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t \quad \text{(I.9)}$$

Avec :

- ✓ Q_e : Est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),
- ✓ Q_t : Est la capacité d'adsorption au temps (mg/g),
- ✓ K_1 : Constante de vitesse de modèle de pseudo-premier ordre (1/min),
- ✓ T : Est le temps (min).

Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre :

Le modèle de pseudo-deuxième ordre PSO a d'abord été appliqué pour modéliser l'adsorption (Ho et al, 1996). Il a ensuite été largement adopté pour décrire les processus d'adsorption.[69] Il est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption. Le modèle se représente par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{K_2 q^2} \right) + \left(\frac{1}{q_2} \right) t \quad (\text{I.10})$$

Avec :

- ✓ Q_e : Est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),
- ✓ Q_t : Est la capacité d'adsorption au temps (mg/g),
- ✓ K_2 : Constante de vitesse de modèle de pseudo-deuxième ordre (g/mg.min),
- ✓ T : Est le temps (min).

Modèle d'Elovich :

L'équation d'Elovich est couramment utilisée pour décrire la cinétique de la chimisorption. Elle a été appliquée de manière satisfaisante à certaines données de chimisorption et couvre une large gamme d'adsorptions lentes. L'équation d'Elovich est souvent valable pour les systèmes dont la surface adsorbante est hétérogène.[70] Une version simple de l'équation cinétique d'Elovich est décrite comme suit :

$$q_e = \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln (\alpha \beta) + \left(\frac{1}{\beta} \right) \ln t \quad (\text{I.11})$$

Avec :

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

I.3.7. Etude thermodynamique

La mesure de la chaleur d'adsorption a été le principal critère permettant de différencier la chimisorption de la physisorption. La détermination des paramètres thermodynamiques de l'adsorption des polluants par un adsorbant est un phénomène accompagné d'un processus thermique, qui peut être exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$).[71]

Les facteurs thermodynamiques pris en compte pour analyser le processus d'adsorption incluent les variations de l'enthalpie standard (ΔH°), de l'entropie standard (ΔS°) et de l'énergie libre standard (ΔG°) résultant du transfert d'une unité de substance dissoute de la solution vers l'interface solide-liquide.[72]

ΔH : Enthalpie libre de l'état final, ΔH° : Enthalpie libre de l'état initial. La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (\text{I.12})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.13})$$

Les deux relations associées nous permettent à aboutir à la réaction :

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{I.14})$$

I.3.8. Adsorbant

I.3.8.1. Généralités

L'utilisation des adsorbants pour la purification des huiles et le dessalement de l'eau remonte à l'Antiquité. Les premières mesures quantitatives de constituants adsorbés ont eu lieu dans les années 1770, tandis que les premières mesures de chaleur d'adsorption sont publiées en 1854. Les premiers matériaux adsorbants employés étaient constitués d'argiles et de terres décolorantes. Puis à la fin du XIXe siècle le charbon actif a été découvert. Entre 1940 et 1950, les gels de silice, les zéolithes naturelles et synthétiques ont reconnus leurs propriétés d'adsorption spectaculaire.

Les propriétés des adsorbants sont caractérisées par leur structure texturale, avec des pores de différent diamètre (pour les mésopores le diamètre des pores compris entre 20 nm et 50 nm). Tandis que les micropores, de plus petites dimensions, conditionnent l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne du matériau. De ce fait, la distribution de la taille des pores constitue un paramètre essentiel pour la caractérisation fine des performances d'un adsorbant. [63]

I.3.8.2. La Boue

Les boues sont un sous-produit produit en grande quantité lors du traitement des eaux usées et de l'eau potable. Avec l'augmentation de la population mondiale, les besoins en eau potable augmentent, entraînant une augmentation significative de la production de boues [73]. Environ 10 000 tonnes de boues sèches sont produites chaque jour, pour un coût d'environ 9,37 millions de tonnes par an dans le monde, ce qui en fait le déchet le plus abondant dans l'industrie du traitement des eaux [74]. Selon le type d'eaux usées (industrielles, agricoles ou domestiques) et les procédés de traitement appliqués, la composition des boues varie considérablement.

La gestion des boues est un défi en termes de recherche d'une solution appropriée qui combine la nécessité de protéger l'environnement et les avantages potentiels de la réutilisation de ces déchets. Développer des alternatives durables qui atteignent ces deux objectifs reste un défi de recherche important. Une attention considérable a été accordée au potentiel de réutilisation des boues comme ressource précieuse dans diverses approches, telles que l'extraction de l'azote et du phosphore [75], la construction et les matériaux de construction [76], la gazéification des boues [77] et la valorisation énergétique [78], l'agriculture [79], la

dépollution des sols pollués [80] et le traitement de l'eau par le processus d'adsorption [81]. En ce qui concerne le traitement des eaux usées, le processus d'adsorption a été largement utilisé pour différents polluants de l'eau en raison de son efficacité, de sa rentabilité et de sa simplicité d'utilisation. De nombreuses études ont examiné le processus d'élimination de divers types de polluants à l'aide de boues. Français Par exemple, l'adsorption du phosphore, des métaux lourds, des colorants et d'autres polluants organiques différents tels que les antibiotiques, les composés phénoliques et les pesticides.

I.3.8.3. Valorisation des boues dans les matériaux de construction

L'une des principales voies de valorisation des boues consiste à les intégrer dans des matériaux de construction. Par exemple, elles peuvent être mélangées à de l'argile pour fabriquer des briques cuites, réduisant ainsi la consommation de matières premières naturelles tout en améliorant les propriétés mécaniques et thermiques des produits. De plus, elles peuvent être utilisées comme ajouts minéraux dans le ciment et le béton, offrant ainsi une alternative aux ressources naturelles traditionnellement utilisées. Une autre option est la transformation de ces boues en géopolymères après activation alcaline, qui présentent de bonnes performances mécaniques et une faible empreinte carbone.

I.3.8.4. Transformation des boues en adsorbants

Les boues peuvent aussi être valorisées comme adsorbants pour le traitement des eaux usées. L'activation thermique ou chimique améliore leur porosité et leur capacité d'adsorption. L'activation thermique, réalisée à des températures supérieures à 600 °C, augmente la surface spécifique des boues, rendant leur structure plus adaptée à la capture des contaminants. L'activation chimique, quant à elle, utilise des agents comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc pour modifier leur structure poreuse, ce qui permet leur utilisation dans l'élimination des métaux lourds, des colorants industriels et des composés organiques toxiques. [50]

PARTIE IV

Oxydation Chimique

I.4.1. Introduction

Comme tous les composés organiques réfractaires, les composés nitrés comme aniline et pyridine sont très difficiles à dégrader par les procédés conventionnels utilisés dans les stations d'épuration. La majorité de ces procédés conventionnels ne sont pas destructifs ou produisent des sous-produits qui peuvent être plus dangereux pour l'environnement ou la santé humaine que la molécule initiale à traiter. Il est donc nécessaire de proposer des traitements capables de dégrader les molécules polluantes jusqu'à la minéralisation complète (dégradation jusqu'à la transformation de la molécule organique en H_2O , CO_2) afin d'éviter la formation de produits toxiques. Pour cela, d'autres techniques appelées procédés d'oxydation avancée (POA) ont été étudiées et peuvent s'avérer efficaces pour la dégradation des composés organiques.

I.4.2. Oxydation chimique

Les procédés de destruction des polluants reposent sur des réactions chimiques d'oxydation. L'oxydation chimique est de plus en plus utilisée dans le traitement des eaux. Elle devient nécessaire lorsque la solution à traiter contient des polluants non biodégradables réfractaires aux traitements conventionnels de dépollution. L'oxydation peut être réalisée, soit par des procédés classiques (oxydation chimique, catalytique ou électrochimique) mettant en œuvre par exemple un oxydant tel que le chlore (Cl_2), le dioxyde de chlore (ClO_2) ou l'ozone (O_3), soit par des procédés d'oxydation avancée (POA) qui font intervenir une espèce fortement oxydante telle que le radical hydroxyle. L'oxydation est intéressante car elle permet de détruire partiellement (cas des procédés classiques) ou totalement (cas des POA) les matières organiques, les germes vivants, les bactéries et les métaux lourds. Cette technique est souvent couplée à d'autres techniques de dépollution [82].

L'oxydation chimique constitue une famille de procédés visant à dégrader les polluants organiques récalcitrants présents dans les eaux usées et potables. Cette technique s'appuie sur l'utilisation d'agents oxydants puissants tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) l'ozone (O_3), le permanganate de potassium ($KMnO_4$) ou encore des radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) issus de réactions avancées. Ces agents permettent la minéralisation partielle ou totale

de contaminants organiques complexes en composés inoffensifs comme le dioxyde de carbone, l'eau et des sels minéraux [83 – 85]. Les procédés d'oxydation avancée (AOP) ont gagné en popularité en raison de leur capacité à éliminer des micropolluants (médicaments, pesticides, colorants industriels) souvent non biodégradables par les traitements biologiques conventionnels [86,87].

I.4.3. Procédés d'Oxydation Avancée

Les procédés d'oxydations avancées (POA) sont des techniques chimiques d'oxydation capables de produire des radicaux libres réactifs in situ, principalement le radical hydroxyle ($^{\circ}\text{OH}$).

Il existe de nombreux POA qui utilisent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Tous ces procédés ont été très développés ces trois dernières décennies. Les POA sont fondés sur des réactions de dégradation induites par des radicaux hydroxyles obtenus lors du rayonnement UV. En effet, les POA sont tous basés sur la production et l'utilisation in situ d'un oxydant très fort, le radical hydroxyle ($^{\circ}\text{OH}$), obtenu par quatre procédés [88]:

- Oxydation chimique ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
- Photolytique (O_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}/\text{UV}$)
- Catalytique ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)
- Photocatalytique ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$, TiO_2/UV)

Le tableau 3 présente les avantages et les inconvénients des POA [89].

L'utilisation des radicaux $^{\circ}\text{OH}$ dans la dépollution des eaux contaminées est justifiée par un certain nombre d'avantages :

- ✓ Ils ne sont pas toxiques (durée de vie très courte).
- ✓ Ils sont simples à produire et à utiliser.
- ✓ Ils sont très réactifs vis-à-vis des polluants à éliminer : la principale caractéristique de ces oxydants très puissants est leur capacité à transformer des polluants organiques réfractaires en composés minéraux.
- ✓ Ils ne sont pas rejetés dans l'environnement.
- ✓ Ils ne sont pas corrosifs pour l'équipement.

- ✓ Ils n'induisent pas de pollution secondaire : les produits finaux de l'oxydation sont le CO_2 , H_2O , et des ions inorganiques (il s'agit donc d'une minéralisation des polluants) [90].

Tableau I.8 : Principaux avantages et inconvénients des POA [90].

Avantages	Inconvénients
Production in situ de radicaux réactifs	Procédés émergents
Pas ou peu de produits chimiques utilisés	Problèmes économiques
Minéralisation des polluants	Contraintes techniques
Pas de production de boues	Non adaptés au traitement de grands volumes
Dégradation rapide	

Les POA sont utilisées pour oxyder des composés minéraux toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des microorganismes. C'est un procédé fortement recommandable en prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité (amélioration du rapport DBO_5/DCO) ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents de forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g.L^{-1}).

Tableau I.9: Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques [82 - 89]. (E^0 , exprimé en volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène - ENH)

Oxydant	Potentiel standard E^0 (V/ENH)
Fluor (F_2)	3,03
Radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$)	2,80
Oxygène atomique (O)	2,42
Ozone (O_3)	2,07
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	1,78
Radical perhydroxyle ($\text{HO}_2\bullet$)	1,70
Permanganate de potassium (KMnO_4)	1,67

Dioxyde de chlore (ClO ₂)	1,57
Chlore (Cl ₂)	1,36
Dioxygène (O ₂)	1,23

Les réactions d'oxydation qui produisent des radicaux hydroxyle tendent à être suivies par des réactions supplémentaires d'oxydation entre le radical et d'autres substances jusqu'à ce que des produits oxydés stables soient formés. Les réactions d'oxydation du radical hydroxyle avec les composés organiques sont bien connues (Tableau I.9). Ce sont des réactions électrophiles qui se produisent principalement par abstraction de l'atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H, ou O-H, par addition des groupements OH aux liaisons C=C et/ou aux noyaux aromatiques, ou par transfert d'électron (tableau I.9). Ces processus réactionnels dépendront des caractéristiques électroniques du composé organique. Généralement ces processus réactionnels mènent à une dégradation complète, donnant des acides minéraux correspondants, l'eau, et le dioxyde de carbone[91]. La cinétique de ces réactions est de premier ordre et les constantes des réactions impliquées sont de l'ordre de 10^6 - $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [89,90].

La minéralisation de la majeure partie de la matière organique est possible quand le radical hydroxyle est la principale substance oxydante présente en solution. C'est l'un des principaux avantages de ce procédé, puisque d'autres techniques chimiques d'oxydation donnent naissance, dans la plupart du temps à des composés secondaires, éventuellement toxiques. Cet avantage donne la possibilité d'accoupler ce procédé aux systèmes biologiques [89].

Les POA opèrent habituellement à température et à pression ambiante, Ils peuvent être classifiés en considérant la phase où le procédé a lieu. Par conséquent, des procédés homogènes ou hétérogènes peuvent être différenciés, ou selon la méthode utilisée pour produire le radical hydroxyle (chimique, électrochimique, photochimique, sonochimique ou par les techniques radiolytiques). De cette façon, des procédés photochimiques et non photochimiques peuvent être distingués[90].

Un autre aspect qui concerne l'application des POA est la charge organique de l'eau, exprimé en général par la DCO (Demande Chimique en Oxygène). Si la DCO est supérieure à 10 g.L^{-1} , la nécessité des réactifs augmente, ce qui augmente le coût du traitement[90].

Les procédés d'oxydation avancée ont vu le jour dans l'intention de développer des techniques de traitement plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques [92]. Les POA sont des techniques pouvant fonctionner à température et pression ambiantes basées sur la production d'espèces oxydantes hautement réactives (Tableau I.9) et plus particulièrement les radicaux hydroxyles (HO°). L'utilisation des POA pour le traitement des eaux contaminées par des composés organiques est une manière de tirer profit de la non sélectivité et de la grande réactivité des radicaux HO° . Des radicaux libres HO_2° et leur base conjuguée $\text{O}_2^{\circ-}$ sont également utilisés mais ils possèdent un pouvoir oxydant bien plus faible que les radicaux hydroxyles [93].

Il existe de nombreux POA pour traiter les composés organiques réfractaires. Les principaux POA sont ceux basés sur l'ozonation (*i.e.* O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) [94], sur la photolyse de H_2O_2 (*i.e.* $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) [95], sur la photocatalyse (*i.e.* TiO_2/UV) [96], sur l'électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton) [97], sur la sonochimie [98], sur les réactions de Fenton (*i.e.* $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) [99] et les procédés plasmas non thermiques [100]. Cette liste est non exhaustive. Dans cette partie, les procédés les plus couramment mis en œuvre pour le traitement des micropolluants organiques sont détaillés.

I.4.4. Principe de l'oxydation chimique

Le principe fondamental de l'oxydation chimique repose sur l'oxydation directe du polluant par l'agent oxydant ou indirectement par des radicaux libres très réactifs, notamment les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), connus pour leur potentiel d'oxydation élevé ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$). Ces radicaux attaquent les liaisons chimiques des polluants (C–C, C–H, C–N) et favorisent leur fragmentation en molécules plus simples ou leur minéralisation complète [101,102].

La formation des radicaux hydroxyles peut se faire via plusieurs voies, selon le procédé choisi, notamment par photolyse, activation catalytique ou électrochimique. La performance globale dépend de facteurs clés tels que le pH, la température, la concentration en oxydant, la nature des polluants, et la présence d'ions interférents ou catalyseurs [103,104].

I.4.5. Traitements Fenton et variantes

Le procédé de Fenton, introduit en 1894, repose sur la réaction entre le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et les ions ferreux (Fe^{2+}) en milieu acide, généralement à un pH compris entre 2,5 et 4,0.

Cette réaction produit des radicaux hydroxyles très réactifs selon le mécanisme principal suivant :



Les radicaux hydroxyles formés oxydent rapidement les composés organiques présents, conduisant à leur dégradation partielle ou totale [105][106]. La réaction de régénération de Fe^{2+} s'effectue ensuite par réduction des ions Fe^{3+} produits :



Cependant, ce deuxième processus est plus lent et limite la vitesse globale de dégradation.

Le procédé Fenton est très efficace dans le traitement des eaux industrielles chargées en composés organiques réfractaires (colorants, pesticides, hydrocarbures aromatiques) [107]. Ses avantages résident dans la simplicité, la rapidité et le coût modéré des réactifs. Toutefois, ses contraintes incluent le contrôle strict du pH, la formation de boues ferriques abondantes et un excès de consommation de H_2O_2 non réactif [108].

Pour remédier à ces limitations, des variantes ont été développées :

- Photo-Fenton : sous irradiation UV, la photoréduction de Fe^{3+} accélère la régénération de Fe^{2+} et la production de radicaux hydroxyles, améliorant ainsi la cinétique de dégradation. La réaction photochimique est :



- Électro-Fenton : dans ce procédé, le H_2O_2 est produit in situ à la cathode par réduction de l'oxygène dissous, ce qui permet un contrôle plus fin des réactifs et limite les coûts d'achat du peroxyde [109].
- Fenton hétérogène : l'utilisation de catalyseurs solides (oxyhydroxydes de fer, composites fer/carbone) favorise la réutilisation des catalyseurs et diminue la formation de boues [110].

Des études récentes approfondissent ces approches, comme celle de Zhang et al. (2023), qui ont couplé le procédé Fenton avec une coagulation au zirconium, permettant d'atteindre une élimination supérieure à 90 % des organophosphonates à pH neutre (~8), élargissant ainsi le champ d'application du procédé en conditions plus naturelles [111]. De même, Chen et al. (2024) ont mis au point des catalyseurs hétérogènes nano-structurés à base de fer, offrant une meilleure stabilité et recyclabilité, avec des rendements d'oxydation améliorés [112].

I.4.5.1. Procédé Fenton

En 1876, H. J. H. Fenton a mis en évidence la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène et des ions ferreux. La coloration était due à la formation d'un complexe entre le fer et un produit d'oxydation de l'acide tartrique. Toutefois, Fenton ne fut pas en mesure de proposer des mécanismes réactionnels et après plusieurs années, Heber et Weiss (1934) ont réalisé des expériences qui les ont amené à établir que l'espèce oxydante était le radical hydroxyle HO° [113].

La réaction de Fenton en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène (agent oxydant ($E_0 = 1,8 \text{ V}$)) en présence d'ions ferreux pour produire des radicaux hydroxyles ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$). La réaction principale dite Fenton, permettant la génération de radicaux hydroxyles dans le milieu aqueux est présenté ci-dessous [114]:



Les ions ferriques (Fe^{3+}) générés peuvent ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer les ions ferreux suivant la réaction [115]:



Cette dernière réaction est cinétiquement lente et les radicaux HO_2° ($E^0 = 1,7 \text{ V}$) sont moins réactifs vis-à-vis des composés organiques par rapport au radical hydroxyle. Cette réaction est la réaction de type Fenton (Fenton-like). L'étape limitante de cette réaction est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde de fer(III), $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$, en milieu fortement acide alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer a tendance à s'hydrolyser.

De nombreuses réactions interviennent dans le système Fenton. Il s'agit de réactions d'initiation de catalyse, de propagation et d'inhibition. Le Tableau dresse les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes. La liste de ces équations est non exhaustive.

Tableau I.10 : Listes des réactions pouvant intervenir dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes [115].

Réaction	K ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
initiation	
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^- + \text{HO}^\circ$	51-76
Catalyse (régénération du fer(II))	
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\circ + \text{H}^+$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$2 \cdot 10^4$
$\text{Fe}^{3+} + \text{O}_2^{\circ-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	$5 \cdot 10^7$
Propagation	
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\circ$	$3,3 \cdot 10^7$
$\text{HO}_2^\circ \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^{\circ-}$	$1,6 \cdot 10^7$
$\text{RH} + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{R}^\circ + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^9$
Inhibition	
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$	$4,3 \cdot 10^8$
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\circ + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^6$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\circ$	$2 - 3,8 \cdot 10^7$

$\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2^{\circ-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^7$
$\text{O}_2^{\circ-} + \text{HO}_2^{\circ} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$9,7 \cdot 10^7$
$\text{HO}_2^{\circ} + \text{HO}_2^{\circ} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8,3 \cdot 10^7$
$\text{HO}_2^{\circ} + \text{HO}^{\circ} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7,1 \cdot 10^9$
$\text{O}_2^{\circ-} + \text{HO}^{\circ} \rightarrow \text{HO}^- + \text{O}_2$	$1,0 \cdot 10^{10}$
$\text{O}_2^{\circ-} + \text{HO}^{\circ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{HO}^-$	$9,7 \cdot 10^7$
$\text{HO}^{\circ} + \text{HO}^{\circ} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5,2 \cdot 10^9$

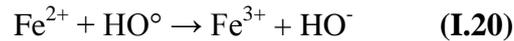
La réaction Fenton est l'un des procédés d'oxydation le plus utilisé pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes dans les eaux. La dégradation des composés organiques par la réaction de Fenton se réalise soit en phase homogène ou soit en phase hétérogène. Les méthodes homogènes consistent à introduire les réactifs de Fenton (fer et H_2O_2) directement dans le liquide à traiter. Au contraire, les méthodes hétérogènes consistent à utiliser des catalyseurs à base de fer en phase solide. Ces catalyseurs de fer en phase solide ont l'avantage d'éviter les traitements supplémentaires pour éliminer les précipitations d'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) et permet de travailler à des valeurs de pH supérieures à 3. En outre, l'utilisation des matrices solides donne la possibilité de la régénérer [116]. Parmi les solides utilisés pour supporter les catalyseurs figurent les carbones activés. Ces matériaux peuvent présenter des propriétés catalytiques même sans le greffage de métaux à leur surface [117,118].

I.4.5.2. Les paramètres influençant les performances d'un procédé Fenton

L'efficacité du procédé Fenton dépend de plusieurs facteurs. Les principaux paramètres influençant l'efficacité d'un procédé faisant intervenir la réaction de Fenton sont : la concentration en Fe^{2+} [119], la concentration du peroxyde d'hydrogène en solution [120], le pH de la solution [121].

Effet de la concentration du Fe^{2+}

Plusieurs auteurs ont démontré qu'une forte concentration en Fe^{2+} dans la solution à traiter n'est pas favorable à la dégradation et minéralisation du composé à traiter [122]. Une concentration élevée du Fe^{2+} conduit à une diminution de l'efficacité du procédé due à la formation d'une réaction parasite entre HO° et Fe^{2+} .



Cette réaction consomme les radicaux hydroxyles et provoque donc une diminution de la dégradation et de la minéralisation des composés organiques. Huang *et al.* [123] ont démontré que l'augmentation de la dose du catalyseur à base de fer lors de la dégradation d'une solution de 2,4-D par le couplage plasma avec un catalyseur hétérogène à base de fer a entraîné une baisse de la dégradation car la formation des HO° a diminué. En effet, la dose de catalyseur $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ a permis de dégrader complètement la solution de 100 ppm alors que la dose de $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ a dégradé seulement 70 % du 2,4-D dans les mêmes conditions expérimentales pour les deux doses.

✚ Effet de la concentration en H_2O_2

Le rapport des réactifs entre la concentration en H_2O_2 et celle en Fe^{2+} est un facteur qui influence l'efficacité du procédé Fenton pour la dégradation et la minéralisation des molécules organiques à traiter. Une étude réalisée par Edelahi a montré que l'augmentation du taux d'abattement par la réaction de Fenton était liée à une augmentation du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ [124]. Mais un excès des réactifs peut avoir un comportement inhibiteur car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent consommer le radical suivant les réactions.

✚ Effet du pH

La réaction de Fenton est très sensible au pH du milieu. Le pH optimum est compris entre 2,5 et 3,5 [114]. A des valeurs de pH inférieures à 2,5, trois réactions peuvent diminuer l'efficacité du procédé suivant les mécanismes suivants :

- formation de complexe ferreux avec H_2O_2 $[\text{F}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$
- réaction de piégeage des radicaux HO° par H_2O_2 qui augmente.
- La cinétique de réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 qui est ralentie.



Lorsque la valeur du pH dépasse 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyles ferriques ($\text{Fe}(\text{HO})_3$) et cela entraîne une réduction des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en

solution. La diminution des ions ferreux et ferriques conduit à une diminution des radicaux HO°.

Li *et al* [125] ont étudié la dégradation du glyphosate par une réaction de type Fenton. En effet, une solution (100 mL) de glyphosate (50 ppm) a été traitée avec un rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 6$. La température de la solution a été maintenue à 25 °C et le pH a été ajusté à une valeur de 3. Les résultats de cette étude ont montré que le procédé a permis de dégrader 94 % du glyphosate et de réduire de 68 % la demande chimique en oxygène (DCO) après 120 minutes de traitement.

Malgré l'efficacité du procédé de Fenton, la nécessité d'ajuster le pH et l'effet inhibiteur des réactifs (quand la concentration est plus élevée) constituent des facteurs limitant de ce procédé. Dans le cas de Fenton homogène, un procédé complémentaire est nécessaire pour récupérer le fer.

I.4.6. Oxydation par Permanganate de potassium

I.4.6.1. Propriétés oxydantes du $KMnO_4$

Le permanganate de potassium est un solide cristallin violet, très soluble dans l'eau. En solution aqueuse, il libère des ions permanganate (MnO_4^-), qui agissent comme des agents oxydants forts. En milieu acide, le MnO_4^- est réduit en Mn^{2+} , tandis qu'en milieu neutre ou basique, il est réduit respectivement en MnO_2 ou MnO^{2-} . Cette polyvalence redox permet une oxydation efficace de nombreux polluants, notamment les composés organiques aromatiques, les phénols, les pesticides et certains métaux lourds [126].

Le permanganate de potassium ($KMnO_4$) est un oxydant puissant et stable, largement employé dans le traitement des eaux pour l'oxydation des ions ferreux (Fe^{2+}), manganèse (Mn^{2+}), sulfures, phénols, pesticides et cyanures [127,128]. Son action oxydante se produit de préférence en milieu neutre à légèrement basique (pH 6–8,5), où le $KMnO_4$ est réduit en dioxyde de manganèse insoluble (MnO_2), qui précipite, facilitant la séparation des polluants oxydés.

I.4.6.2. Types des réactions et sous-produits

Les réactions d'oxydation par le permanganate de potassium suivent des mécanismes d'échange d'électrons, menant à la formation de sous-produits tels que le dioxyde de manganèse (MnO_2), un précipité brun. Par exemple, dans le cas de l'oxydation d'un composé organique (RH), la réaction générale peut s'écrire :

Les réactions principales sont :



La transformation de KMnO_4 en MnO_2 entraîne une décoloration caractéristique de l'eau (du violet au brun), ce qui constitue un indicateur visuel de l'avancement de la réaction [129].

Le MnO_4 précipité peut être retiré par décantation ou filtration. Toutefois, une production excessive de sous-produits solides peut encrasser les systèmes de traitement s'ils ne sont pas correctement dimensionnés [130].

I.4.6.3. Domaines d'application environnementale

Le permanganate est largement utilisé dans les traitements in situ des sols et des eaux souterraines contaminés, notamment pour la réhabilitation de sites pollués par des solvants chlorés (TCE, PCE), des hydrocarbures ou des matières organiques récalcitrantes. En traitement des eaux usées, il permet la désodorisation, la réduction de la DCO (demande chimique en oxygène), ainsi que l'oxydation des micro-polluants émergents tels que les résidus pharmaceutiques et les perturbateurs endocriniens [131]

L'utilisation du permanganate présente plusieurs avantages : sa stabilité chimique, sa capacité d'oxydation à pH élevé, et la formation limitée de sous-produits toxiques par rapport à d'autres oxydants comme le chlore [132]. Néanmoins, un dosage précis est indispensable pour éviter la formation excessive de MnO_4 colloïdal qui peut provoquer une turbidité accrue, ainsi que des impacts environnementaux liés à une surdose [133].

Des études de terrain ont confirmé l'efficacité du KMnO_4 pour réduire le manganèse dissous dans les eaux potables à des concentrations inférieures à 0,02 mg/L, respectant les normes sanitaires internationales [134]. Rositano et al. (2019) ont démontré l'élimination rapide (> 90 % en moins de 10 minutes) de cyanotoxines à l'aide du permanganate [135]. Plus récemment, Wang et al. (2023) ont souligné l'intérêt du permanganate couplé à la filtration sur sable vert pour optimiser la décontamination et la clarification des eaux [136].

Par ailleurs, les travaux les plus récents explorent le couplage du permanganate avec des procédés électrochimiques ou photocatalytiques pour accroître la génération de radicaux oxydants et la cinétique des réactions, ouvrant ainsi des perspectives pour le traitement des eaux complexes [137,138].

I.4.6.4. Comparaison avec d'autres oxydants

Comparé à d'autres agents oxydants comme l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou le dioxyde de chlore (ClO_2), le permanganate de potassium présente une meilleure stabilité chimique, ce qui facilite son transport et son stockage. De plus, il ne génère pas de sous-produits halogénés toxiques. Cependant, sa réactivité est moins sélective que celle de l'ozone, et son coût peut être plus élevé à fortes doses. En revanche, son utilisation est plus simple à mettre en œuvre, notamment pour les traitements de terrain à long terme [139].

Références

- [1] UN-Water, «United Nations World Water Development Report 2023 : Partnerships and cooperation for water (Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau),» UNESCO / ONU Eau., 2023, 15 mars.
- [2] W.Wang, «HAP dans l'eau : sources, hydrophobicité, accumulation sédimentaire et toxicité,» 2023.
- [3] Wikipédia, «Distribution des HAP dans les milieux aquatiques,» 2025.
- [4] HAP dans l'eau portuaire, risques écologiques, *Journal of Hazardous Materials*, 2024.
- [5] HAP, métaux lourds, nitrates, occurrence, paths, techniques de dépollution, risques, *Science of the Total Environment*, 2021.
- [6] Corrélation HAP et métaux dans les sédiments, synergies toxiques, *Estuaries & Coasts*, 2023.
- [7] Khan. Al, «Cadmium jusqu'à 20 µg/L dans eaux souterraines,» 2024.
- [8] R. Sharma, «Aniline toxicity: Environmental occurrence and human health impacts,» *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 103695, p. 86, 2021.
- [9] Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans – Aniline, International Agency for Research on Cancer (IARC), 2020.
- [10] O. Sids, «Screening Information Dataset on Pyridine.,» Organisation for Economic Co-operation and Development, 2004.
- [11] P. Somanathan, R. Kovacic, «Mechanisms of pyridine toxicity and its oxidative stress involvement.,» *Journal of Applied Toxicology*, , vol. 4, n° %1 345–350, p. 34, 2014.
- [12] Kanwar. A, «Groundwater nitrate levels in Punjab: concentrations up to 844 mg/L,» *Journal of Water Quality*, 2023.
- [13] I. Labbaci, A. Dib, «Contamination des eaux souterraines par les nitrates dans la plaine

- de Gadaïne–Aïn Yaghout (Batna, Algérie).» *Sciences & Technologie D*, vol. 41, n° % 149, p. 56, 2022.
- [14] J. Huang, «Nitrate contamination and human health risk in Malwa region, Punjab, India.» *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 3, n° % 1793–808, p. 42, 2020.
- [15] B. Ouedraogo, «Impacts of nitrates on human health and aquatic ecosystems: methemoglobinemia, cancer, eutrophication,» *Journal of Environmental Toxicology*, 2024.
- [16] UNESCO, «World Water Development Report 2020,» *Water and Climate Change*, p. Paris: UNESCO, 2020.
- [17] I. Metcalf, Eddy, «Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery,» 5th ed. McGraw-Hill Education, 2014.
- [18] R. P. Escher, B. I. Fenner, K. Hofstetter, T. B. Johnson, C. A. von Gunten, Wehrli, B. Schwarzenbach, «The challenge of micropollutants in aquatic systems.» *Science*, vol. 5790, n° % 11072-1077, p. 313, 2006.
- [19] B. Xia, C. Liu, W. Wang, Y. Zhu, «Occurrence and removal of aniline and its derivatives in wastewater: a review,» *Chemosphere*, vol. 180, n° % 1605–620, 2017.
- [20] S. D. Terns, T. A. Richardson, «Water analysis: emerging contaminants and current issue,» *Analytical Chemistry*, vol. 1, n° % 1398-428, p. 90, 2018.
- [21] M. B. Zhou, J. L. Ngo, H. H. Guo, W. Ahmed, «Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges,» *Science of the Total Environment*, vol. 532, n° % 1112-126, 2015.
- [22] Who, «Drinking-water,» World Health Organization, pp. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>, 2022.
- [23] G. Lichtfouse, E. Crini, «Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment,» *Environmental Chemistry Letters*, vol. 1, n° % 1145–155, p. 17, 2019.

- [24] D. Pittman Jr, C. U. Mohan, «Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water.,» *Journal of Hazardous Materials*, Vols. 1 sur 21-2, n° 11-53, p. 142, 2007.
- [25] J. Li, «Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques.,» *Science of the Total Environment*, vol. 866, n° 1161125, 2023.
- [26] F. Sánchez-Bayo, «Ecological indicators for monitoring freshwater pollution.,» *Ecological Indicators*, vol. 109686, p. 145, 2022.
- [27] D. A. Alvarez, « Sampling of pollutants in water using POCIS and SPMDs.,» *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 6, n° 11202–1210, p. 33, 2014.
- [28] M. Gros, «Occurrence and fate of emerging contaminants in water,» *Environmental Pollution*, vol. 318, n° 1120841, 2023.
- [29] A. K. Venkatesan, «Trace metal determination in drinking water using ICP-MS,» *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 3, n° 1563–572, p. 35, 2020.
- [30] M. Chen, «Surface-enhanced Raman spectroscopy combined with machine learning for environmental monitoring,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 397, n° 1134937, 2024.
- [31] Y. Zhao, «Real-time monitoring of urban water using IoT and smart sensors,» *Water Research*, vol. 221, n° 1118736, 2022.
- [32] Y. Choi, «Smart water management based on IoT: A review,» *Environmental Technology & Innovation*, vol. 21, n° 1101312, 2021.
- [33] N. Voulvoulis, «Water governance and data integration for environmental policy,» *Environmental Science & Policy*, vol. 148, n° 185–94, 2023.
- [34] E. Commission, «Directive 2000/60/EC establishing a framework for Community action in the field of water policy,» 2020.
- [35] M. ELHACHEMI. Kenza, «Synthèse et caractérisation d'un nanocomposite pour

- l'élimination d'un polluant organique persistant,» 2023-2024.
- [36] M. Geoffrey-Thibault, Perchet, «ETUDE DE BIOREMEDIATION DE SEDIMENTS CONTAMINES PAR DES COMPOSES ORGANIQUES NITRES PERSISTANTS,» 2008.
- [37] S. TADRENT, «Réduction sélective de composés organiques en conditions subcritiques,» 2018.
- [38] A. MADANI, «Synthèse, caractérisation et comportement électrochimique de monomère de bases de Schiff dérivées de composés azotés et carbonyles et de leurs complexes métalliques,» 2022.
- [39] F. Testud, «Nitroalcanes,» 2023.
- [40] M. LAMRIBAH, A. BENAJIBA, M.H.SAOUD, Y.AHRIKAT, M.BENZAKOUR «IMPACT DE LA POLLUTION URBAINE SUR LA CONTAMINATION PAR LES NITRATES ET LES NITRITES DE LA NAPPE PHREATIQUE DE MARTIL (MAROC),» Larhyss Journal, 2013.
- [41] «ANILINE,» Canadian Environmental Protection Act. Canada : s.n. 0-662-22028-5.
- [42] I. Kyu Kim, S.Young Jung, «Degradation of aniline by liquid ferrate(VI),» Science Direct , vol. 136, pp. 245-251, 2018.
- [43] A. Penadés, J. L. Lliberia, R. Gonzalez Olmos, A. Benito, Chemosphere, vol. 166, pp. 230-237, 2017.
- [44] S. TADRENT, «Réduction sélective decomposés organiques en conditions subcritiques,» 2020.
- [45] A. Malloum, C. Bornman, A. Othmani, C. Osagie, Z. K. Esfahani, W. A. Khanday, S. Ahmadi, M. H. Dehghani, S. Ghosh, vol. 345, n° %1118167, 2022.
- [46] H. Shang, «Removal of aniline from wastewater by electro-polymerization with superior energy efficiency,» vol. 190, n° %1109931, 2020.

- [47] A. Rudolf Hantzsch, Wilhelm Körner, «Pyridine,» May 2025.
- [48] O. Alam, M. Javed Naim, M. Jha, «Recent advancement in the discovery and development of anti-epileptic biomolecules: An insight into structure activity relationship and Docking,» vol. 153, n° %1105494, 2020.
- [49] Pyridine, Fiche toxicologique . Novembre 2023. 85..
- [50] A. CHAHMI GHEIDENE «Combinaison des procédés biologiques et chimiques pour la réduction de la charge polluante des lixiviats issue du CET de Mascara,» 2023-2024.
- [51] I. Kyu Kim, S.Young Jung, «Degradation of aniline by liquid ferrate(VI),» vol. 136, pp. 245-251, 2018.
- [52] X. Guo, J. Wang, «Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method,» 2020.
- [53] X. Guon, J.Wang, «Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method,» 2020.
- [54] A. ZEHAF, «Etude De L'adsorption Et De L'electroadsorption Des Metheaux Toxiques Dans Les Eaux De Surface Sur Differents Adsorbants,» 2012.
- [55] Sarah. L, Harmer, Jamie. S. Quinton, Ruby, Sims, «The Role of Physisorption and Chemisorption in the Oscillatory Adsorption of Organosilanes on Aluminium Oxide,» polymers, 4 March 2019.
- [56] S. Mohamed, Y. Alias, Y. Jin, M. Ahmed, R.Bushra, «Current approaches and methodologies to explore the perceptive adsorption mechanism of dyes on low-cost agricultural waste: A review,» Microporous and Mesoporous Materials, vol. 319, 2021.
- [57] Paul. M, McGinley, Lynn. E, Katz, Walter. J, Weber. Jr, «Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport,» Water Research, vol. 25.
- [58] T. H. MACEWAN, S. N. NAKHWA, D. Smit, C. H. GILES, «A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption

- Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids.,» 19601.
- [59] J. Steffanello Piccin, T.R. Sant'Anna Cadaval Jr, L.A. Almeida de Pinto, G.L. Dotto. «Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations,» 2017.
- [60] B. Farkhani, M. Baudu. M. Mazet, «INFLUENCE OF HEAT OR CHEMICAL TREATMENT OF ACTIVATED CARBON ONTO THE ADSORPTION OF ORGANIC COMPOUNDS,» 1993).
- [61] H. Jazi, A. Ezzahi, A. Karim, «Sintering effect on cationic and anionic dyes adsorption efficiency using natural red clay: limitations and future scope of the study,» 2022.
- [62] Thomas. W, Weber, Ranjit. K, Chakravorti, «Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers».
- [63] M. Soufal Fatima Zohra, «Etude et caractérisation de l'adsorption d'un colorant par un géomatériau,» 2022-2023.
- [64] R. Marouf, J. Schott, A. Yahiaoui, F. Ouadjenia, «Removal of Cu(II), Cd(II), and Cr(III) ions from aqueous solution by dam silt,» Journal of Chemistry , vol. 6, pp. 401-406, 2013.
- [65] M. Benjelloun, Y. Miyah Gulsun Akdemir Evrendilek ,F. Zerrouq, «Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types,» vol. 14, n° %1103031, 2021.
- [66] Kumar.D, Belaid, S.Kacha, «Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois,» vol. 24, n° %12, 2010.
- [67] M. Kolachi, F. Naz Talpur, H. Khan, Muhammad. I, Bhangar, A. Balouch, «Sorption Kinetics, Isotherm and Thermodynamic Modeling of Defluoridation of Ground Water Using Natural Adsorbents,» vol. 4, n° %15, 2013.
- [68] S. Alami Younssi, S. Tahiri, A. Albizane, N. Fayoud, «Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic

- and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes),» 2015.
- [69] X. Guo, J. Wang, «Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods,» 2020.
- [70] J. F. Porter, G. Mukay, C. Wai Cheung, «Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions on bone char».
- [71] F. Zohra Choumaneab, B. Benguella, «Removal of acetamiprid from aqueous solutions with low-cost sorbents,» 2015.
- [72] Mahadeva. M, Swamy, Indra. D. Mall, B. Prasad, Indra. M, Misha, V. C. Srivastava, «Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics,» 2005.
- [73] L. Raschid-Sally, A. Thebo, J. Mateo-Sagasta, «Global Wastewater and Sludge Production, Treatment and Use».
- [74] M. Thomas, M.D. Nguyen, «Beneficial reuse of water treatment sludge in the context of circular economy,» *Environmental Technology & Innovation*, vol. 28, November 2022.
- [75] W. Liu, Z. Wang, Y. Tong, «Method for preparing high-purity struvite by extracting nitrogen and phosphorus from sewage sludge using a coupled process of hydrothermal carbonization and oxalic acid leaching,» *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 43, n° 1101885, 2025.
- [76] G. Long, Z. Chang, «Valorization of sewage sludge in the fabrication of construction and building materials: A review,» *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 154, n° 1104606, 2020.
- [77] D. Bayat, M. Sharifian, «Comprehensive 4E (energy, exergy, exergoeconomic, and exergoenvironmental) analysis and optimization of wastewater sludge gasification: A case study in a resource-constrained area,» vol. 317, n° 1134633, 15 February 2025.
- [78] K. Shi, X. Luo, G. Yang, J. Oladejo, «A Review of Sludge-to-Energy Recovery Methods,» *Energies*, 2018.

- [79] N. Suciu, M. Trevisan, L. Lamastra, «Sewage sludge for sustainable agriculture: Contaminants' contents and potential use as fertilizer,» *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 2018.
- [80] R. Jayabal, «Addressing challenges in marine ecosystems: Advanced strategies for wastewater effluent management and contaminated sediment remediation,» *ScienceDirect* , vol. 26, n° %1104638, June 2025.
- [81] Anil. K, Saroha, P. Devi, «Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review,» *ScienceDirect* , vol. 578, pp. 16-33, 2017.
- [82] Oturan. A, Mehmet, Grégorio, P. Marie Badot, «Traitement et épuration des eaux industrielles polluées procédés membranaires, biosorption et oxydation chimique.,» *presses universitaires de franche-comté*, n° %1 978-2-84867- 197-0, 2007.
- [83] J. Pignatello, «Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry.,» *Environmental Science & Technology*, 2006.
- [84] J. Gallard, H. De Laat, « Fenton and related reactions *Critical Reviews*,» *Environmental Science and Technology*, 2000.
- [85] M. Oturan, «Review of electrochemical advanced oxidation processes,» *Journal of Environmental Chemical Engineering.*, 2014.
- [86] Neyens. E, Baeyens. J, « A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique,» *Journal of Hazardous Materials.*, 2003.
- [87] R. Andreozzi, «Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery,» *Catalysis Today*, 1999.
- [88] L. Ludovic, «Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support : application aux effluents agricoles,» *Thèse de doctorat à l'université de Rennes 1*, 2006.
- [89] F. Olalla J. «Combination of Advanced Oxidation Processes with biological treatment for the remediation of water polluted with herbicides,» *Université Autonoma de*

- Barcelone, n° 1 These de doctorat, p. 237, 2007.
- [90] M. Latifa Azzouz, «Traitement des lixiviats de la décharge d'Oued Smar par couplage POA/Bioréacteur,» Mémoire de Magistère.
- [91] E., O'Shea K. «Titanium Dioxide-Photocatalyzed Reactions of Organophosphorus Compounds in Aqueous Media. In. V. Ramamurthy and K. S. Schanze,» *Semiconductor Journal of Hazardous Materials*, vol. 166, pp. 1244-1249, 2003.
- [92] S. Alloune, R. Chergui Bouafia, «Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications,» *Rev. Energ. Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, p. 163-170, 2007.
- [93] B. H. Cabelli, D. E. Arudi, R. L. Ross, A. B. Bielski, «Reactivity of HO₂/O₂- radicals in aqueous solution,» *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 1041-1100, p. 14(4), 1985.
- [94] M. R. De Moraes, S. G. Queiroz, S. C. Ferracini, V. L. Duran, N. Assalin, «Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis,» *Journal of Environmental Science*, 2009.
- [95] F. J. Acero, J. L. Real, F. J. Roman, S. Benitez, «Oxidation of MCPA and 2,4- d by UV Radiation, Ozone, and the Combinations UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂,» *Journal of Environmental Science and Health*, vol. 3, n° 1393-409, p. 39, 2004.
- [96] G. R. M. Matzusawa, F. Negishi, N. Echavia, « Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on silica gel.,» *Chemosphere*, vol. 5, n° 1595-600, p. 76, 2009.
- [97] O. Elemesova, Z. Syskina, A. Kukurina, « Mineralization of organophosphorous pesticides by electro-generated oxidants,» *Procedia Chemistry*, vol. 10, n° 1209-216, 2014.
- [98] M. V. Gogate, P. R. Bagal, «Sonochemical degradation of alachlor in the presence of process intensifying additives,» *Separation and Purification Technology*, vol. 90,

- n° %192-100, 2012.
- [99] D. R. de, Trovó, A. G. Antoniosi Filho, N. R. Silva, M. A. Machado, A. E. Souza, «Degradation of the commercial herbicide glyphosate by photo-fenton process : Evaluation of kinetic parameters and toxicity,» *Journal of the Brazilian Chemical Society*, n° %11451-1460, p. 24, 2013.
- [100] K. H. Miessner, H. Mueller, S. Mahyar, A. Kalass, D. Moeller, D. Khorshid, A. M. Hama Aziz, «Comparative study on 2,4- dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions via ozonation, photocatalysis and non-thermal plasma using a planar falling film reactor.,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 107, n° %1115, p. 343, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.09.025>.
- [101] W. Kang, J. Chapin, D. Glaze, «The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV radiation,» *Ozone: Science and Engineering*, 1987.
- [102] M. Xu, al., «Advancements in the Fenton Process,» IntechOpen, 2020.
- [103] M. Anwar, S. Khan, «Application of Fenton and photo-Fenton processes for wastewater treatment,» *Water Science and Technology*, 2021.
- [104] P. Bautista, «An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters,» *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2008.
- [105] C. Walling, « Fenton's reagent revisited,» *Accounts of Chemical Research*, 1975.
- [106] W. Chen, «Degradation of organic pollutants by Fenton and Fenton-like processes: mechanisms and kinetic,» *Environmental Pollution*, 2018.
- [107] F. Frimmel, «Advanced oxidation processes – current status and prospects,» *Water Science and Technology*, 2003.
- [108] J. Pignatello, «Chemical treatment of hazardous wastes by Fenton's reagent.,» *Journal of Hazardous Materials*, 1992.
- [109] C. Brillas, E. Martínez Huitle, «Electrochemical oxidation of organic pollutants for

- wastewater treatment,» *Current Opinion in Electrochemistry*, 2009.
- [110] C. Su, H. Liang, «Advances in heterogeneous Fenton catalysts for wastewater treatment,» *Chemical Engineering Journal*, 2009.
- [111] X. Zhang, «Coupling Fenton process with zirconium-based coagulation for efficient removal of organophosphonates at neutral pH,» *Chemical Engineering Journal.*, 2023.
- [112] Y. Chen, « Nano-structured iron-based heterogeneous catalysts for enhanced Fenton oxidation: synthesis and applications,» *Journal of Catalysis*, 2024.
- [113] F. Weiss, J. Haber, «The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron saltsProceedings of the Royal Society of London,» Series A-Mathematical and Physical Sciences, vol. 861, n° %1332-35, p. 147, 1934.
- [114] H. de Laat, J. Legube, B. Gallard, «Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe-II/H₂O₂. Mechanisms and simulation.,» *New Journal of chemistry*, vol. 3, n° %1263-268, p. 22, 1998.
- [115] M. A. Oturan, N. Aaron, J.-J. Oturan, «Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée,» *Actualité Chimique*, n° %157-64, 2004.
- [116] F. A. Velichkova, «Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques,» n° %1<http://ethesis.inptoulouse.fr/archive/00002806/>, 2014.
- [117] H. Wang, H. Wu, Q. Li, J. Guo, «. Degradation and mechanism analysis of bisphenol A in aqueous solutions by pulsed discharge plasma combined with activated carbon.,» *Separation and Purification Technology* , n° %1288-296. <https://doi.org/10.1016/j.s>, p. 190, 2018.
- [118] N. Gorbanev, Y. Van Moer, I. Nikiforov, A. W. Van Hulle, S. Surmont, P. Lynen, F. Leys, C. Bogaerts, A. Vanraes, P. Wardenier, «Removal of alachlor in water by non-thermal plasma: Reactive species and pathways in batch and continuous process,» *Water Research*, vol. 549-559., n° %1 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.022>, p.

- 161, 2019.
- [119] H. Zhang, Z. Yang, Z. Yang, Q. Li, B. Bai, Z. Chen, «Heterogeneous fentonlike catalytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 481-489, n° %1<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.079>, p. 273, 2015.
- [120] A. Yustos, P. Rodriguez, S. Simon, E. Garcia-Ochoa, F. Santos, «Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pretreatment : Effect of H₂O₂ dosage and temperature.,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 3, n° %1595-6, p. 146, 2007.
- [121] S. M. Hickey, W. J. Harris, R. F. Arnold, «Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent : Condition Optimization and Product Quantification,» *Environmental Science & Technology*, vol. 8, n° %12083-2089. <https://doi.org/10.1021/es00008a030>, p. 29, 1995.
- [122] M. Oturan, N. Oturan, M. A. Diagne, «Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent,» *Chemosphere*, vol. 66, n° %1841-848, p. 5, 2007.
- [123] S. Huang, Q. Gan, J. Li, T. Wang, L. Huang, «Synergistic 2,4-D Degradation by Fenton Reagent Obtained from Glow Discharge Plasma Formed H₂O₂ and DBD Pretreated Fe-Rich Sludge Catalyst.,» *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 43, n° %1491-511, p. 2, 2023.
- [124] M. C. Edelahi, «Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer.,» *Application aux herbicides phénylurées [PhD Thesis]*, p. Université de Marne la Vallée., 2004.
- [125] F. Choong, T. S. Y. Soltani, S. Chuah Abdullah, L. Md. Jamil, S. N. A. Amerhaider Nuar, N. N. Li, «Investigation of Glyphosate Removal from Aqueous Solutions Using Fenton-like System Based on Calcium Peroxide,» *Processes*, vol. 10, n° %1 2045, p. 10, 2022.

- [126] R. Siegrist, «Principles and Practices of In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate.,» Battelle Press, 2001.
- [127] C. Adriano, D. Carlson, «Environmental impacts of arsenic in soils and groundwater,» Review of Environmental Contamination and Toxicology, 1993.
- [128] R. Schwarzenbach, «Environmental Organic Chemistry,» Wiley, 2006.
- [129] H. Fenton, «Oxidation of tartaric acid in presence of iron,» Journal of the Chemical Society, 1994.
- [130] K. Huang, « Oxidation of chlorinated ethenes by potassium permanganate: Kinetics and effects of oxidant delivery method,» Journal of Contaminant Hydrology, 2002.
- [131] R. Teel, A. Watts, «Treatment of Contaminated Soils and Groundwater Using Permanganate Oxidation,» Environmental Engineering Science, 2006.
- [132] U. EPA, «Guidance Manual for Compliance with the Filtration and Disinfection Requirements,» Public Water Systems Using Surface Water Sources, 2000.
- [133] Y. Englehardt, J. Deng, « Removal of pollutants by permanganate oxidation and subsequent biodegradation,» Water Research, 2006.
- [134] Who, «Guidelines for Drinking-water Quality 4th Edition,» World Health Organization, 2017.
- [135] J. Rositano, «Rapid cyanotoxin degradation using permanganate oxidation,» Water Research, 2019.
- [136] L.Wang, «Enhanced water treatment by permanganate coupled with green sand filtration,» Journal of Environmental Management, 2023.
- [137] X. Li, «Electrochemical activation of permanganate for water remediation: a review,» Chemosphere, 2022.
- [138] R. Kumar, A. Patel, «Photocatalytic enhancement of permanganate oxidation for

- wastewater treatment,» *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2023.
- [139] ITRC, « In Situ Chemical Oxidation Guidance Document.,» Interstate Technology & Regulatory Council., 2011.
- [140] M. A. Ahmed, Zeinab, M. Abou Gamra*, «TiO₂ Nanoparticles for Removal of Malachite Green Dye from Waste Water,» vol. 5, n° %13, July 28, 2015.
- [141] J. J. Rook, «Formation of haloform during chlorination of natural water,» *Water Treatment and Examination*, vol. 259, p. 21, 1972.
- [142] A. Kamari, W. Pranata Putra, C. Fauziah Ishak, A. Mohamed, S.Najiah, M. Yusoff, «Removal of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions Using Selected Agricultural Wastes: Adsorption and Characterisation Studies,» vol. 5, n° %14, 2014.

CHAPITRE

II

II.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les techniques expérimentales utilisées, les caractérisations physico-chimiques de matériau, ainsi que les conditions expérimentaux utilisés pour les essais d'adsorption et de l'oxydation chimique du l'Aniline et Pyridine.

En premier, seront exposés le matériau utilisé (La Boue), suivie d'une présentation technique des différents appareils de caractérisation telles que : la mesure de la surface spécifique par la méthode de **(BET)**, la diffraction des rayons X **(DRX)**, la spectrophotométrie infrarouge **(FTIR)**. Ainsi que, nous évoquerons une analyse sur la charge de la surface de l'adsorbant (**pHpzc**) et la technique du dosage, en l'occurrence la spectrophotométrie UV-Visible.

En second lieu, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption des polluants sur la boue et de l'oxydation chimique (Procédés Fenton et traitement de permanganate de potassium) des polluants.

II.2. L'adsorbant utilisé

II.2.1. Utilisation des boues de sulfate d'aluminium comme matrice adsorbante

Dans le cadre du traitement des eaux usées et de la valorisation des sous-produits issus du procédé de coagulation, les boues générées par l'utilisation du sulfate d'aluminium (alun) comme coagulant ont été valorisées comme matrice adsorbante. Ces boues, extraites suite au traitement des lixiviats à la décharge de Mascara (Algérie)[1], présentent des caractéristiques physico-chimiques favorables à l'adsorption.

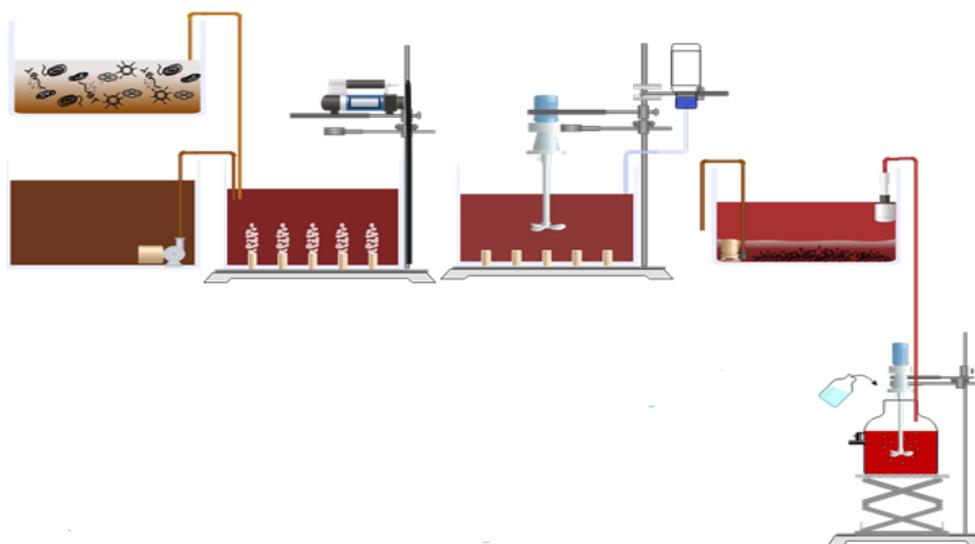


Figure II.1 : Traitement de lixiviat et l'extraction des boues par coagulation [1]

L'étude a porté sur l'adsorption de composés nitrogenés couramment rencontrés dans les eaux usées, notamment l'aniline et la pyridine, molécules reconnues pour leur toxicité et leur persistance dans l'environnement. L'objectif principal est double : d'une part, évaluer la capacité d'adsorption des boues d'alun sur ces polluants, et d'autre part, proposer une voie de réutilisation écologique et économique des boues issues du traitement des lixiviats, évitant ainsi leur simple élimination.

Cette démarche s'inscrit dans une logique de traitement intégré des eaux usées, visant à maximiser la récupération et la valorisation des sous-produits générés, tout en améliorant la qualité des effluents par réduction des composés toxiques. L'optimisation des conditions d'adsorption (pH, concentration initiale, temps de contact, température...) a été réalisée afin

de déterminer les performances des boues comme matériau adsorbant efficace dans ce contexte.

II.2.2. Préparation de matrice adsorbante

Après réalisation des tests de coagulation-floculation avec le sulfate d'aluminium, les boues formées ont été récupérées pour une étude complémentaire. Une fois la phase de décantation statique terminée (repos de 1 heure), le surnageant a été délicatement aspiré à l'aide d'une pipette afin de ne pas perturber le dépôt de boues au fond du bécher. Les boues restantes ont été transférées dans un bécher propre pour la suite du traitement.



Figure II.2 : Transformation des boues

La séparation solide-liquide a été effectuée par filtration sous vide, en utilisant un montage composé d'un entonnoir Büchner, d'un papier filtre adapté, d'une fiole à vide et d'une pompe à vide. Le papier filtre a été placé dans l'entonnoir Büchner et humidifié légèrement pour améliorer l'adhérence. La suspension de boues a été versée progressivement dans l'entonnoir, puis la pompe a été mise en marche pour accélérer la filtration. Cette méthode permet d'éliminer efficacement l'eau interstitielle contenue dans les boues et d'obtenir une masse solide concentrée.



Figure II.3 : La séparation par la filtration sous vide

Les boues filtrées, encore humides, ont été transférées dans un dessiccateur propre afin d'être séchées. Le dessiccateur a été maintenu à température ambiante ou légèrement chauffé (température contrôlée ne dépassant pas 50 °C) pour éviter toute dégradation thermique des composés organiques et inorganiques présents dans les boues. La durée de séchage a été de 48 à 72 heures, jusqu'à obtention d'une masse constante indiquant un séchage complet.



Figure II.4 : Le séchage des boues dans un dessiccateur

Une fois sèches, Pour homogénéiser la poudre de boues, celle-ci a été broyée dans un broyeur de laboratoire, puis tamisée à travers un tamis d'ouverture 250 μm afin d'obtenir une granulométrie uniforme. Cette étape est importante pour garantir la reproductibilité des analyses ultérieures et faciliter la manipulation des échantillons.

Par ailleurs, cette poudre fera également l'objet d'analyses physico-chimiques approfondies, notamment pour évaluer sa structure, sa surface spécifique, sa porosité, sa composition élémentaire, ainsi que son comportement thermique. Ces caractérisations sont essentielles pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption mis en jeu et pour juger du potentiel de valorisation des boues d'alun dans le traitement des effluents et la gestion durable des déchets.

La matrice adsorbante, a été utilisée dans le cadre d'une étude d'adsorption de composés azotés organiques, en particulier l'aniline et la pyridine, deux molécules fréquemment rencontrées dans les eaux usées industrielles en raison de leur large utilisation dans les procédés chimiques, pharmaceutiques et pétrochimiques. Ces composés sont connus pour leur toxicité, leur persistance dans l'environnement et leur faible biodégradabilité, ce qui justifie le recours à des procédés complémentaires comme l'adsorption pour leur élimination.

Rappelons que notre but de cette étude est d'évaluer les performances des boues d'alun comme matériau adsorbant alternatif, tout en contribuant à une stratégie de valorisation de sous-produits issus du traitement des lixiviats.

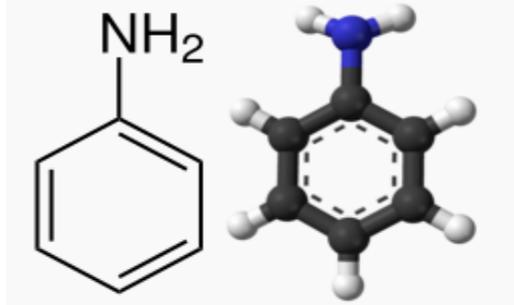
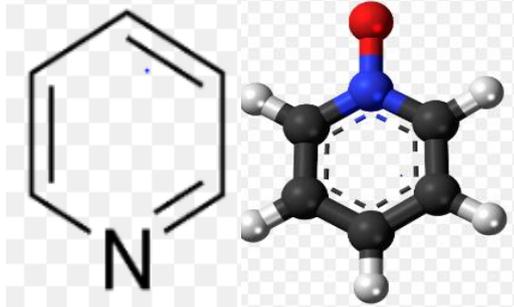
II.3. Réactifs et produits utilisés

Les différents produits utilisés sont de qualités analytiques et utilisés sans purification ultérieure. Lors de toutes les études menées au cours de ces expériences, les solutions utilisées sont :

- ♦ Hydroxyde de Sodium **NaOH** de marque Specilab.
- ♦ Acide chlorhydrique **HCl** de marque Honeywell.
- ♦ Sulfate de fer **FeSO₄** de marque Riedel- de Haen.
- ♦ Peroxyde d'hydrogène **H₂O₂**
- ♦ Permanganate de potassium **KMnO₄** de marque Riedel- de Haen.
- ♦ Sulfate d'aluminium **Al₂(SO₄)₃** de marque Biochem.

Les polluants organiques nitrés utilisés sont l'Aniline et Pyridine décrits dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Les polluants utilisés

Nom de la substance	Détails	
<p style="text-align: center;">Aniline</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Nom UICPA ♦ Synonymes ♦ Formule Chimique ♦ Masse molaire ♦ T° de fusion ♦ Solubilité 	<p style="text-align: center;">Aniline</p> <p style="text-align: center;">Aminobenzène</p> <p style="text-align: center;">$C_6H_5NH_2$</p> <p style="text-align: center;">93.13 g/mol</p> <p style="text-align: center;">-6.0 °C</p> <p style="text-align: center;">Soluble dans eaux à (20°C) 34 g/l</p>
<p style="text-align: center;">Pyridine</p> 	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Nom UICPA ♦ Synonymes ♦ Formule Chimique ♦ Masse molaire ♦ T° de fusion ♦ Solubilité 	<p style="text-align: center;">Azine</p> <p style="text-align: center;">Pyridine</p> <p style="text-align: center;">C_5H_5N</p> <p style="text-align: center;">79.1 g/mol</p> <p style="text-align: center;">-41.15 °C</p> <p style="text-align: center;">Soluble dans eaux à (20°C) 1 g/l</p>

II.4. Appareillage et techniques de caractérisation

Afin de comprendre les phénomènes de rétention et de transfert des polluants dans notre matériau, nous utilisons plusieurs techniques de caractérisation expérimentale. Il s'agit la détermination de la composition chimique, de la structure et de la texture du matériau, ainsi que de la morphologie de ses particules, qui le composent pour permettre d'établir des liens entre la composition de ce matériau et leur comportement vis-à-vis des contaminants examinés. Par conséquent, dans cette étude, plusieurs méthodes physico-chimiques sont utilisées pour assurer la meilleure caractérisation possible de notre adsorbant.

II.4.1. Analyse et mesure de surface spécifique (BET)

Analyse volumétrique de sorption BET (Brunauer, Emmett et Teller, développée d'après la théorie de Langmuir) est une technique de caractérisation qui détermine la surface spécifique et la texture poreuse d'un matériau. [2]

La théorie de Brunauer-Emmett-Teller (BET) vise à expliquer l'adsorption physique des molécules de gaz sur une surface solide et sert de base à une technique d'analyse importante pour la mesure de la surface spécifique des matériaux. La théorie BET s'applique aux systèmes d'adsorption multicouche et utilise généralement des gaz de sondage qui ne réagissent pas chimiquement avec les surfaces des matériaux, comme les adsorbats, pour quantifier la surface spécifique. L'azote est l'adsorbat gazeux le plus couramment utilisé pour le sondage de surface par les méthodes BET. C'est pourquoi l'analyse BET standard est le plus souvent réalisée à la température d'ébullition de N_2 . [3]

La quantification de la surface spécifique de notre échantillon a été effectuée au sein du « Center For Advanced Materials Research (CAMR) » de l'université de Sharajah. Avec un appareil BET de la marque Quantachrome Touchwin TM (Figure II.5).



Figure II.5 : BET Quantachrome Touchwin TM

II.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Le principe de Diffraction des rayons X (DRX) repose sur la diffraction d'un faisceau monochromatique incident du tube sur les différents plans cristallins des grains qui constituent la matière (la DRX ne peut donc produire des informations que sur des échantillons présentant une structure cristallisés).

La diffraction se produit lorsque la lumière est diffusée par un réseau périodique à longue portée, produisant une interférence constructive à des angles spécifiques.[4]

La méthode consiste à exposer le composé en poudre à un faisceau de rayons x monochromatique, puis à enregistrer le spectre de diffraction qu'il émet de la valeur θ_{hkl} correspondant à chaque raie, on peut déterminer la distance inter-réticulaire de la famille de plan (hkl) correspondante (Relation de Bragg). Les conditions de diffraction d'un rayonnement X est défini par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg :

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

Avec :

- ✓ n : Nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,
- ✓ λ : Longueur d'onde du rayonnement X (nm),
- ✓ d_{hkl} : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l, (Å),
- ✓ θ : Angle de diffraction (°).



Figure II.6 : Diffractomètre D8 Advance de marque Bruker

II.4.3. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IR)

La spectrométrie infrarouge est une technique couramment utilisée dans les laboratoires d'analyses pour la caractérisation physico-chimique de matériaux organiques.

Cette technique permet d'identifier la nature chimique d'un composé par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur un spectre ; chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes, et si une liaison chimique est caractéristique d'un constituant, elle peut alors considérée comme un traceur de ce dernier [5]

L'Adsorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons. On distingue deux types de vibration :

- Les Vibrations d'élongation λ avec vibration de distance interatomique.
- Les vibrations de déformation avec vibration de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

Le domaine infrarouge IR dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- ♦ Proche infrarouge : $\lambda=0.8$ à 2.5 nm (ou $\nu= 4000$ à 12500 cm^{-1})
- ♦ Moyen infrarouge : $\lambda= 2.5$ à 25 nm (ou $\nu= 400$ à 4000 cm^{-1})
- ♦ Lointain infrarouge : $\lambda= 25$ à 1000 nm (ou $\nu= 10$ à 400 cm^{-1}).[6]



Figure II.7 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier de marque (JASCO FTIR-6300)

II.4.4. Point de zéro charge pH_{pzc}

Le pH_{PZC} (Point de zéro charge) est le pH lorsque la charge de la surface de l'adsorbant est nulle.

Dans une série d'erlenmeyer de 100 ml, 20 ml de NaCl (0.1 N) ont été ajoutés. Les valeurs du pH des solutions initiales ont été ajustées dans une plage comprise entre 2 et 10 par ajout de solution d'acide chlorhydrique HCl (0.1 N) ou d'hydroxyde de sodium NaOH (0.1N).

Après que la valeur constante du pH initial ait été atteinte, 0.02 g de l'adsorbant a été ajouté dans chaque erlenmeyer. L'ensemble est laissé sous agitation dans une cellule thermo statée pendant 24h à 25 °C.

A la fin, les solutions ont été filtrés et les pH finaux ont été mesurés par le (pH mètre) et notés.



Figure II.8 : Détermination du pH_{pzc}

II.4.5. Spectrophotomètre UV-Visible

La Spectroscopie UV-visible est une technique analytique clé dans presque tous les laboratoires du monde en raison de sa polyvalence et de sa simplicité, flexible et non destructive, adaptée à une large gamme de composés organiques et à certaines espèces inorganiques.

Les Spectrophotomètres UV-visible est une technique d'analyse rapide, qui mesure l'absorbance A d'une solution ou la transmittance de la lumière traversant un milieu,[7] pour différents longueur d'ondes λ , dans le domaine l'Ultraviolet (190 – 400 nm), du visible (400 – 750nm), ou du proche infrarouge (750 – 1400 nm).

II.4.5.1. Principe

Le principe de la spectroscopie UV-visible repose sur l'absorption de la lumière ultraviolette ou de la lumière visible par des composés chimiques, aboutissant à différents spectres. La spectroscopie est basée sur l'interaction de la lumière et de la matière. Lorsqu'une substance absorbe la lumière, elle est excitée et désactivée, entraînant la formation d'un spectre. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer-Lambert.[8]

II.4.5.2. Loi d'absorption de la lumière (Loi de Beer-Lambert)

Les spectrophotomètres UV-visible dirigent une source lumineuse à travers un échantillon et un détecteur situé de l'autre côté enregistre la lumière transmise (Figure II.9).[9]

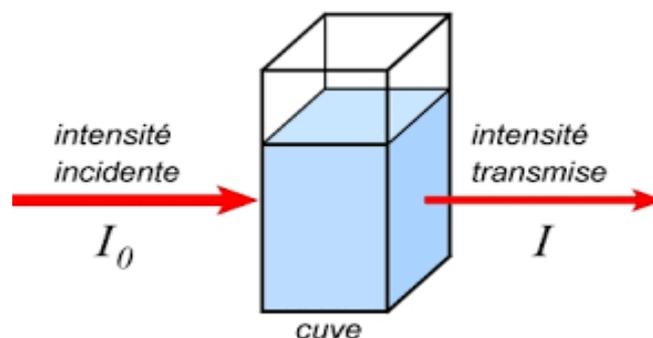


Figure II.9 : Schéma du spectrophotomètre UV-visible

$$A = \log(T) = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- ✓ **A** : Absorbance
- ✓ **T** : % Transmittance
- ✓ **I₀** : Intensité de la lumière incident (Intensité incident)
- ✓ **I** : Intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)
- ✓ **l** : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) cm
- ✓ **C** : Concentration de la solution à analyser
- ✓ **ε** : Coefficient d'extinction molaire (L/mole.cm)



Figure II.10 : Spectrophotomètre UV-Visible de marque Hitachi U-3000

Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans notre étude est de type UV-Visible (Hitachi U-3000) (Figure II.10), il permet de montrer les longueurs d'onde maximales sont obtenues par balayage automatique de l'UV jusqu'au visible (190 à 800 nm). L'eau distillée est généralement transparent et n'absorbe pas dans le domaine UV-visible est utilisée comme solvant, il constitue donc d'excellents milieux pour la spectroscopie UV-visible,[10] et les mesures ont été réalisées en utilisant des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

II.5. Matériel utilisés

Le matériel utilisé pour l'analyse de l'adsorption des polluants (Aniline et Pyridine) par la Boue et l'Oxydation chimique est le suivant :

- ✚ **Dispositif pour adsorption :** Le dispositif utilisé pour les testes d'adsorption est un agitateur (Mouvement va et viens) multiposte (9postes) à bain thermostaté (à température contrôlée) avec une oscillation horizontale réglée (300 cps/mn), de marque « Memmert IPP200-500».
- ✚ **pH mètre :** Le pH mètre utilisé pour mesures du pH des différents solutions, ont été réalisées à l'aide d'un pH mètre de marque « Arwa» muni d'une électrode de verre combinée et étalonné avec des solutions tampons standards de (pH= 4, 7 et 10). Pour ajustement le pH des solutions, ont utilise soit : Une solution d'acide chlorhydrique HCl ou une solution d'hydroxyde de sodium NaOH.
- ✚ **Centrifugeuse :** La centrifugation est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type L500 à vitesse de rotation max=5000t/min pour assurer la séparation de la solution hétérogène du polluant avant de faire les analyses UV-Vis.
- ✚ **Etuve :** L'Etuve est pour le processus de séchage des supports solides et liquides employés dans cette étude a été effectué de marque « Memmert », modèle INB 200.
- ✚ **Agitateur magnétique :** L'agitateur magnétique est de marque « JOANLAB » muni d'un moteur électrique à vitesse électroniquement et température réglée lequel fait tourner un disque ou un cylindre magnétique qui à son tour entraine un barreau aimanté. La vitesse de rotation varie de 60 à 1200 Tr/min.
- ✚ **Balance de précision :** Balance de précision est de marque « OHAUS », base en métal, châssis supérieur, plateau en acier inoxydable, cage de pesée en verre avec portes latérales à fixation supérieure et porte supérieure coulissante (1 mg).

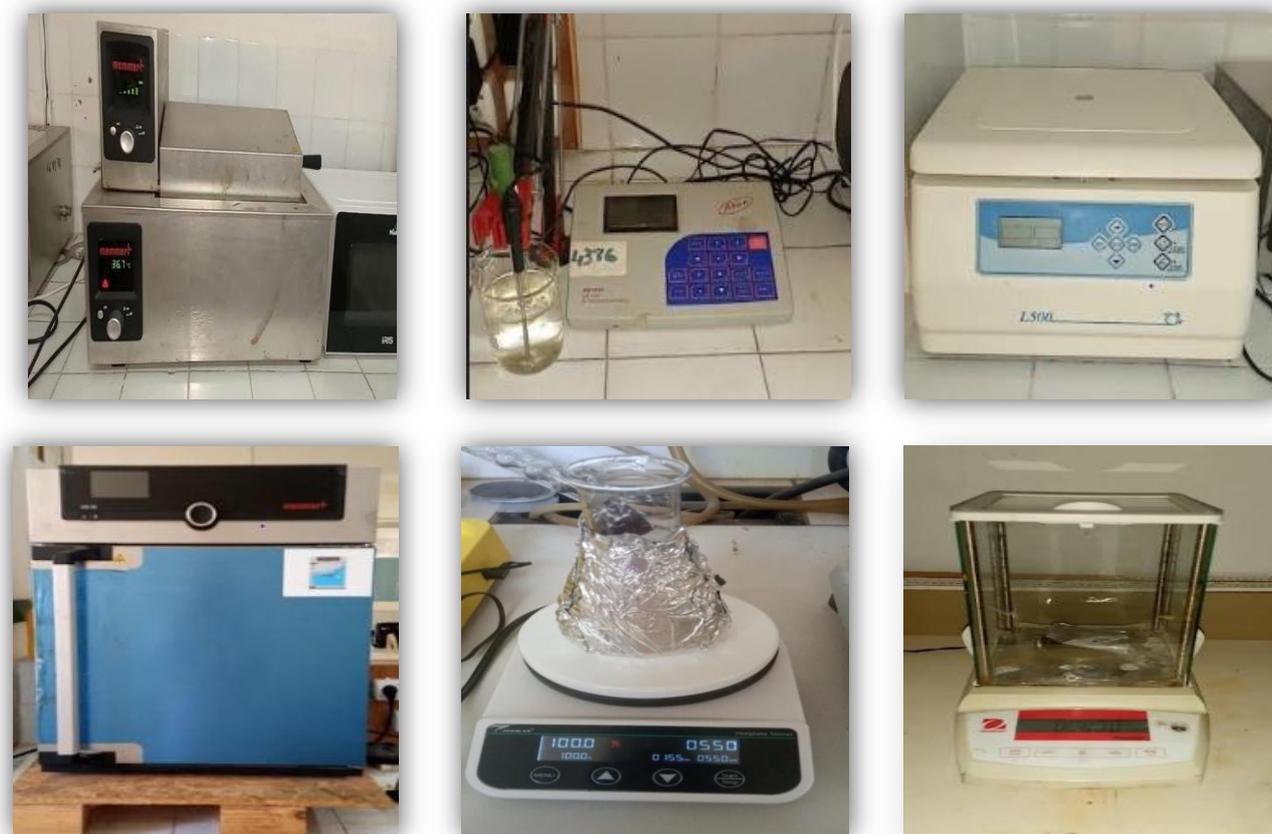


Figure II.11 : Appareillage utilisé au laboratoire pour nos études de l'Adsorption et l'Oxydation

II.6. Préparation des solutions

✚ Préparation de la solution Aniline

Une solution mère de l'**Aniline** de 1000 mg/L, à été préparée en dissolvant de 1 ml d'Aniline pure dans 1 L d'eau distillée. Et à partir de cette solution, nous avons préparé des solutions filles aux concentrations désirées par la dilution.

✚ Préparation de la solution Pyridine

Une solution mère de **Pyridine** de 1000 mg/L, à été préparée en dissolvant de 1 ml de Pyridine pure dans 1 L d'eau distillée. Et à partir de cette solution, nous avons préparé des solutions filles aux concentrations désirées par la dilution.

II.7. Etude d'adsorption

II.7.1. Description d'étude d'adsorptions

Dans le cadre des essais d'adsorption de nos polluants, nous avons suivi la procédure expérimentale décrite ci-dessous :

- ♦ La préparation des solutions de différentes concentrations en polluant.
- ♦ Ajustement du pH des solutions initiales des polluants par ajout de solution de HCl (0.1 N) ou de solution de NaOH (0.1 N).
- ♦ L'introduction du support adsorbant (Polluant/adsorbant) dans les différents erlenmeyers identiques.
- ♦ La mise en agitation va et viens à température ambiante 25°C et aux temps de réactions voulus.
- ♦ La centrifugation des échantillons prélevés à une vitesse de 4000 tr/min pour permettre la séparation des phases solides et liquides.
- ♦ L'analyse du substrat par spectrophotomètre UV-Visible pour mesurée l'absorbance (A) de chaque solution.



Figure II.12 : Expérience d'Adsorption (Polluant/adsorbant)

II.7.2. Calculs des quantités adsorbées

Une première série d'échantillons est mettant en équilibre une masse d'adsorbant avec un volume V d'une solution du polluant à une concentration connue.

Après équilibre, la quantité du polluant fixée sur le solide est calculée par la méthode des restes, qui détermine la quantité de polluant absorbées sur la surface de l'adsorbant (mg/g).

$$[\text{Polluant}]_{\text{fixée}} = [\text{Polluant}]_{\text{initiale}} - [\text{Polluant}]_{\text{solution}}$$

La capacité d'adsorption du solide Q_e est exprimé en (mg/g) est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (\text{II.3})$$

Où :

- ✓ C_0 : La concentration initiale en (mg/L).
- ✓ C_e : La concentration en équilibre en (mg/L).
- ✓ V : Le volume de la solution en (mL).
- ✓ m : La masse du solide en (g).

L'évolution de rendement d'élimination de polluant es suivie par le paramètre R :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.4})$$

Où :

- ✓ C_0 : La concentration initiale en (mg/L).
- ✓ C_e : La concentration résiduelle en (mg/L).

II.8. Etude d'oxydation chimique

II.8.1. Description d'étude d'oxydation Fenton

La réaction de Fenton en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux pour produire un radical hydroxyle.



- On prépare une série de solution de polluant de 100ppm.
- On ajuste le pH à 2.5.
- On ajout une concentration de 100 mg/L de Sulfate ferreux FeSO_4 .
- On ajout une concentration de 100 mg/L de Peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .
- On varie le temps de contact de 30 à 60 min, avec une agitation 550tr/min.
- Le volume de solution est 100 ml.
- La température $22^\circ\text{C} \pm 2$.

Après le prélèvement du surnageant et filtration, nous avons procédé à la lecture des absorbances par la spectroscopie UV-Visible.



Figure II.13 : Solutions après le traitement Fenton

II.8.2. Description d'étude d'oxydation de permanganate de potassium

- On prépare une série de solution des polluants de 50 à 100ppm.
- On ajuste le pH 7 à 8.
- On ajout une concentration de 50 mg/L de permanganate de potassium KMnO_4 .
- On varie le temps de contact de 1 à 2 heures, avec une agitation 550tr/min.
- Le volume de solution est 100 ml.
- La température 100°C.

Après le prélèvement du surnageant et filtration, nous avons procédé à la lecture des absorbances par la spectroscopie UV-Visible.



Figure II.14 : Solution de traitement avant et après l'oxydation

Références

- [1] A. Zehhaf, S. Messkine, F.Soufal, T. Laoui, A. Chahmi Gheidene, «Advanced leachate treatment at Mascara landfill (Algeria): A hybrid pilot approach with activated sludge and ferric chloride,» *Desalination and Water Treatment*, vol. 319, n° %11944-3986, 2024.
- [2] S.BrunauerP, H. EmmettEdward, Teller, «Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,» February 1, 1938.
- [3] M.Atarod, M. Nasrollahzadeh, «Chapter 6 - Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications,» vol. 28, 2019.
- [4] P.Chauhan, A. Chauhan, «Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology».
- [5] P. TOUZÉ, Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments, janvier-février 2001.
- [6] Z. Abdelhafid, «Etude de l'adsorption et de l'electroadsorption des metaux toxiques dans les eaux de surface sur differents adsorbants,» 2012.
- [7] G. Ramos-Ortíz, O. Barbosa-García, «UV–vis absorption spectroscopy and multivariate analysis as a method to discriminate tequila,» vol. 66, n° %1Pages 129-134, January 2007.
- [8] P. Marcello, M. Aceto, T. Vitorino, «UV-Vis spectroscopy,» 2019.
- [9] Fellipy. S, R. Anderson J, G. Claire. N, L.Serge, Kaliaguine., «Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis,» vol. 96, 2018.
- [10] A.Gurses, M. Açıkyıldız Kübra, Güneş, «Dyes and Pigments: Their Structure and Properties,» 2016.

CHAPITRE

III

III.1. Introduction

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de l'aniline et de la pyridine par notre adsorbant, une caractérisation précise du matériau a été réalisée afin de déterminer sa structure, de prévoir son comportement en tant qu'adsorbant, et de décrire ses propriétés.

Diverses techniques d'analyse ont été utilisées pour la caractérisation du matériau, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse BET par adsorption d'azote, ainsi que la mesure du pH au point de charge nulle (pH_{pzc}).

L'objectif de cette étude est d'obtenir des informations précises sur le matériau étudié et de mettre en évidence ses propriétés physico-chimiques.

III.2. Caractérisation de l'adsorbant

III.2.1. Analyse et mesure de la surface spécifique (BET)

La caractérisation texturale de notre adsorbant a été effectuée dans le « Center For Advanced Materials Research (CAMR) » de l'université de Sharajah. Cette caractérisation déterminera son comportement dans le processus d'adsorption.

La surface spécifique des adsorbants a été déterminée par analyse Brunauer-Emmett-Teller BET (adsorption - désorption de l'azote à 77 K), avec un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,999. Cette méthode consiste à déterminer la quantité d'azote nécessaire à la formation d'un film mono moléculaire adsorbé sur la surface du solide. Rappelons que la texture d'un solide peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux et la forme de ses pores.

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote de l'échantillon de boue est présentée à (la figure II.1), et les paramètres de texture sont listés dans le (tableau III.1).

Tableau III.1 : Propriétés texturale de la boue

Paramètres de BET	Surface spécifique (BET) (m ² /g)	Volume total des pores (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
Valeur	7.38	0.033	3.85

Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption obtenues pour l'adsorbant à base de boue correspondent au type IV, caractérisé par une boucle d'hystérésis de type H-3, indiquant la présence de pores dans une certaine gamme de diamètres[1]. Le diamètre moyen des pores, estimé à 3,85 nm, confirme que l'adsorbant appartient à la catégorie des matériaux mésoporeux. [2]

Pour ce qui est des propriétés texturales, il a été observé que la surface spécifique de boue (S_{BET}) ne dépassait pas 7,38 m²/g, ce qui est relativement faible par rapport à d'autres types de boues.

Par exemple, les boues d'alun provenant d'une station d'épuration située à l'ouest d'Alger présentent une surface spécifique de $29,86 \text{ m}^2/\text{g}$ ($S_{\text{BET}} = 29,86 \text{ m}^2/\text{g}$)[3], celles générées par un centre de production d'eau en Belgique affichent une surface spécifique de $26,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ($S_{\text{BET}} = 26,8 \text{ m}^2/\text{g}$) [4] tandis que les boues d'alun issues d'une station d'épuration en Australie présentent une surface spécifique de $21,62 \text{ m}^2/\text{g}$ ($S_{\text{BET}} = 21,62 \text{ m}^2/\text{g}$).

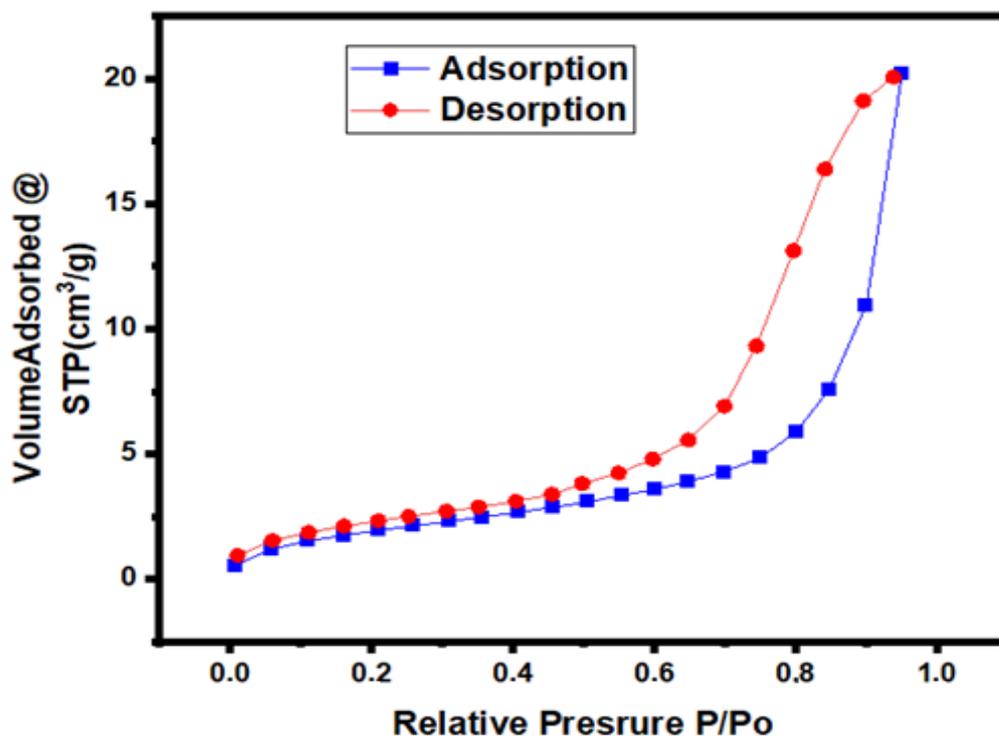


Figure III.1 : Isotherme d'adsorption-désorption des boues

La distribution des mésopores est calculée à partir de la branche de désorption de l'azote pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0 et 1. Elle donne des informations sur le diamètre des pores d'accès. Tandis que celle calculée à partir de la branche d'adsorption donne des informations sur la distribution réelle du diamètre des pores.

Au fur et mesure que P/P_0 augmente, nous avons la formation d'une boucle d'hystérésis de type H-3, affirmant la présence des mésopores dans la surface de la boue étudié.

III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été réalisées dans le « Center For Advanced Materials Research (CAMR) » de l'université de Sharajah, dans un domaine spectral de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} .

Le spectre infrarouge de l'échantillon de boue est présenté dans la figure III.2.

- les pics entre 750 et 450 cm^{-1} sont très probablement liés à la présence d'impuretés silicatées, notamment le quartz dans la boue [3].
- Le pic à 1050 cm^{-1} correspond à la vibration Si-O des structures silicatées.
- Les pics détectés à 1447 et 1600 cm^{-1} révèlent l'existence de matière organique sous diverses formes dans la composition des boues[5]. Le pic à 1600 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation des liaisons C=C, tandis que celui à 1447 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des liaisons C-H.
- De plus, le pic observé vers 3200 cm^{-1} a été attribué à la vibration du groupe hydroxyle O-H présent à la surface des boues [6].

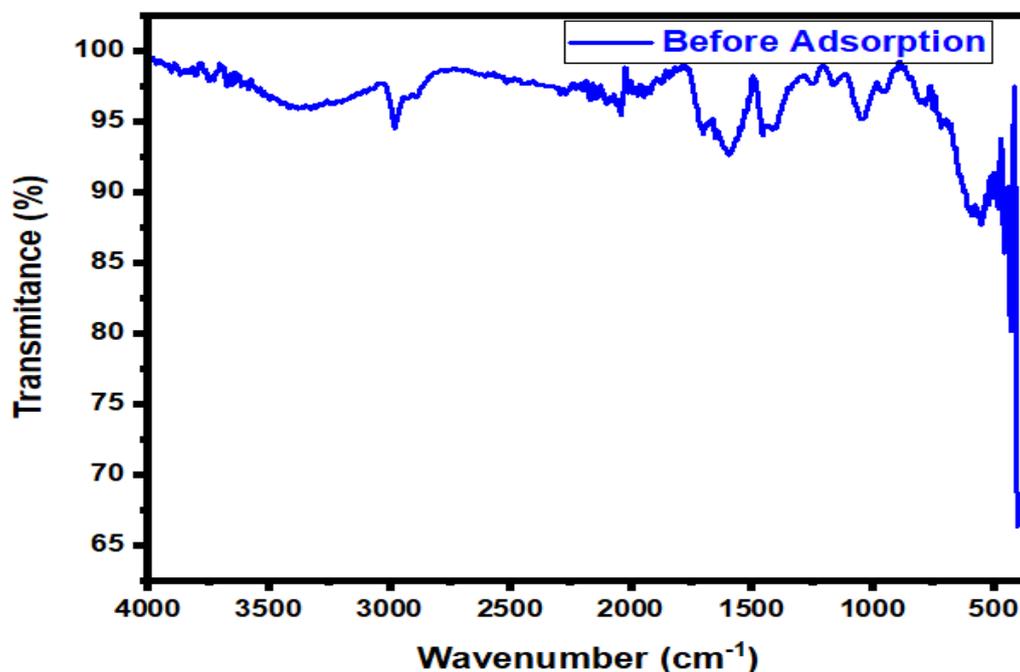


Figure III.2 : Spectroscopie infrarouge des boues

III.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X a été évaluée pour déterminer les propriétés structurales de l'adsorbant. Comme le montre la figure III.3.

Le diffractogramme de DRX des boues démontre la présence de phases amorphes et cristallines. Le pic observé à 21° est lié à la présence de phase d'alumine (Al_2O_3) [5]. De plus, les pics détectés à environ $31,66^\circ$ et $45,38^\circ$, respectivement, suggèrent que le contenu de ces boues est de la silice (SiO_2), de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et de l'alumine (Al_2O_3) [7].

Ces résultats concordent avec ceux rapportés dans des études antérieures sur divers matériaux de boues, qui ont également identifié l'aluminium et la silice comme composants prédominants dans la composition des boues, comme les boues collectées dans une station d'épuration d'eau potable [8] et les boues d'alun obtenues dans une station d'épuration des eaux usées. [9, 10]

De plus, la coexistence de différentes phases pourrait améliorer les performances d'adsorption des boues en offrant une surface hétérogène avec une variété de sites actifs adsorbants.

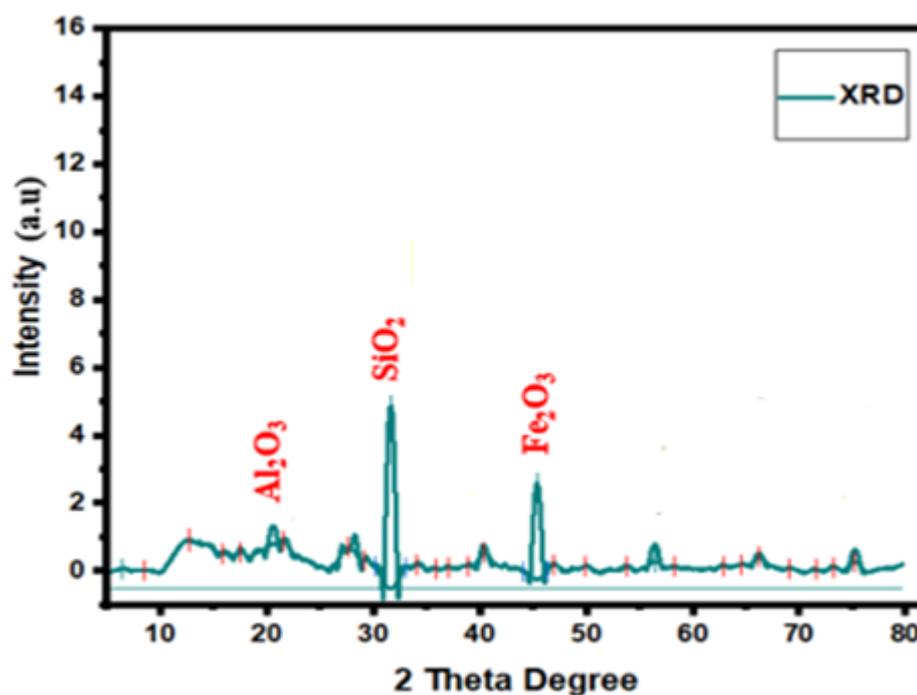


Figure III.3 : Analyse par DRX des boues

III.2.4. pH du point de zéro charge (pH_{pzc})

La charge de surface de l'adsorbant est l'un des paramètres clés influençant le mécanisme d'adsorption [11]. Celle de l'adsorbant à base de boue est représentée dans la figure III.4, afin d'identifier ce facteur comme un élément significatif du processus d'adsorption.

Le point de charge zéro (pH_{pzc}) est le paramètre correspondant au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nette nulle. Pour déterminer le pH_{pzc} de la boue, nous avons utilisé la méthode décrite par Kalhori et al. [12]

Le point de charge zéro (pH_{pzc}) a été déterminé à 4,9 indiquant que la surface de la boue est chargée positivement à un pH inférieur à cette valeur, et négativement à un pH supérieur. En théorie, les interactions électrostatiques devraient favoriser l'adsorption d'un adsorbat chargé positivement à des pH supérieurs au pH_{pzc}. Cependant, dans le cas de l'aniline, cette tendance n'est pas observée.

La structure moléculaire de l'aniline varie en fonction du pH de la solution, ce qui influence son comportement d'adsorption.

En conditions acides (pH < pH_{pzc}), la surface chargée positivement de la boue peut interagir avec les molécules d'aniline via des interactions π - π , des liaisons hydrogène et le remplissage des pores, ainsi que par un mécanisme de remplissage des pores.

Cependant, lorsque le pH augmente de 5 à 8 (pH > pH_{pzc}), la capacité d'adsorption diminue, passant de 58,23 à 12,62 mg/g. Cette diminution pourrait s'expliquer par une baisse de l'affinité entre la surface des boues et les molécules d'aniline.

Cette tendance est cohérente avec les résultats de la littérature. Par exemple, l'efficacité d'adsorption de l'aniline par des adsorbants à base de biochar a diminué lorsque le pH est passé de 6 à 10, passant de 96,6 % à 92,95 %. De même, pour l'oxyde de graphène magnétique, l'efficacité d'élimination a diminué de 46 % à 17 % lorsque le pH a augmenté de 5,5 à 8,5.[13]

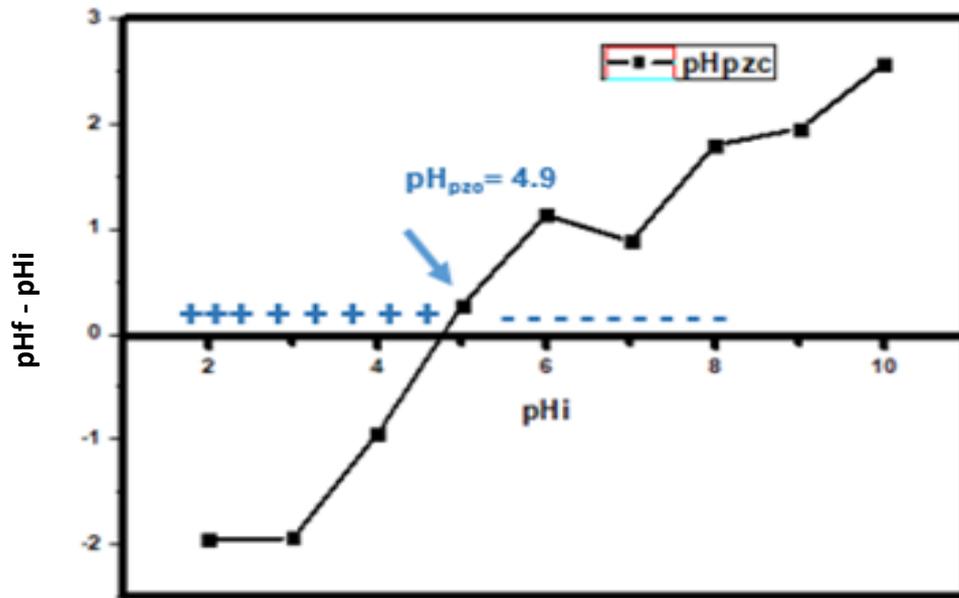


Figure III.4 : pH du point de zéro charge de boue

Tableau III. 2: Valeurs de pH pour le point de charge zéro (pH_{pzc}) de quelques phases solides (d'après Behra et al., 1999 dans Louche, 2009) [14]

Matériel	pH _{pzc}	Matériel	pH _{pzc}
α -Al ₂ O ₃ (corundium)	9,1	β -MnO ₂ (birnessite)	7,2
α -Al(OH) ₃ (gibbsite)	5,0	SiO ₂ (quartz)	2,0-3,0
γ -AlOOH (boehmite)	8,2	TiO ₂ (anatase, rutile)	6,3
BeO	10,2	ZrO ₂	6,4
CuO (tenorite)	9,5	ZrSiO ₄	5,0
Fe ₃ O ₄ (magnetite)	6,5	Albite	2,0
α -FeOOH (goethite)	7,8	Chrysolithe	> 10
α -Fe ₂ O ₃ (hematite)	8,5	Feldspars	2-2,4
FeOOH (amorphe)	8,1	Kaolinite	4,6
MgO	12,4	Latex	8,0
δ -MnO ₂ (vernadite)	2,8	Montmorillonite	2,5

III.3. Conclusion

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition de l'effluent à traiter...).

Pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption des polluants nitrés (pour notre cas, l'Aniline et la Pyridine) sur notre adsorbant, nous avons jugé utile de caractériser cet adsorbant. Il est intéressant de rappeler ici que le matériau utilisé est la boue. Il s'agit de la mesure de la surface spécifique par la méthode BET, la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie infrarouge, et le point de zéro charge (pH_{pzc}). Les résultats obtenus montrent que :

- ✚ La détermination de la composition minéralogique de la boue utilisé par la diffraction des rayons X à montré l'existence de phases amorphes et cristallines de boue.
- ✚ Le matériau étudié est un matériau mésoporeu, avec une taille moyenne de pores de 3,85 nm et une surface spécifique de 7,38 m²/g. Cette valeur est inférieure à celles rapportées pour d'autres boues d'alun, notamment celles issues d'une station d'épuration à l'ouest d'Alger ($S_{\text{BET}} = 29,86 \text{ m}^2/\text{g}$), d'un centre de production d'eau en Belgique ($S_{\text{BET}} = 26,8 \text{ m}^2/\text{g}$) et d'une station d'épuration en Australie ($S_{\text{BET}} = 21,62 \text{ m}^2/\text{g}$).
- ✚ Le pH du point de zéro charge (pH_{PZC}) de l'adsorbant est égal à 4,9. Cela signifie que la surface de la boue est chargée positivement lorsque le pH est inférieur à cette valeur, et négativement lorsque le pH est supérieur.

III. 4. Références

- [1] D.H.Everett, K.S.W.Sing, «Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,» vol. 57, n° 14, pp. 603-619, 1985.
- [2] I.Stud Sci, Catal, K. S. Sing, Elsevier , vol. 62, pp. 1-9, 1991.
- [3] A. Maamiou, Z. Salem, D. Ziani, R. Kamel, L. Djekoune, «Phosphate adsorption on dried alum sludge: Modeling and application to treatment of dairy effluents,» vol. 252, n° 1118976, 2024.
- [4] J. Bergmans, K. Broos, M. Everaert, «Granulation and calcination of alum sludge for the development of a phosphorus adsorbent: From lab scale to pilot scale,» vol. 279, n° 1111525, 2021.
- [5] S. Ryu, S.-W. Park, L. Wang, D. C. Tsang, K. Baek, E.-K. Jeon, vol. 176, pp. 54-62, 2018.
- [6] R. Mouratib, «Efficiency of dry drinking water treatment sludge as adsorbent for methylene blue and acid red 97 removal from aqueous solutions,» vol. 318, n° 1100372, 2024.
- [7] P. Meng, H. Pei, W. Hu, Y. Chen, Q. Hou, vol. 229, pp. 31-35.
- [8] M. Tantawy, «Characterization and pozzolanic properties of calcined alum sludge,» vol. 61, pp. 415-421.
- [9] D. Abdessemed, A. Szymczyk, L. Mazari, «Evaluating Reuse of Alum Sludge as Coagulant for Tertiary Wastewater Treatment,» 2018.
- [10] M. Duc Nguyen, «Investigation on removal of perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorohexane sulfonate (PFHxS) using water treatment sludge and biochar,» vol. 338, n° 1139412, 2023.

- [11] A. K. Patri, Jeffrey D. Clogston, «Zeta Potential Measurement,» pp. 63-70, 2011.
- [12] T. J. Al-Musawi, E. Ghahramani, H. Kazemian, E. M. Kalhori, «Enhancement of the adsorption capacity of the light-weight expanded clay aggregate surface for the metronidazole antibiotic by coating with MgO nanoparticles: Studies on the kinetic, isotherm, and effects of environmental parameters,» *Chemosphere*, 2017.
- [13] X.jiang, H. Yun-guo, L. Guang-ming Zeng, H. Wang, X, Hu, «Effect of aniline on cadmium adsorption by sulfanilic acid-grafted magnetic graphene oxide sheets,» *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014.
- [14] J. Douch, F, Binde, Philippe Behra, «Sorption Mechanisms at the Solid-Water Interface,» pp. 1-13, 1999.
- [15] H. Guo, «Preparation of three kinds of efficient sludge-derived adsorbents for metal ions and organic wastewater purification,» vol. 17, n° %1105671, 2024.
- [16] Jingqin. J, «Mechanistic insights of removing pollutant in adsorption and advanced oxidation processes by sludge biochar,» Elsevier, vol. 430, n° %1128375, 2022.
- [17] H. Wang, B. Wu, «Influential mechanism of water occurrence states of waste-activated sludge: Potential linkage between water-holding capacity and molecular compositions of EPS,» Elsevier , vol. 213, n° %1118169, 2022.
- [18] X. Guo, B. Liu, G. Song, S.Hei, «Excess sludge adsorption used as the enhanced pre-treatment of coal gasification wastewater: Adsorption performance and mechanism,» vol. 12, n° %1112162, 2024.
- [19] B. Mohammed, H. Al-Jassasi, H. Mohammed, S. Al-Sawafi. H. Gharib, N. R Rahman, M. Nasir, S. Najmul Hejaz Azmi, «Optimization for synthesis of silver nanoparticles through response surface methodology using leaf extract of *Boswellia sacra* and its application in antimicrobial activity,» vol. 193, n° %1497, 2021.

CHAPITRE

IV

IV.1. Introduction

L'élimination physique des composées organiques nitrées peut être évaluée par différents processus qui permettent d'éliminer ces composés dans les eaux usées, qui peuvent être causé des problèmes de l'environnement et de la santé.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'élimination des deux polluants organiques nitrées toxiques tels que l'Aniline et la Pyridine. Dans ce but, on a choisi le procédé d'adsorption comme technique physique d'élimination de ces contaminants. Ce chapitre comporte également une analyse approfondie du processus d'adsorption et une description des protocoles expérimentaux utilisés pour les différents tests et les principaux paramètres influençant le processus d'adsorption de l'Aniline et le Pyridine sur les boues.

*Aniline***IV.2. Etude de l'adsorption de l'Aniline****IV.2.1. Détermination du λ_{\max}**

A fin de déterminer la bande d'adsorption maximale λ_{\max} de l'Aniline mis à l'épreuve, une solution diluée de polluant a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible piloté par ordinateur. La longueur d'onde maximale est obtenue par balayage automatique du domaine spectral 200-800nm (Figure IV.1). Le résultat a permis la détermination de la valeur de la longueur d'onde maximale qui se situe à 281 nm.

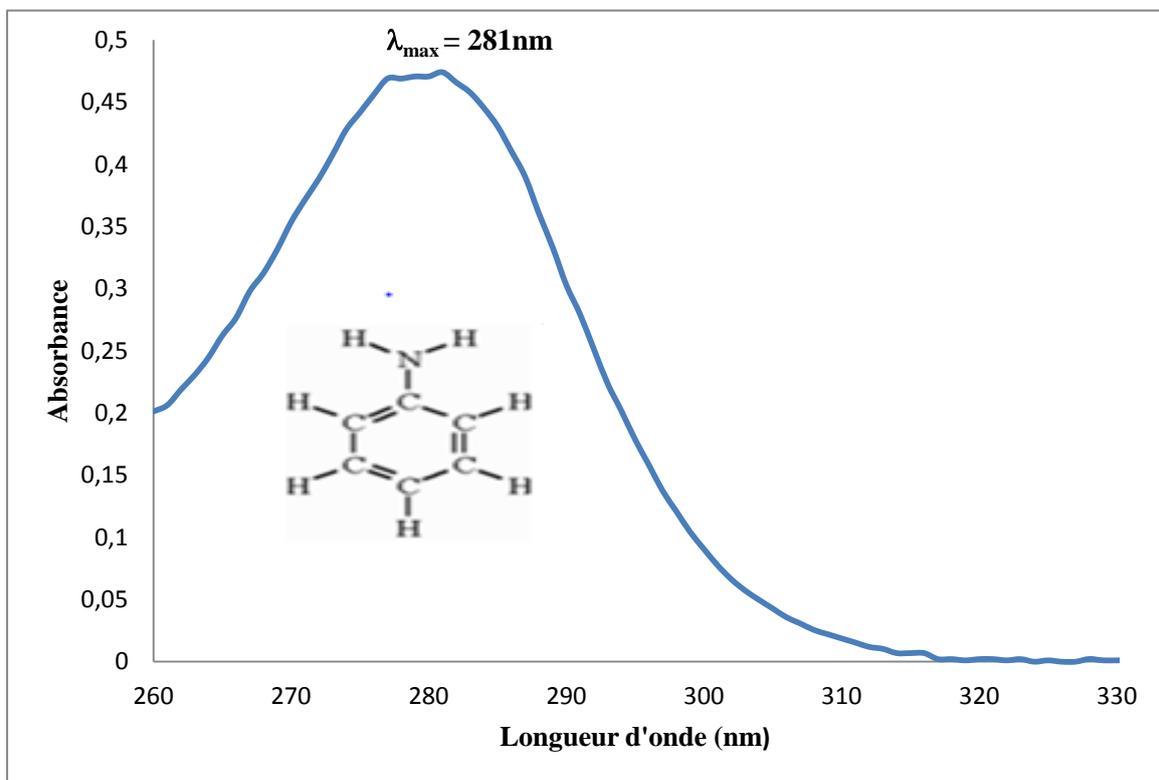


Figure IV.1 : Spectre d'absorption de l'Aniline

IV.2.2. Détermination de la courbe d'étalonnage

Afin de calculer la concentration du polluant correspondante à chaque absorbance mesurée, nous avons créé une série d'échantillons pour construire une courbe d'étalonnage. Pour ce faire, nous avons préparé des solutions filles (par dilution successive) à partir de la solution mère de l'Aniline de concentration allant de 20 à 100 mg/L. Les lectures des absorbances de chaque solution sont faites sur le spectrophotomètre UV-Vis à la longueur d'onde 281 nm.

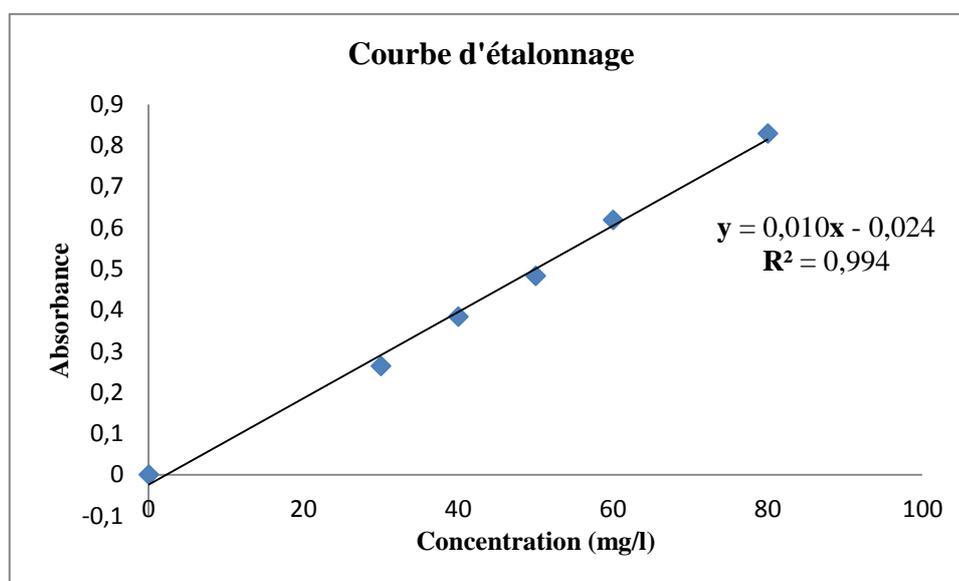


Figure IV.2 : Courbe d'étalonnage de l'Aniline

L'établissement de la courbe de l'absorbance A en fonction de la concentration C nous fournit une droite qui suit de manière cohérente la Loi de Beer-Lambert avec un coefficient de corrélation égal à 0.99 indiquant un ajustement linéaire. L'équation utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée en Aniline est exprimé par la relation suivante :

$$A = 0.010 \times C - 0.024 \quad (\text{IV.1})$$

IV.2.3. Protocole expérimental des paramètres affectant l'adsorption

L'application à l'adsorption est réalisée sur l'Aniline. Divers paramètres sont étudiés en vue de suivre leur influence sur l'adsorption. En premier temps, nous avons étudié l'effet du pH, effet de la masse de l'adsorbant, l'adsorption en fonction du temps de contact, et l'effet de la concentration initiale en polluant, et finalement l'effet de la température.

Pour les différentes expériences, la masse de l'adsorbant a été fixée à 0.02 g, le volume de la solution des polluants à 20 ml et sa concentration initiale à 100 ppm. Les analyses d'adsorption ont été appliquées à température 25°C ambiante. La quantité adsorbée en (mg/g) est calculée par la relation suivante :

$$Q = \frac{c_0 - c_e}{m} \times v \quad (\text{IV.2})$$

IV.2.3.1. Effet du pH

La structure moléculaire de l'adsorbant d'aniline varie en fonction du pH de la solution, influençant ainsi l'adsorption. Il a été démontré que les réactions d'hydrolyse acide et alcaline de l'aniline se produisent dans des conditions de pH faible ou élevé [1].

Par conséquent, l'effet du pH a été réalisé à des valeurs de pH variant de 5 à 8. Comme le montre (la figure IV.3), la capacité d'adsorption a diminué de 58,23 à 12,62 mg/g dans la solution de pH augmentant de 5 à 8. Un comportement similaire a été observé dans l'adsorption d'aniline en utilisant différents adsorbants, dans lesquels l'efficacité d'élimination a diminué avec l'augmentation du pH de la solution.

Par exemple, pour l'adsorption d'aniline à l'aide d'un adsorbant à base de biochar, l'efficacité d'élimination a diminué de 96,6 à 92,95 % lorsque le pH a augmenté de 6 à 10[1], et également l'adsorption d'aniline à l'aide d'oxyde de graphène magnétique a diminué de 46 à 17 % lorsque le pH a augmenté de 5,5 à 8,5[2].

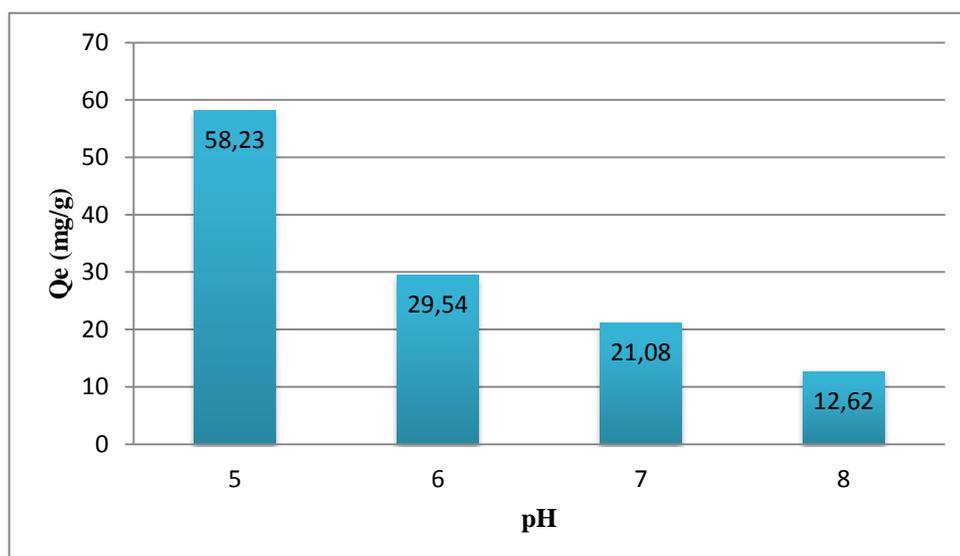


Figure IV.3 : Effet du pH sur l'adsorption de l'Aniline

IV.2.3.2. Effet de masse de l'adsorbant

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption d'aniline a été étudié en faisant varier la masse de l'adsorbant de 0,025 à 0,20 g. Comme le montre (la figure IV.4).

Les résultats ont démontré que la capacité d'adsorption diminuait de 74,12 à 33,24 mg/g lorsque la masse de l'adsorbant augmentait respectivement de 0,025 à 0,20 g. Ce phénomène est probablement dû à la sédimentation des particules de l'adsorbant et peut également être dû à la formation d'agrégats lorsque le rapport solide/liquide est élevé [3]. Par conséquent, 0,02 g a été choisie comme quantité optimale d'adsorbant.

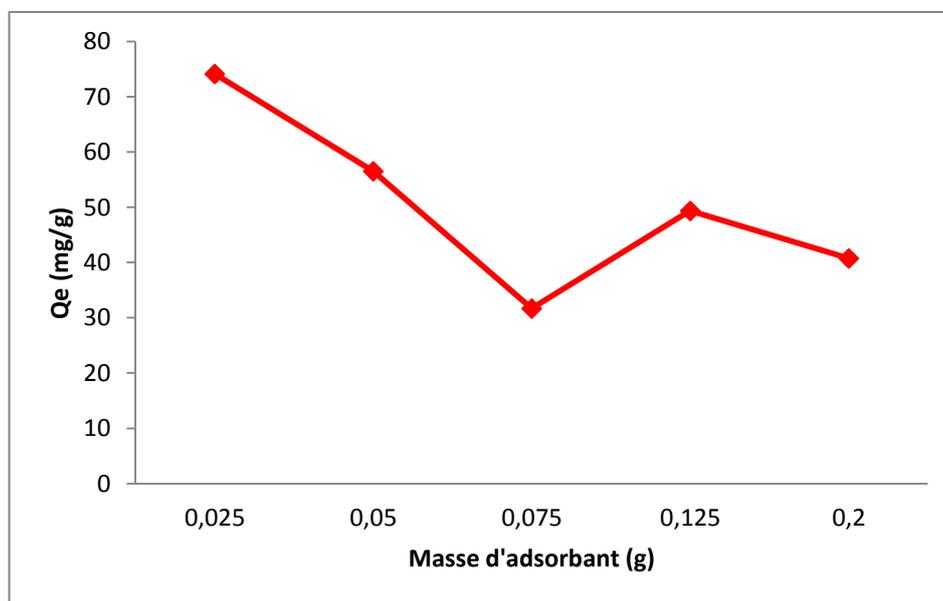


Figure IV.4 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de l'Aniline

IV.2.3.3. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de l'Aniline sur l'échantillon de boue est présenté à (la Figure IV.5).

On a observé que l'élimination des molécules d'Aniline se faisait rapidement au cours dans les 15 premières minutes du processus avec environ 50 % d'élimination des molécules. Par la suite, le processus d'adsorption a atteint l'équilibre après environ 60 min de temps de contact, indiquant que les molécules d'aniline occupaient les sites d'adsorption disponibles à la surface de l'adsorbant [1].

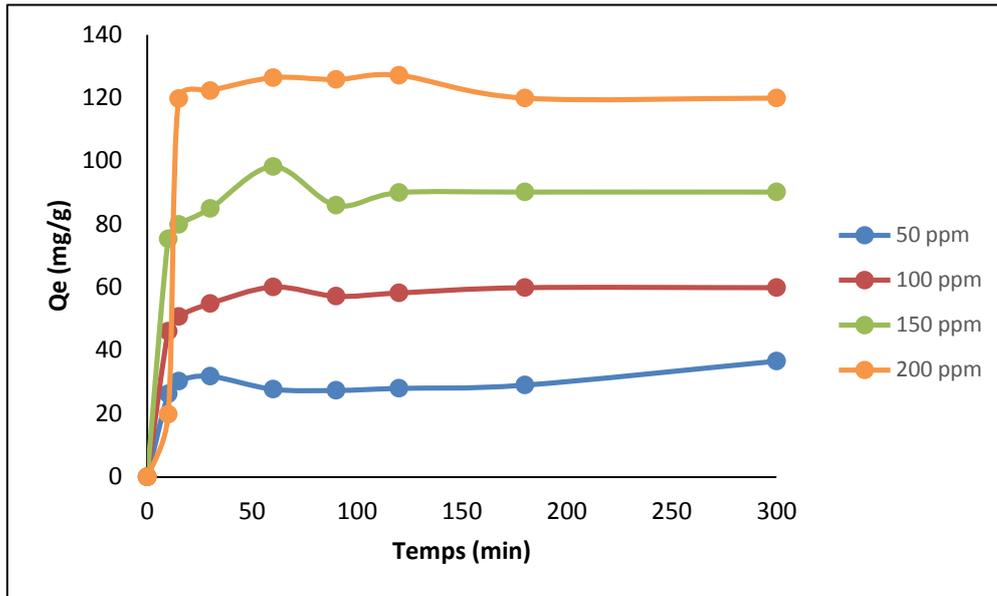


Figure IV.5 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'Aniline

IV.2.3.4. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption de l'Aniline a été étudié en faisant varier la concentration du polluant de 25 à 220 ppm. Selon les résultats présentés dans (la figure IV.6), la capacité d'adsorption croît avec l'augmentation des concentrations initiales de l'Aniline et il n'y a pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées, la valeur la plus élevée est de 220 mg/l. Ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que l'adsorbant peut adsorber de plus grandes quantités de polluant.

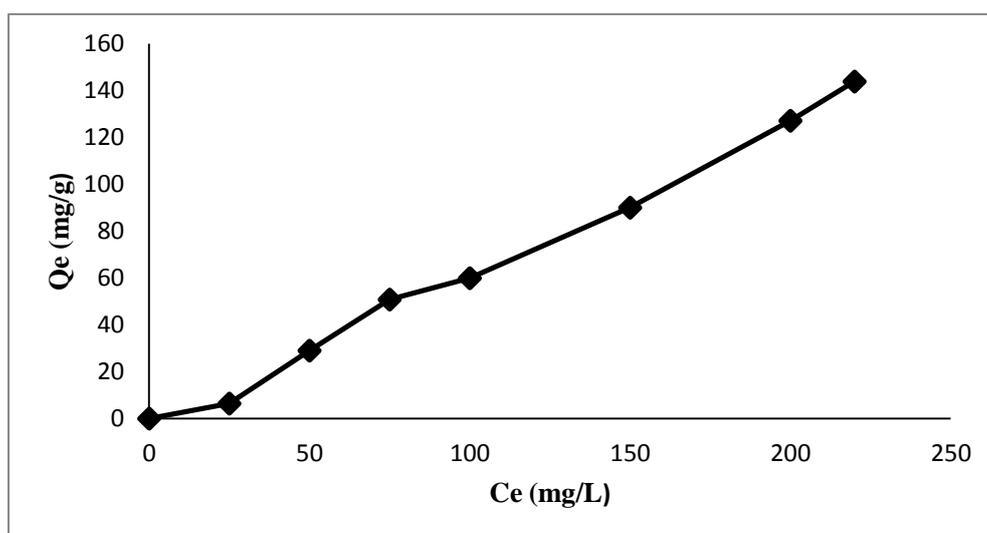


Figure IV.6 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de l'Aniline

IV.2.4. Cinétique de l'adsorption

Les modèles cinétiques d'adsorption ont été utilisés pour l'identification et l'interprétation des données cinétiques du procédé de l'adsorption des polluants, et étudier les mécanismes de transfert de masse durant l'adsorption. [4]

L'étude expérimentale de la cinétique a été décrite à l'aide des modèles de pseudo-premier ordre **PFO**, de pseudo-second ordre **PSO** et d'Elovich. Le choix entre les modèles dépend de la nature des données expérimentales, de la complexité du système et de l'objectif de l'étude. Le modèle pseudo-premier ordre est rapide et simple, mais le modèle pseudo-second ordre est généralement plus précis et offre une meilleure capacité de prédiction.

IV.2.4 .1. Cinétique du pseudo-premier ordre

L'équation de modèle du pseudo-premier ordre PFO est suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 t \quad (\text{IV.3})$$

Avec :

- ✓ Q_e : Est la capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g)
- ✓ Q_t : Est la capacité d'adsorption au temps en (mg/g)
- ✓ K_1 : Est la constante de vitesse du modèle de PFO en (min^{-1})
- ✓ t : Est le temps en (min).[5,6]

Figure IV.7 présenté le tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de Temps, et les constantes de vitesse d'adsorption K_1 et $Q_{t(\text{cal})}$ de l'Aniline sur la boue ont été calculées à partir du tracé des données expérimentales. Tableau IV.1 résume les paramètres cinétiques de modèle du pseudo-premier ordre de l'Aniline.

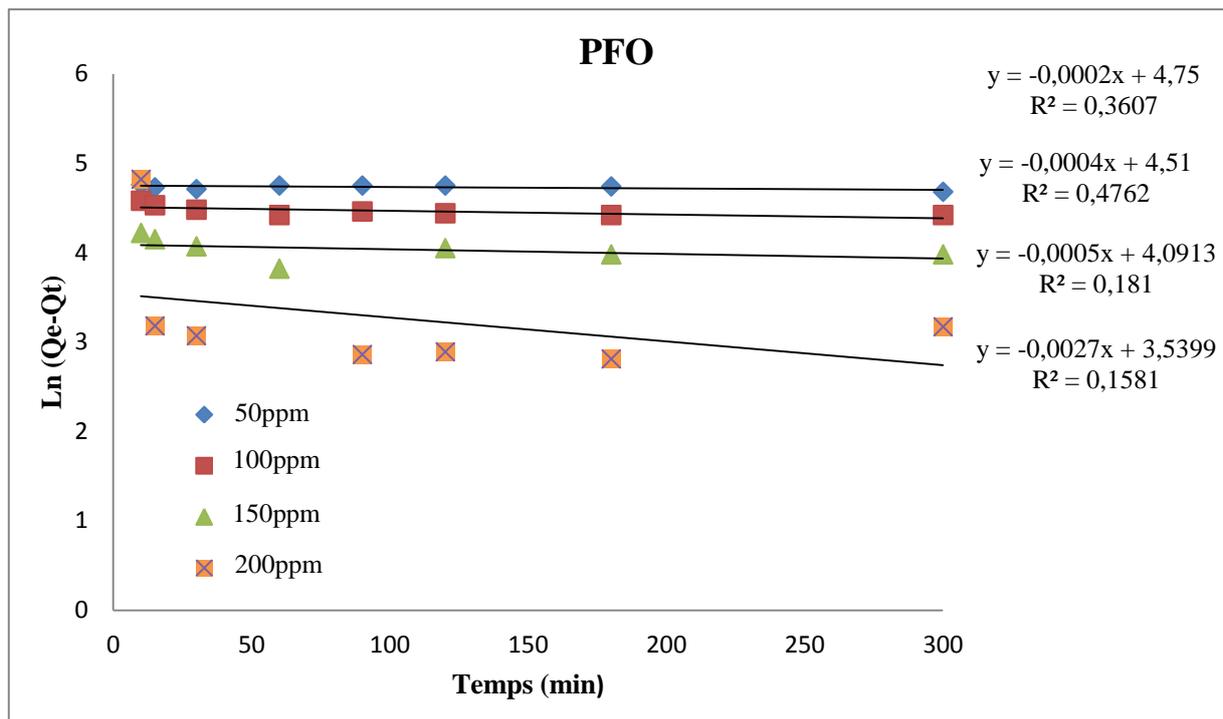


Figure IV.7 : Cinétique d’adsorption de l’Aniline par le modèle du pseudo-premier ordre

Tableau IV.1. Paramètres cinétique d’adsorption du pseudo-premier ordre de l’Aniline

C_0 (mg/L)	$Q_{t(exp)}$ (mg/g)	$Q_{t(cal)}$ (mg/g)	K_1 (l/min)	R^2
50	28.98	5.77E+08	0.0002	0.3607
100	59.91	2.27E+05	0.0004	0.4762
150	90.00	1.19E+05	0.0005	0.1810
200	127.11	1.27E+04	0.0027	0.1581

IV.2.4.2. Cinétique du pseudo-deuxième ordre

L’équation de modèle du pseudo-deuxième ordre PSO est suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \tag{IV.4}$$

Avec :

- ✓ Q_e : Est la capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g)
- ✓ Q_t : Est la capacité d'adsorption à différents instants en (mg/g)
- ✓ K_2 : Est la constante de vitesse du modèle de PSO en ($g.mg^{-1}.min^{-1}$). [6]

Figure IV.8 montré le tracé de (T/Q_t) en fonction de Temps, et les constantes de vitesse d'adsorption K_2 et $Q_{t(cal)}$ de l'Aniline sur la boue ont été calculées à partir du tracé des données expérimentales. Les paramètres cinétiques de modèle du pseudo-deuxième ordre sont résumés dans le tableau IV.2.

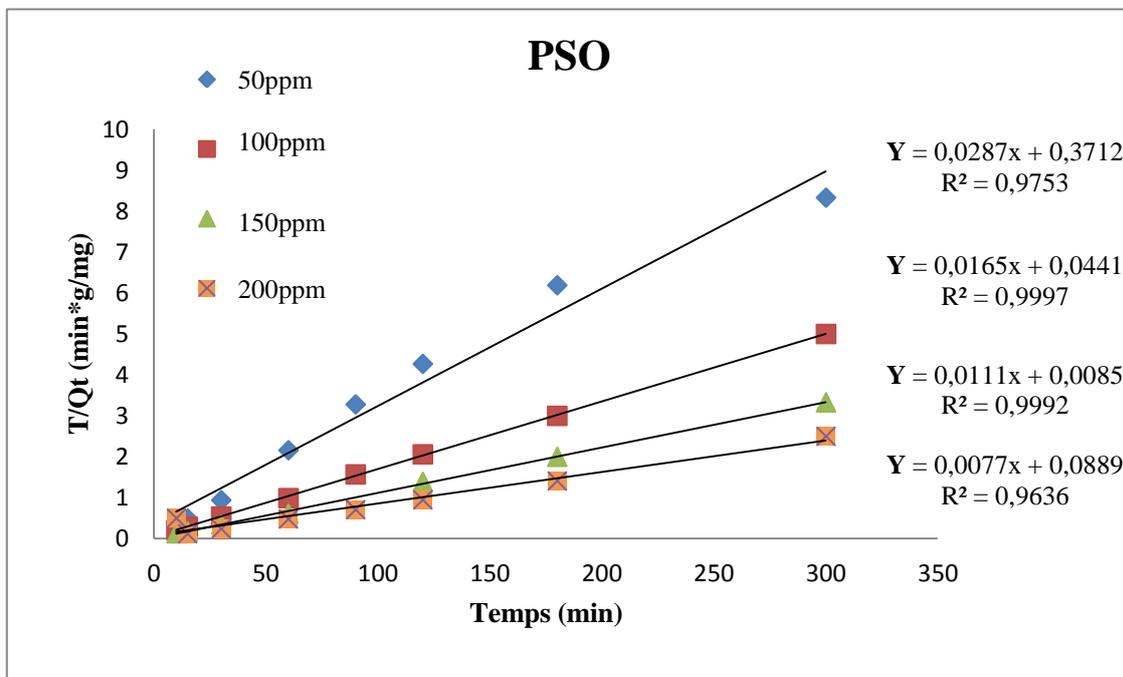


Figure IV.8 : Cinétique d'adsorption de l'Aniline par le modèle du pseudo-deuxième ordre

Tableau IV.2. Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo-deuxième ordre de l'Aniline

C_0 (mg/L)	$Q_{t(exp)}$ (mg/g)	$Q_{t(cal)}$ (mg/g)	K_2 (l/min)	R^2
50	28.98	34.84	0.0022	0.9753
100	59.91	60.60	0.0061	0.9997
150	90.00	90.09	0.0144	0.9992
200	127.11	129.87	0.0006	0.9636

IV.2.4.3. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est l'une des plus couramment utilisées pour décrire la cinétique de la chimisorption hétérogène des gaz sur les surfaces solides. Il a été utilisé dans la cinétique pour analyser les processus de sorption et de désorption. Cette relation peut être exprimé comme indiqué dans l'équation :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{IV.5})$$

Avec :

- ✓ Q_t : Est la capacité de sorption au temps t (mg/g)
- ✓ α : Taux de sorption initial dans le modèle d'Elovich (mg/g.min)
- ✓ β : Constante liée à l'étendue de la couverture de surface et à l'énergie d'activation pour la chimisorption dans le modèle d'Elovich (g/mg). [7]

Figure IV.9 montré le tracé de (Q_e) en fonction de $\ln(t)$ et les constantes α et β ont été calculées à partir du tracé des données expérimentales. Les paramètres cinétiques du modèle d'Elovitch sont résumés dans le Tableau IV.3, et les valeurs de R^2 variaient entre 0,18 et 0,81.

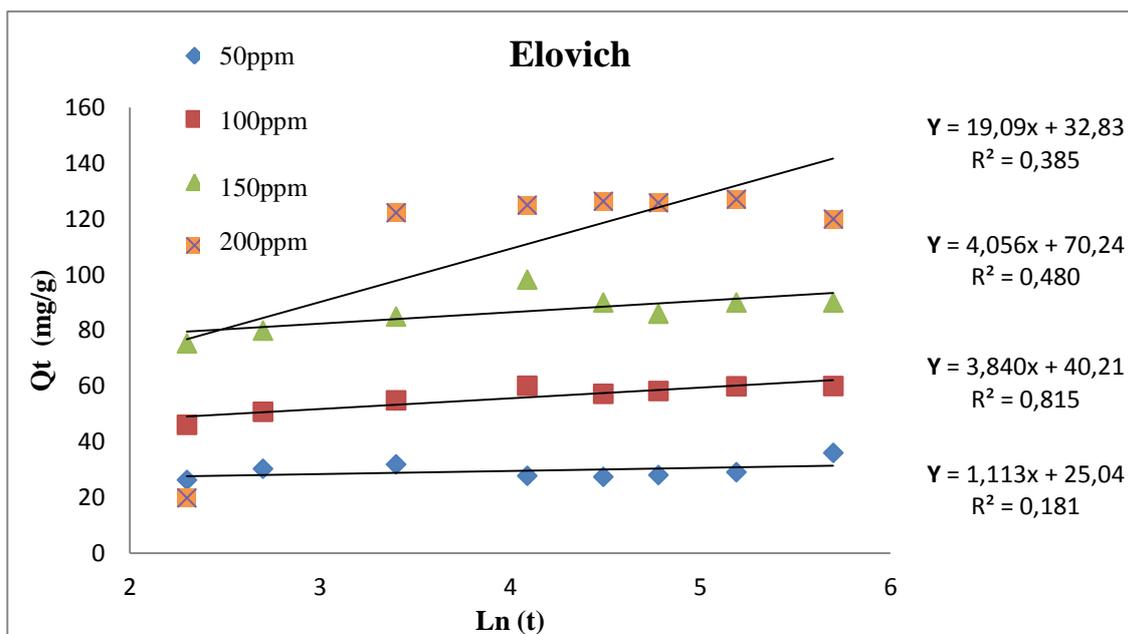


Figure IV.9 : Cinétique d'adsorption de l'Aniline par le modèle d'Elovich

Tableau IV.3. Paramètres cinétique d'adsorption par le modèle d'Elovich de l'Aniline

C_0 (mg/L)	α (mg/g.min)	β (g/mg)	R^2
50	6.33E+09	0.897	0.1816
100	1.34E+05	0.260	0.8157
150	1.33E+08	0.246	0.4802
200	1.05E+02	0.052	0.3853

IV.2.4. 4. Interprétation des résultats

L'étude cinétique expérimentale de l'Adsorption de l'Aniline sur l'adsorbant de boue a été décrite à l'aide des modèles du pseudo premier et deuxième ordre et le modèle d'Elovich, les résultats montrés que :

Le modèle de pseudo-deuxième ordre a un coefficient de corrélation plus élevé ($0.96 < R^2 < 0.99$), comparé au modèle de pseudo-premier ordre ($0.15 < R^2 < 0.47$), et au modèle d'Elovich ($0.18 < R^2 < 0.81$), pour des concentrations initiales de l'Aniline de 50, 100, 150 et 200 mg/L.

De plus, l'excellente cohérence du modèle PSO indiqué que la chimisorption peut être impliquée dans le mécanisme d'adsorption des molécules d'aniline sur l'adsorbant de boue [8].

Nous avons aussi observé que la valeur de la quantité adsorbée théorique (Q_{cal}) du modèle de pseudo-deuxième ordre était proche de la valeur (Q_{exp}) de la capacité d'adsorption d'équilibre. De même, l'adsorption de l'aniline sur différents adsorbants a été étudiée dans des études précédentes, révélant que le modèle de pseudo-deuxième ordre PSO a fourni un meilleur ajustement pour décrire les données cinétiques, par exemple, l'adsorption de l'aniline sur l'oxyde de graphène / composite de chitosane [9], le chlorométhylé fonctionnalisé en polystyrène [10], la bio-sorbant de la jute [11].

IV.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Deux modèles d'isothermes ont été présentés pour comprendre le comportement de l'adsorbant et étudier les mécanismes contrôlant l'adsorption. Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux d'adsorption de polluant Aniline sur l'adsorbant de boue sont examinés par les modèles cinétiques de Langmuir, Freundlich.

IV.2.5.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle linéaire de l'isotherme de Langmuir est applicable lorsqu'une adsorption monocouche se produit sur une surface avec un nombre limité de sites de sorption identiques, comme décrit par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{(IV.6)}$$

Avec :

- ✓ C_e : Est la concentration à l'équilibre du polluant (mg/g) ;
- ✓ Q_e : Est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;
- ✓ K_L : Est la constante de modèle de Langmuir (L/mg) ;
- ✓ Q_m : Est la capacité d'adsorption maximale (mg/g). [12]

Figure IV.10 présente le tracé de (C_e/Q_e) en fonction de C_e et les paramètres de Langmuir calculés à partir du tracé des données expérimentales sont résumés dans le Tableau IV.4.

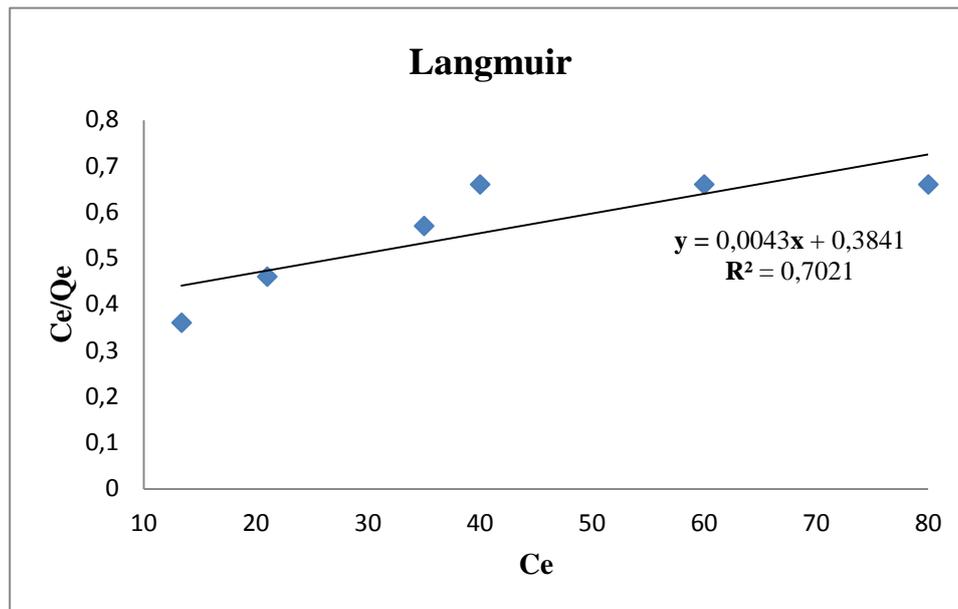


Figure IV.10 : Isotherme de Langmuir pour l’adsorption de l’Aniline par la boue

Tableau IV.4. Paramètres de l’isotherme de Langmuir d’adsorption de l’Aniline par la boue

$Q_m^{(cal)}$ (mg/g)	$Q_m^{(exp)}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	$< R_L <$	R^2
232.55	143.84	0.0111	$0.29 < R_L < 0.78$	0.7021

IV.2.5.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle linéaire de l’isotherme de Freundlich suppose que l’adsorption se produit sur une surface adsorbante hétérogène, c’est-à-dire une adsorption multicouche. Selon l’équation:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (IV.7)$$

Avec :

- ✓ C_e : Est la concentration à l’équilibre du polluant (mg/g) ;
- ✓ Q_e : Est la capacité d’adsorption à l’équilibre (mg/g) ;
- ✓ K_f : Est la constante de modèle de Freundlich (mg/g) ;
- ✓ $1/n$: Est l’intensité d’adsorption constante.

Figure IV.11 présente le tracé de $(\ln Q_e)$ en fonction de $\ln C_e$, et les paramètres de cette isotherme d'adsorption de l'Aniline sur l'adsorbant de boue, sont représentés dans (la figure IV.11) et regroupé dans (le Tableau IV.5).

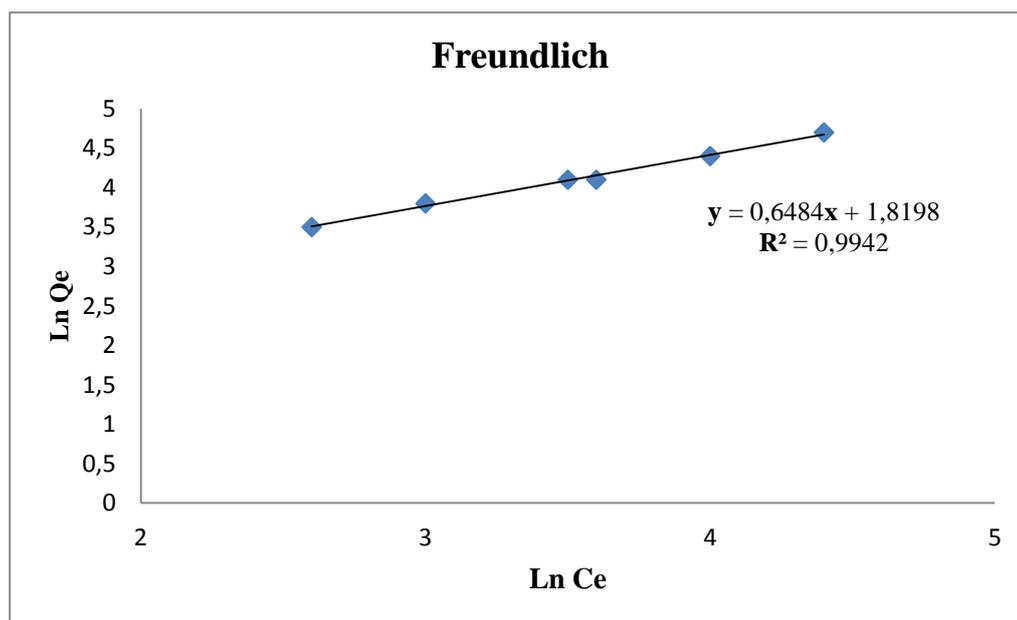


Figure IV.11 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'Aniline par la Boue

Tableau IV.5 : Paramètres de l'isotherme de Freundlich d'adsorption de l'Aniline par la Boue

K_f (mg/g)/(mg/L) ⁿ	1/n	R^2
6.1700	0.6484	0.9942

IV.2.5.3. Interprétation des résultats

L'adsorption isotherme à l'équilibre a été réalisée en faisant varier la concentration initiale d'aniline de 50 à 220 mg/L. (Les figures IV.10.11) présente la modélisation et l'ajustement des modèles de Langmuir et de Freundlich, et (les tableaux IV.3.4) répertorie les paramètres calculés.

Selon la valeur de coefficient de corrélation R^2 , les données expérimentales étaient mieux ajustées au modèle de Freundlich ($R^2 = 0,99$) par rapport au modèle de Langmuir ($R^2 = 0,7$).

De plus, un processus d'adsorption favorable a été démontré par la valeur de $1/n$ ($0 < 0,64 < 1$), suggérant une adsorption multicouche. En effet, ce modèle suppose une surface adsorbante hétérogène et que les sites actifs et leurs énergies sont distribués aléatoirement [13].

La capacité d'adsorption maximale de l'échantillon de boue a atteint 127,11 mg/g. Comparé aux autres adsorbants étudiés, l'adsorption d'aniline comme indiqué dans (le tableau IV.5) a montré que la capacité d'adsorption de la boue était compétitive, soulignant son potentiel non seulement en tant qu'adsorbant efficace et rentable, mais également en tant qu'approche durable pour la réutilisation des déchets.

Tableau IV.6 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption de l'aniline par rapport aux autres adsorbants.

Adsorbants	Conditions optimales expérimentales	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)	Référence
Oxyde de graphène modifié	0.2 g, 90 min, pH=7, 25°C	79,30	[14]
Micro plastiques de polystyrène	24h, pH=7, 25°C,	0,06	[15]
Bentonite modifiée	30 min, pH= 6, 25 °C,	37,04	[16]
Chitosane modifié	0.1g, 120 min, 25 °C	78,13	[9]
Biochar de coquille d'œuf	0.05 g 24h, pH=4, 25°C	27,00	[17]
Échantillon de boues	0.02 g 1 h, pH=5, 25 °C,	127,11	Le présent travail

IV.2.6. Etude thermodynamique

Figure IV.12 présente la courbe de $(\ln K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de l'Aniline par la boue. Et les paramètres thermodynamiques sont résumés dans le Tableau IV.7.

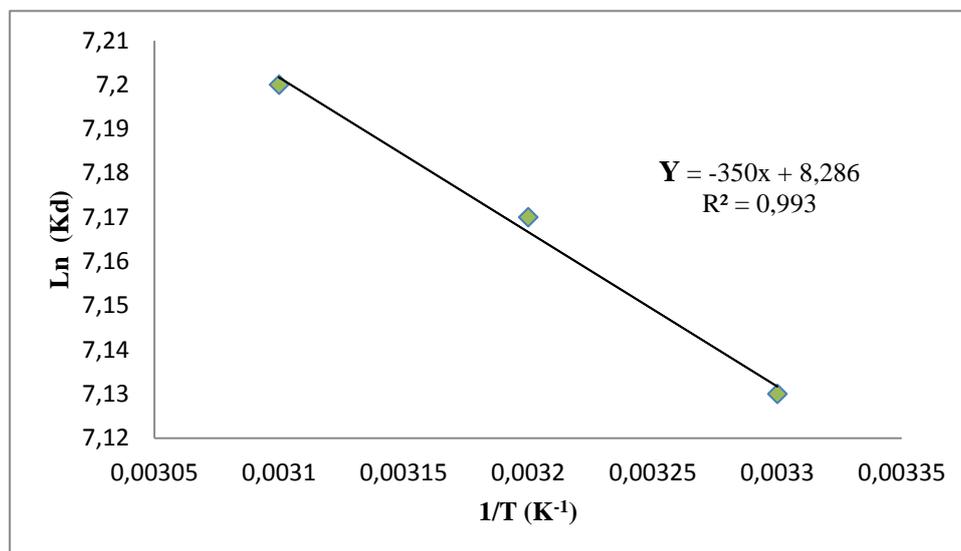


Figure IV.12 : Courbe des données thermodynamiques de l'adsorption de l'Aniline par la boue

Tableau IV.7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'Aniline par la boue

Température (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
303	-17,96	2,9	68,89
308	-18,36		
313	-18,73		

Le tableau IV.7 détaille les paramètres thermodynamiques de l'adsorption d'aniline. Les valeurs négatives de ΔG° (-17,96, -18,36 et -18,73 kJ/mol) indiquent que le processus d'adsorption s'est produit spontanément aux températures testées.

De plus, avec la valeur positive de ΔH° , le processus est considéré comme endothermique. Une valeur ΔH° relativement faible (2,9 kJ/mol) implique que l'adsorption physique est le mécanisme dominant d'adsorption d'aniline sur l'échantillon de boue.

Des processus endothermiques similaires pour l'adsorption d'aniline ont été décrits dans la littérature, y compris ceux utilisant de la biomasse lignocellulosique issue de fibres de jute [18] et de la kaolinite active [19].

De plus, la valeur positive de ΔS° (+68,89) indique un caractère aléatoire accru des molécules d'aniline à l'interface solide/solution pendant le processus d'adsorption [20].

IV.2.7. Caractérisation de la boue par analyse FTIR après l'adsorption

Figure IV.13. Présente le spectre FTIR après adsorption. Il a été observé une augmentation de ces pics révélant la vibration de C=C et N-H du cycle aromatique des molécules d'aniline. De plus, la large bande d'absorption de 3500 à 3250 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'étirement de la liaison C-H dans le cycle benzénique des molécules d'aniline. Cette large bande d'absorption peut également être attribuée à l'apparition d'une réaction de conjugaison π - π entre le cycle benzénique des molécules d'aniline et la surface de la boue. [21,22]

De plus, il a été observé un décalage dans la vibration d'étirement -OH de la boue, ce qui pourrait s'expliquer par une liaison hydrogène entre les atomes d'azote des molécules d'aniline et les groupes hydroxyles détectés à la surface de la boue. [23,24]

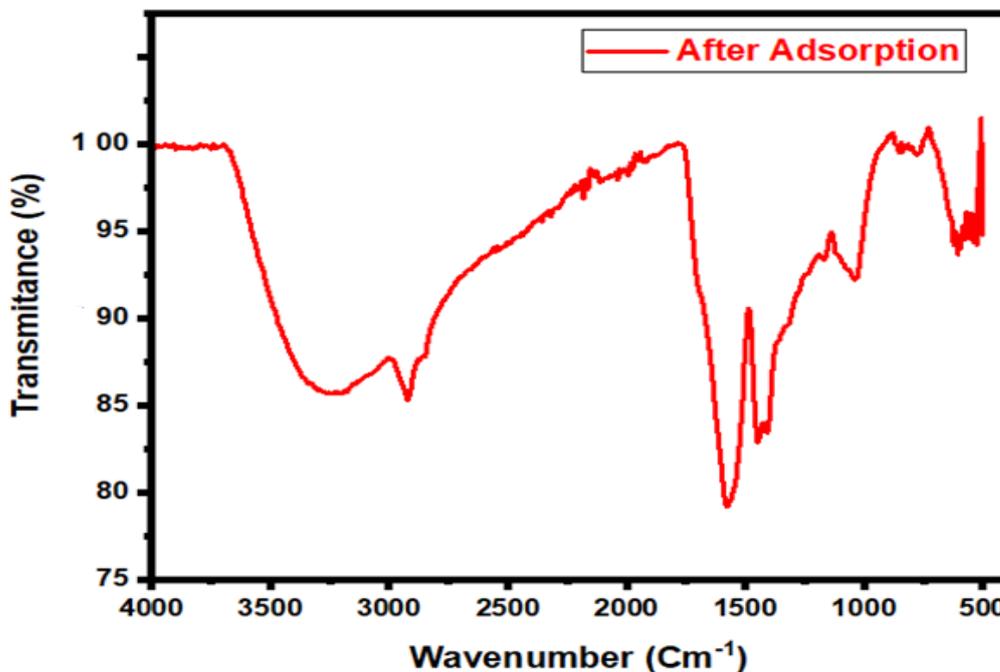


Figure IV.13 : Spectre FTIR des boues après adsorption de polluant Aniline

Pyridine

IV.3. Etude de l'adsorption de la Pyridine

IV.3.1. Détermination du λ_{\max}

A fin de déterminer la bande d'adsorption maximale λ_{\max} de la Pyridine mis à l'épreuve, une solution diluée de polluant a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible piloté par ordinateur. La longueur d'onde maximale est obtenue par balayage automatique du domaine spectral 200-800nm (Figure IV.14). Le résultat a permis la détermination de la valeur de la longueur d'onde maximale qui se situe à 255 nm.

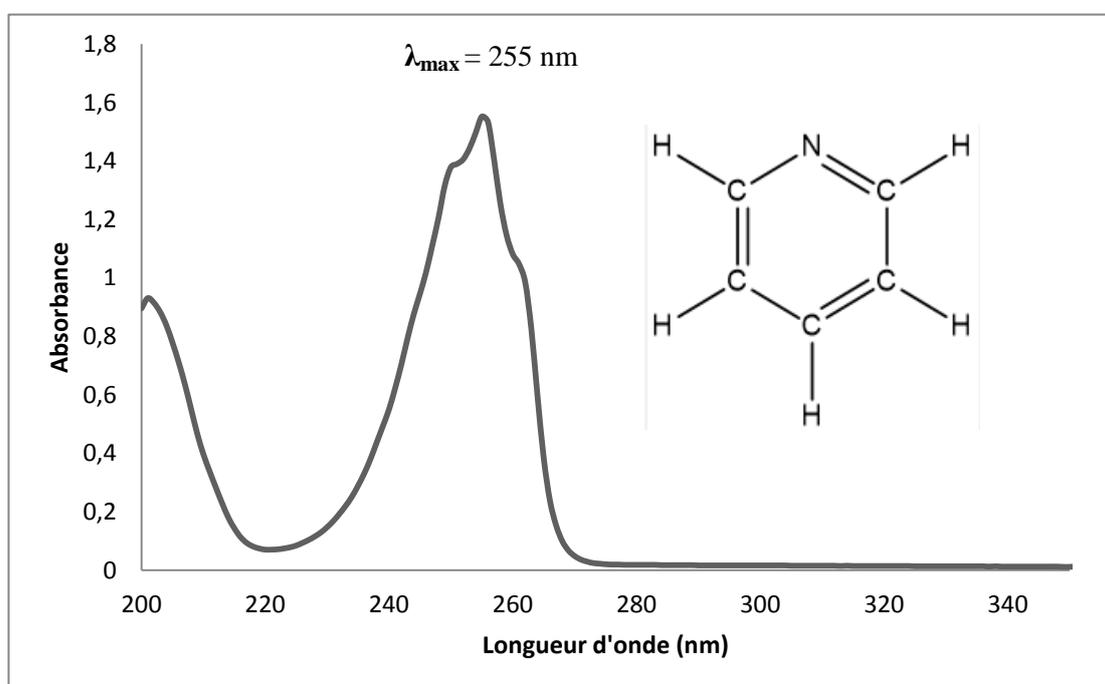


Figure IV.14 : Spectre d'absorption de la Pyridine

IV.3.2. Détermination de la courbe d'étalonnage

Afin de calculer la concentration du polluant correspondant à chaque absorbance mesurée, nous avons créé une série d'échantillons pour construire une courbe d'étalonnage. Pour ce faire, nous avons préparé des solutions filles (par dilution successive) à partir de la solution mère de la Pyridine de concentration allant de 10 à 75 mg/L. Les lectures des absorbances de chaque solution sont faites sur le spectrophotomètre UV-Vis à la longueur d'onde 255 nm.

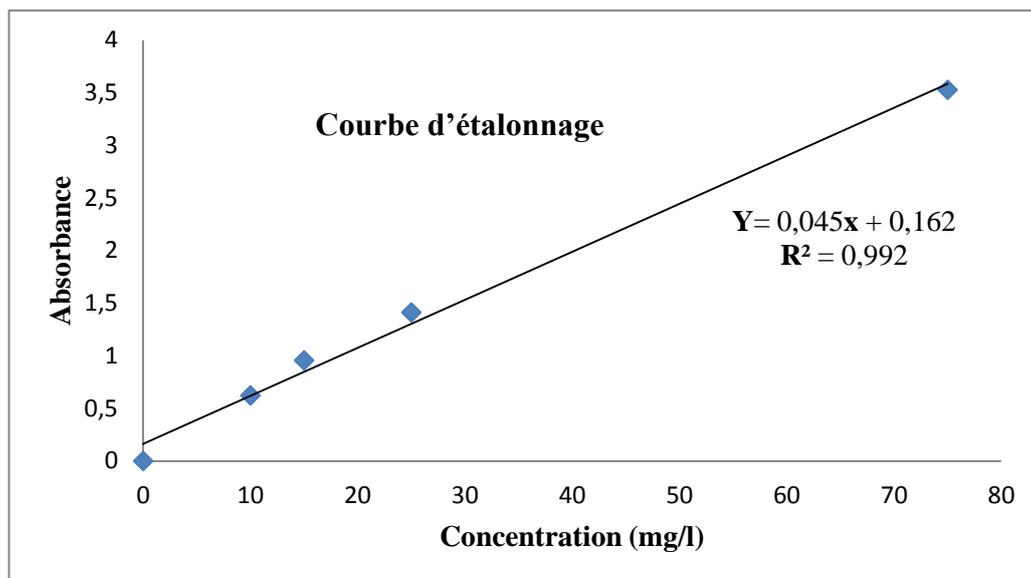


Figure IV.15 : Courbe d'étalonnage de la Pyridine

IV.3.3. Protocole expérimental des paramètres affectant l'adsorption

L'application à l'adsorption est réalisée sur la Pyridine. Divers paramètres sont étudiés en vue de suivre leur influence sur l'adsorption. En premier temps, nous avons étudié l'effet du pH, l'adsorption en fonction du temps de contact, et l'effet de la concentration initiale en polluant.

Pour les différentes expériences, la masse de l'adsorbant a été fixée à 0,02 g, le volume de la solution des polluants à 20 ml et sa concentration initiale à 25 ppm. Les analyses d'adsorption ont été appliquées à température 25°C ambiante.

IV.3.3.1. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute l'étude d'adsorption de la pyridine, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption.[25] Dans des conditions acides, la pyridine est convertie en forme PyH^+ par protonation basée sur la présence d'un doublet non liant sur l'azote, comme le montre la réaction suivante : $Py + H^+ \rightarrow PyH^+$. [26,27]

Le pH dans notre solution est ajusté successivement de 2 à 5 et est maintenu constant durant 30 à 60 min d'agitation pour la Pyridine, en utilisant les solutions de NaOH (0,1 N) et HCl (0,1 N) pour ajustement.

Les résultats montrent dans la (Figure IV.16) l'influence du pH sur l'adsorption de la Pyridine sur la boue, nous avons observé une meilleure efficacité d'adsorption à pH égal à 3. Et la capacité d'adsorption a diminué de 11,67 à 10,04 mg/g avec l'augmentation du pH de 3 à 5.

Par exemple, l'adsorption de la pyridine à partir d'une solution aqueuse sur deux types d'argiles purifiées : la kaolinite de sodium et la montmorillonite de sodium. L'efficacité d'élimination maximale à pH acides, avec des pics à environ pH 5,5 pour la kaolinite et à pH égale 4 pour la montmorillonite. A pH supérieur à 7, les molécules de pyridine ne se sorbent pas.[28]

Le pH du milieu de dilution conditionne le taux de la protonation des composés. La modification de la charge ionique de la surface du charbon est liée à la valeur du pH du milieu.[29]

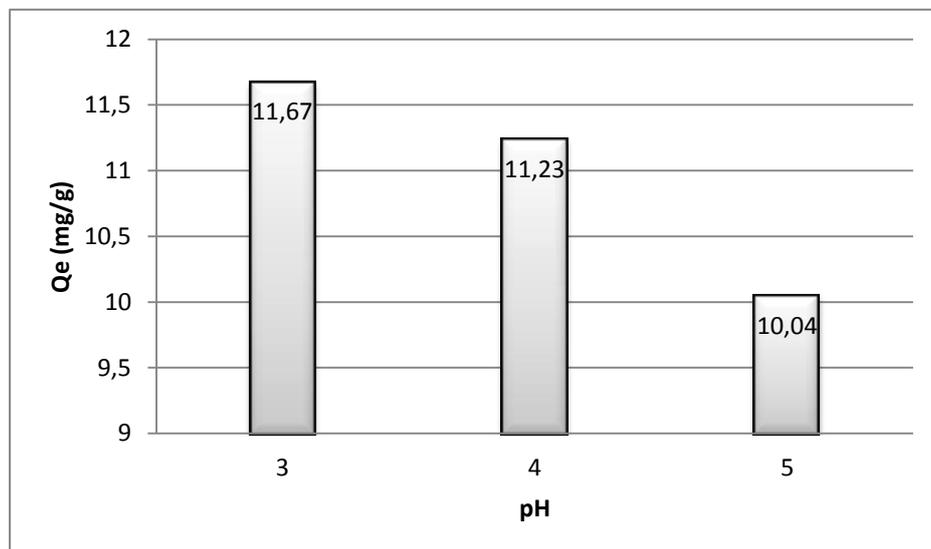


Figure IV.16 : Effet du pH sur l'adsorption de la Pyridine

IV.3.3.2. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de la Pyridine sur l'échantillon des boues est présenté à (la Figure IV.17).

On a observé que l'élimination des molécules de la Pyridine se faisait rapidement au cours dans les 5 premières minutes du processus avec un taux de 56,64 % d'élimination des molécules. Ensuite, au cours de 15 minutes de temps de contact réalisé un taux d'élimination 60,64 %. Ainsi, le processus d'adsorption a atteint l'équilibre après environ 30 min de temps de contact.

Des expériences à été réalisées de la pyridine avec un taux d'élimination entre (35,1 à 84,1 %) pour différents concentration pour une solution de pyridine, avec une variation positive du temps de contact de 10 à 90 min.[26]

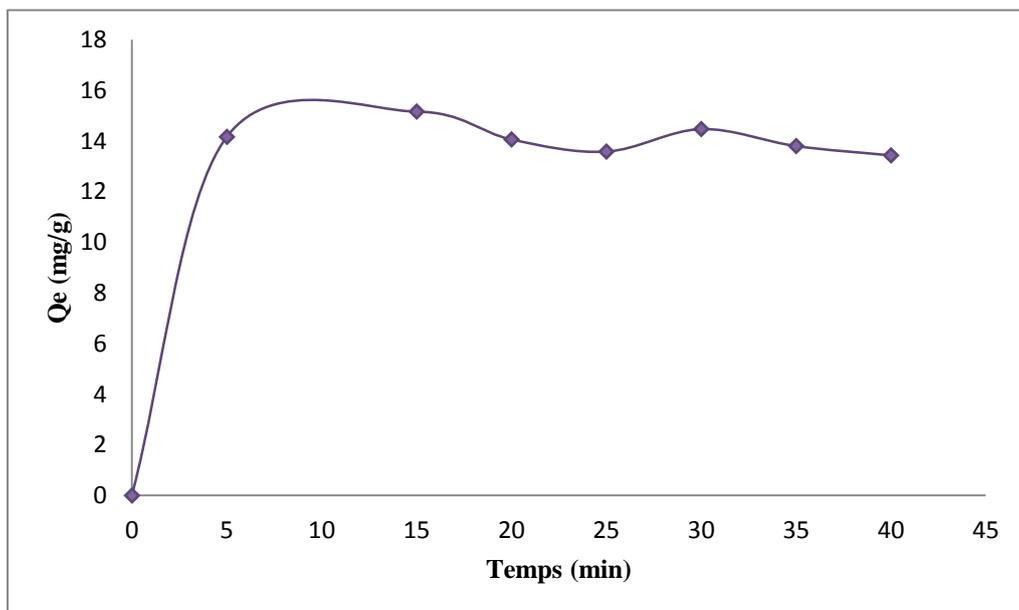


Figure IV.17 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de la Pyridine

IV.3.3.3. Effet de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale sur l'adsorption de la Pyridine a été étudié en faisant varier la concentration du polluant de 10 à 75 mg/l. Selon les résultats présentés dans (la figure IV.18), la capacité d'adsorption croît avec l'augmentation des concentrations initiales de Pyridine et il n'y a pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées, la valeur la plus élevée est de 75 mg/l. Ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que l'adsorbant peut adsorber de plus grandes quantités de polluant.

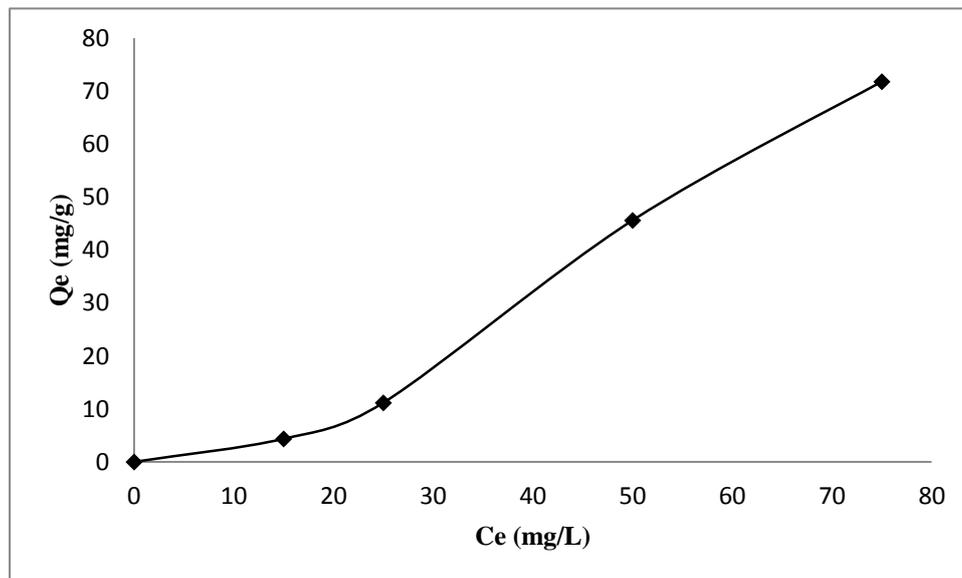


Figure IV.18 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de la Pyridine

IV.3.4. Cinétique de l'adsorption

L'étude expérimentale de la cinétique a été décrite à l'aide des modèles de pseudo-premier ordre **PFO**, de pseudo-second ordre **PSO**. Le choix entre les deux modèles dépend de la nature des données expérimentales, de la complexité du système et de l'objectif de l'étude. Le modèle pseudo-premier ordre rapide et simple, mais le modèle pseudo-second ordre est généralement plus précis et offre une meilleure capacité de prédiction.

IV.3.4.1. Cinétique du pseudo-premier ordre

Figure IV.19 présenté le tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de Temps, et les constantes de vitesse d'adsorption K_1 et $Q_{t(cal)}$ de Pyridine sur les boues ont été calculées à partir du tracé des données expérimentales. Tableau IV.8 résume les paramètres cinétiques de modèle du pseudo-premier ordre de Pyridine.

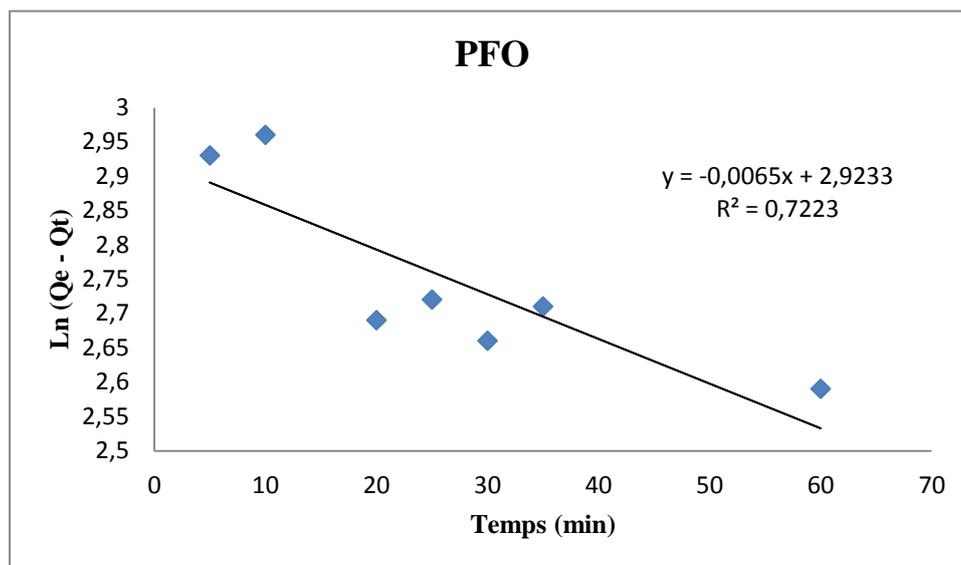


Figure IV.19 : Cinétique d'adsorption de la Pyridine par le modèle du pseudo-premier ordre

Tableau IV.8. Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre de la Pyridine

C_0 (mg/L)	$Q_{t(exp)}$ (mg/g)	$Q_{t(cal)}$ (mg/g)	K_1 (l/min)	R^2
25	14,47	$3,09 \times 10^{+3}$	0,006	0,722

IV.3.4.2. Cinétique du pseudo-deuxième ordre

Figure IV.20 montré le tracé de (T/Q_t) en fonction de Temps, et les constantes de vitesse d'adsorption K_2 et $Q_{t(cal)}$ de Pyridine sur la boue ont été calculées à partir du tracé des données expérimentales. Les paramètres cinétiques de modèle du pseudo-deuxième ordre sont résumés dans le tableau IV.9.

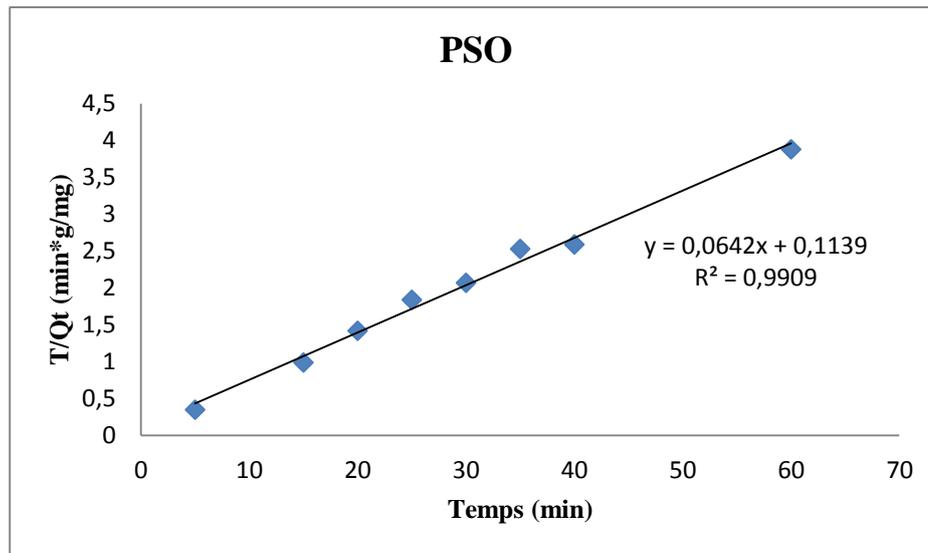


Figure IV.20 : Cinétique d'adsorption de la Pyridine par le modèle du pseudo-deuxième ordre

Tableau IV.9. Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo-deuxième ordre de la Pyridine

C_0 (mg/L)	$Q_{t(\text{exp})}$ (mg/g)	$Q_{t(\text{cal})}$ (mg/g)	K_2 (l/min)	R^2
25	14,47	15,62	0,036	0,990

IV.3.4.3. Interprétation des résultats

L'étude cinétique expérimentale de l'Adsorption de la Pyridine sur l'adsorbant des boues a été décrite à l'aide des modèles du pseudo premier et deuxième ordre, les résultats montrés que :

À une concentration initiale de pyridine de 25 mg/L, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre présente un coefficient de corrélation R^2 de 0,722, tandis que le modèle de pseudo-deuxième ordre offre un ajustement nettement supérieur, avec un coefficient de corrélation de R^2 égale 0,990. Ces résultats indiquent que la cinétique d'adsorption suit préférentiellement le modèle de pseudo-deuxième ordre dans les conditions expérimentales étudiées.

Nous avons aussi observé que la valeur de la quantité adsorbée théorique ($Q_{\text{cal}} = 15,62$ mg/g) du modèle de pseudo-deuxième ordre était proche de la valeur ($Q_{\text{exp}} = 14,47$ mg/g) de la capacité d'adsorption d'équilibre.

De même, l'adsorption de pyridine sur différents adsorbants a été étudiée dans des études précédentes, révélant que le modèle de pseudo-deuxième ordre PSO a fourni un meilleur ajustement pour décrire les données cinétiques, par exemple, l'adsorption de pyridine sur le schiste correspond bien au modèle cinétique de pseudo-second ordre.[30]

IV.3.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles d'isothermes présentés pour comprendre le comportement de l'adsorbant et étudier les mécanismes contrôlant l'adsorption. Les résultats expérimentaux d'adsorption de polluant Pyridine sur l'adsorbant de boue sont examinés par le modèle de Dubinin – Radushkevich (D-R).

Isotherme de Dubinin – Radushkevich (D-R)

Ce modèle peut être appliqué pour décrire l'adsorption sur les deux surfaces homogènes et hétérogènes. L'isotherme de Dubinin – Radushkevich (D-R) de forme linéaire est donnée par l'équation :[31]

$$\ln Q_e = \ln Q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{IV.9})$$

Avec :

- ✓ Q_{\max} : Capacité d'adsorption à la saturation ;
- ✓ β : Constante relie l'énergie libre d'adsorption ;
- ✓ ε : Le potentiel Polanyi qui est égale à :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (\text{IV.10})$$

- ✓ R : La constante des gaz parfait ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ;
- ✓ T : La température (K) de la solution.

La valeur de l'énergie moyenne de sorption, E (Kj/mol), peut être calculée à partir du paramètre de D-R comme suit :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{IV.11})$$

Figure IV.23, présente le tracé de $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(\epsilon^2)$, à température ambiante 25°C, et les paramètres de cette isotherme d'adsorption du Pyridine sur l'adsorbant des boues, sont représentés dans (le tableau IV.10).

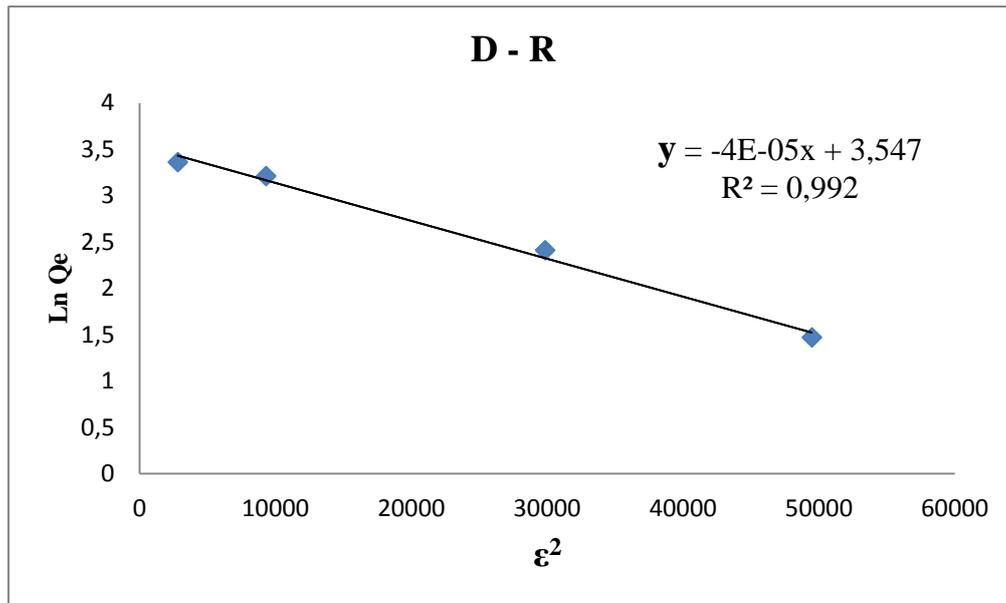


Figure IV.21 : Isotherme de Dubinin – Radushkevich pour l'adsorption de la Pyridine

Tableau IV.10 : Paramètres de l'isotherme de (D – R) de l'adsorption de la Pyridine

T (K)	Q_{\max} (mg/g)	β (mol^2/j^2)	β (mol^2/kJ^2)	E (kJ/mol)	R^2
298	34,70	4×10^{-5}	40	0,112	0,992

IV.3.5.4. Interprétation des résultats

Les paramètres estimés à partir des isothermes de Freundlich et de Langmuir n'ont pas permis de reproduire de manière satisfaisante les données expérimentales, indiquant une faible adéquation de ces modèles à la réalité du système étudié. En revanche, le modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R) a montré une capacité d'ajustement nettement supérieure, avec un coefficient de corrélation R^2 élevé 0,992, suggérant qu'il décrit plus fidèlement le mécanisme d'adsorption mis en jeu.

L'adsorption d'isotherme à l'équilibre a été réalisée en faisant varier la concentration initiale de la Pyridine de 10 à 75 mg/L. (la figures IV.21) présente la modélisation et l'ajustement de Dubinin – Radushkevich (D-R).

Le paramètre E est l'énergie libre moyenne de modèle (D-R) par molécule d'adsorbat. Une valeur de E comprise entre 8 et 16 kJ/mol indique un processus d'adsorption chimique, tandis qu'une valeur comprise entre 1 et 8 kJ/mol indique un processus d'adsorption physique.[27]. La valeur E (0,112 kJ/mol) de cette étude indique que l'adsorption de pyridine sur les boues est un processus d'adsorption physiquement contrôlé.

La capacité d'adsorption maximale de l'échantillon de boue a atteint 28,83 mg/g. Comparé aux autres adsorbants étudiés, comme adsorption de la pyridine sur le chlorure de polyaluminium (PAC) et le polyacrylamide anionique (APAM) est sa capacité atteint 9,823 mg/g.[27]

IV.3.6. Etude thermodynamique

Figure IV.22 présente la courbe de ($\ln K_d$) en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de la Pyridine par les Boues. Et les paramètres thermodynamiques sont résumés dans (le tableau IV.11).

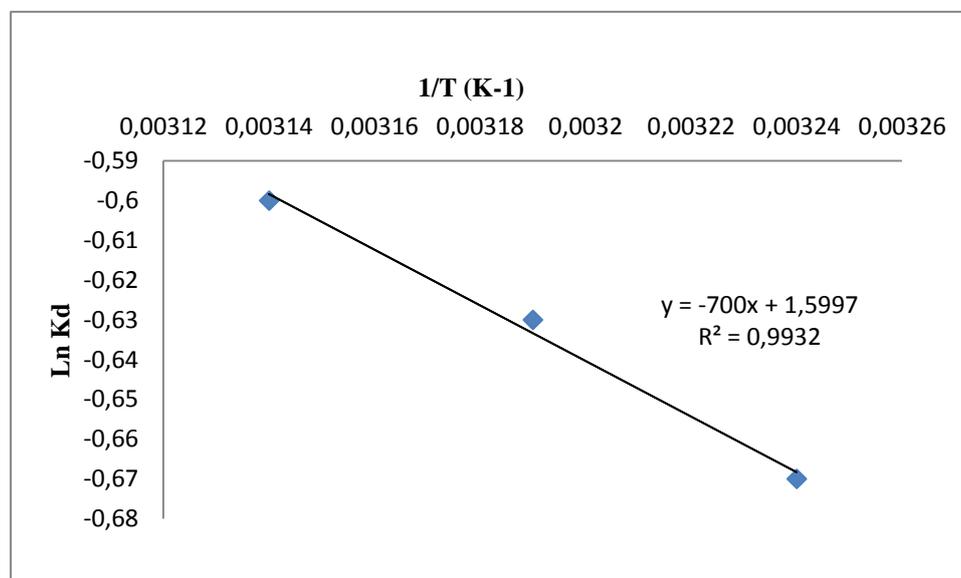


Figure IV.22 : Courbe des données thermodynamiques de l'adsorption de la Pyridine

Tableau IV.11 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la Pyridine

Température (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
308	1,71	5,81	13,29
313	1,63		
318	1,58		

Le tableau IV.22 détaille les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de la Pyridine. Dans cette étude, les valeurs de la variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG° à été déterminé à (1,71, 1,63, et 1,58 kJ/mol) montrés que le processus d'adsorption de la pyridine par les boues n'était pas un processus spontané aux températures testées.

La variation d'enthalpie (ΔH) et la variation d'entropie (ΔS) étaient respectivement de 5,81 kJ/mol et de 13,29 J/mol/K. Le coefficient de détermination R^2 était de 0,99. La valeur positive de ΔH indiquait que l'adsorption de pyridine par les boues était un processus d'adsorption endothermique. De plus, une valeur de ΔH° relativement faible implique que l'adsorption physique est le mécanisme dominant d'adsorption de la pyridine sur l'échantillon des boues.

En suite, la valeur positive de ΔS impliquait que l'adsorption de pyridine par les boues augmentait le caractère aléatoire à l'interface réactionnelle, il était possible que l'augmentation de la température est entraînant des changements d'affinité entre la pyridine et la boue, contribuant ainsi à l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface.[27]

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption des polluants nitrés tels que l'Aniline et la Pyridine par un adsorbant de boue primaires issu du traitement des lixiviats d'une décharge de Mascara, en Algérie.

La caractérisation a révélé que les boues sont un matériau mésoporeux avec une taille de pores moyenne de 3,85 nm et une surface spécifique de 7,38 m²/g.

L'analyse UV-visible montre une λ_{\max} de l'Aniline 281 nm, et 255 nm de la pyridine, l'influence de différents paramètres sur le processus d'adsorption, tels que le pH de la solution des polluants, le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale, ont indiqué que les conditions optimisées pour une adsorption efficace de l'aniline et la pyridine comprenaient un temps de contact d'une heure et un pH égale 5 pour l'Aniline, pour la Pyridine un temps de 30 min et le pH 3, avec une masse de 20 mg d'adsorbant et une température de 25 °C.

Les données d'adsorption de l'aniline étaient conformes au modèle isotherme de Freundlich, indiquant un processus d'adsorption multicouche, avec une capacité de sorption de 127,11 mg/g pour des concentrations d'aniline allant de 25 à 220 mg/L. Selon la valeur de R^2 , les données expérimentales étaient mieux ajustées au modèle de pseudo deuxième-ordre PSO. De plus, les données d'adsorption de la pyridine étaient conformes au modèle de (D-R), la valeur de E égale (0,112 kJ/mol) indique que l'adsorption de pyridine sur les boues est un processus d'adsorption physiquement contrôlé, les données expérimentales étaient mieux ajustées au modèle de pseudo deuxième-ordre PSO.

L'analyse des paramètres thermodynamiques a indiqués que le processus d'adsorption de l'Aniline sur les boues est spontané et endothermique. En revanche, bien que l'adsorption de la Pyridine soit également de nature endothermique et n'était pas spontané aux températures testées.

Cette étude met en évidence le potentiel de valorisation des boues comme contribution écologique et économiquement durable à la prévention et au contrôle de la pollution pour une gestion durable des déchets.

IV.5. Références

- [1] H. Hao, Q. Zhang, Z. Shao, W. Han a, «Activated biochar loaded CuAl-layered double hydroxide composite for the removal of aniline aerofloat in wastewater: Synthesis, characterization, and adsorption mechanism,» vol. 11, n° %1109293, 2023.
- [2] Y-g. Liu, G.-m. Zeng, H. Wang, X. Hu, A-w. Chen, Y-q. Wang, L. Zhou, J. X-j. Hu, vol. 426, pp. 213-220, 2014.
- [3] A. Fakhri, «Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies,» vol. 21, pp. S52-S57, 2017.
- [4] J. Wang, Guo, «Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods,» vol. 390, 2020.
- [5] R. L. Bruce, Malcom. D. Hobday, Pam H Y Li, «A pseudo first order rate model for the adsorption of an organic adsorbate in aqueous solution».
- [6] G. Mckay, Y.S Ho, «Pseudo-second order model for sorption processes,» vol. 34, 1999.
- [7] Hilary. I, Inyang, A. Onwawoma, Sunyoung, Bae, «The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals,» vol. 155, 2016.
- [8] M. Nasir, N. Rahman, «Synthesis of 2-mercaptopropionic acid/hydrous zirconium oxide composite and its application for removal of Pb(II) from water samples: Central composite design for optimization,» vol. 33, n° %1 101280, 2021.
- [9] L. Huajie, L. Mingchun, X. Meihua, J. Mol, Struct, Z. Yi, vol. 1209, n° %1127973, 2020.
- [10] H. Zou, «Benzoyloxy functionalized hyper-cross-linked polymers for the efficient adsorption of aniline from water,» vol. 352, n° %1128228, 2025.
- [11] Q. Hu, H. Pan, J. Jiang, P. Wang, B. Tachnol, D-W. Gao, vol. 193, pp. 507-512, 2015.
- [12] I. Langmuir, «The Adsorption Of Gases On Plane Surfaces Of Glass, Mica And

- Platinum,» 1918.
- [13] Z. Saadi, R. Fazaeli, R. Saadi, «Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media,» vol. 32, p. 787–799.
- [14] E. Norouzi, S. Zavareh, *Water.Proc.Eng*, vol. 20, pp. 160-167, 2017.
- [15] Z.Chen, «Adsorption behavior of aniline pollutant on polystyrene microplastics,» vol. 323, n° %1138187, 2023.
- [16] C. Adaobi Igwegbe, S. Ahmadi, «Adsorptive removal of phenol and aniline by modified bentonite: adsorption isotherm and kinetics study,» vol. 8, n° %1170, 2018.
- [17] P. Han, H. Hu, X. Zhu, Y. Hou, G. Qian, *Desalin. Water. Treat. W. Li*, «Water. Treat,» 2024, n° %1100981.
- [18] Q. Hu, H. Pan a, Da-Wen Gao, «High-capacity adsorption of aniline using surface modification of lignocellulose-biomass jute fibers,» vol. 193, pp. 507-512, 2015.
- [19] A. R. Kul, *Coll, Surf, H. Koyuncu, A-Physicochem. Eng. Asp*, vol. 569, pp. 59-66, 2019.
- [20] D. Hu, M. Chen, C. Bao, Qiang Huang, «Sequential removal of aniline and heavy metal ions by jute fiber biosorbents: A practical design of modifying adsorbent with reactive adsorbate,» vol. 285, pp. 288-298, 2019.
- [21] H. Guo, «Preparation of three kinds of efficient sludge-derived adsorbents for metal ions and organic wastewater purification,» vol. 17, n° %1105671, 2024.
- [22] Jingqin Ji, «Mechanistic insights of removing pollutant in adsorption and advanced oxidation processes by sludge biochar,» Elsevier, vol. 430, n° %1128375, 2022.
- [23] H. Wang, Boran Wu, «Influential mechanism of water occurrence states of waste-activated sludge: Potential linkage between water-holding capacity and molecular compositions of EPS,» Elsevier , vol. 213, n° %1118169, 2022.
- [24] X. Guo, B. Liu, G. Song, Shengqiang Hei, «Excess sludge adsorption used as the enhanced pre-treatment of coal gasification wastewater: Adsorption performance and

- mechanism,» vol. 12, n° %1112162, 2024.
- [25] M. Kheira, M. Bendjelloul, «Application d'un polymère lignocellulosique porteur de groupements carboxylate pour l'élimination de polluants organiques en solution aqueuses,» vol. 2, n° %12, pp. 37-50, 2020.
- [26] Parag. R, Gogate, Gaurav B. Daware, «Removal of pyridine using ultrasound assisted and conventional batch adsorption based on tea waste residue as biosorbent,» vol. 21, n° %1101292, 2021.
- [27] Clifford. B, Fadler, X. Jiao, R. Duan, «Adsorption of pyridine from aqueous solutions onto polyaluminium chloride and anionic polyacrylamide water treatment residuals,» 2021.
- [28] M-D. Luh, Robert A. Baker, «Pyridine sorption from aqueous solution by montmorillonite and kaolinite,» vol. 5, pp. 839-848.
- [29] L. Youcef, S. Achour, A. Ouakouak, «Influence du pH sur l'adsorption de la cytosine et de la caféine par le CAP,» 2013.
- [30] K. Ding, M. Zou, Z. Yu, C. Han, Y. Liu, F. Guan, Yi Wu, «Adsorptive Removal of Pyridine from Aqueous Solution Using Natural Shale,» vol. 6, n° %12, 2021.
- [31] R. Marouf, J. Schott, A. Yahiaoui, F. Ouadjenia-Marouf, «Removal of Cu(II), Cd(II), and Cr(III) ions from aqueous solution by dam silt,» Journal of Chemistry , vol. 6, pp. 401-406, 2013.
- [32] Xin-jiang. H, Yun-guo. L, Guang-ming. Z, H. Wang, Hu, «Effect of aniline on cadmium adsorption by sulfanilic acid-grafted magnetic graphene oxide sheets,» Journal of Colloid and Interface Science, 2014.
- [33] D. H. Everett, K. S. W. Sing, «Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,» vol. 57, n° %14, pp. 603-619, 1985.
- [34] I. Stud, Sci, Catal, K. S. Sing, Elsevier , vol. 62, pp. 1-9, 1991.

- [35] A. Maaliou, Z. Salem, D. Ziani, R. Kamel, L. Djekoune, «Phosphate adsorption on dried alum sludge: Modeling and application to treatment of dairy effluents,» vol. 252, n° %1118976, 2024.
- [36] J. Bergmans, K. Broos, M. Everaert, «Granulation and calcination of alum sludge for the development of a phosphorus adsorbent: From lab scale to pilot scale,» vol. 279, n° %1111525, 2021.
- [37] S. Ryu, S-W. Park, L. Wang, D. C. Tsang, K. Baek, E.-K. Jeon, vol. 176, pp. 54-62, 2018.
- [38] R. Mouratib, «Efficiency of dry drinking water treatment sludge as adsorbent for methylene blue and acid red 97 removal from aqueous solutions,» vol. 318, n° %1100372, 2024.
- [39] P. Mang, H. Pei, W. Hu, Y. Chen, Q. Hou, vol. 229, pp. 31-35.
- [40] M. Tantawy, «Characterization and pozzolanic properties of calcined alum sludge,» vol. 61, pp. 415-421.
- [41] D. Abdessamed, A. Szymczyk, L. Mazari, «Evaluating Reuse of Alum Sludge as Coagulant for Tertiary Wastewater Treatment,» 2018.
- [42] M.D. Nguyen, «Investigation on removal of perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorohexane sulfonate (PFHxS) using water treatment sludge and biochar,» vol. 338, n° %1139412, 2023.
- [43] B. Mohammed. H. Al-Jassasi, H. Mohammed, S. Al-Sawafi. H. Gharib, N. Rahman, M. Nasir, S. Hejaz Azmi, «Optimization for synthesis of silver nanoparticles through response surface methodology using leaf extract of *Boswellia sacra* and its application in antimicrobial activity,» vol. 193, n° %1497, 2021.
- [44] C. Ripoll, «Polyelectrolytes basiques faibles—II. Determination du pKa de la poly(vinyl-2 pyridine) et des coefficients d'activite des petits ions de la solution. Discussion et conclusion,» vol. 7, pp. 1393-1409, 1971.

- [45] Anthony. J, Lucio, Scott. K. Shaw, «Pyridine and Pyridinium Electrochemistry on Polycrystalline Gold Electrodes and Implications for CO2 Reduction,» 2015.
- [46] B. Koubaissy, Y. Mohsen, T. Hamieh, T. Jean Daou, Z. Ibrahim, «Adsorption of Pyridine onto Activated Montmorillonite Clays: Effect Factors, Adsorption Behavior and Mechanism Study,» Analytical Chemistry , vol. 9, n° %110, 2018.

CHAPITRE

V

V.1. Introduction

L'aniline est une matière première importante utilisée pour la production d'accélérateurs de vulcanisation, de substances intermédiaires pour pesticides et de colorants azoïques et plastiques. C'est pourquoi elle est largement répandue dans l'environnement. Connue pour être un polluant toxique de l'eau et la substance chimique la plus nocive pour la vie aquatique en raison de sa forte toxicité et de son accumulation dans l'environnement. Elle pénètre dans l'organisme humain par la peau, les voies respiratoires et le système digestif, entraînant des effets cancérigènes, tératogènes et mutagènes. Comme la plupart des amines, l'aniline est difficile à éliminer complètement par les méthodes de traitement courantes, et il est nécessaire d'utiliser des procédés d'oxydation avancés pour le traitement des composés organiques toxiques. [1]

L'élimination chimique des composés organique nitrés peut être évaluée par différents processus tels que : l'Oxydation, réduction, ou par réaction avec d'autres composés chimiques.

L'oxydation chimique est une réaction chimique où une substance perd des électrons, généralement au profit de l'oxygène ou d'un autre oxydant. Ce processus peut se produire rapidement, comme dans la combustion, ou plus lentement, comme la rouille du fer. L'oxydation est une partie essentielle des réactions d'oxydoréduction, où elle est toujours accompagnée d'une réduction (gain d'électrons).

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la dégradation des polluants, dans un milieu aqueux. Ce chapitre a pour but de présenter les résultats de traitement par les procédés d'Oxydation chimiques (Traitement Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et le traitement par permanganate de potassium KMnO_4), et l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur chaque traitement.

L'élimination de l'Aniline et la Pyridine pour chacun des deux procédés employés dans ce travail ; se traduire par les taux d'abattement de la concentration.

V.2. Etude de l'oxydation Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) sur l'Aniline

Le traitement par oxydation chimique de Fenton est une méthode efficace pour la dégradation de polluants organiques réfractaires dans les eaux usées et les sols. Il utilise la réaction de Fenton, qui implique la génération de radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) à partir de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et d'ions ferreux (Fe^{2+}) en milieu acide. Ces radicaux hydroxyles sont de puissants agents oxydants qui peuvent détruire une grande variété de composés organiques.

Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène.

La réaction de Fenton en solution aqueuse est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux pour produire un radical hydroxyle.



V.2.1. Détermination de la courbe d'étalonnage

Une courbe d'étalonnage est une représentation graphique qui établit une relation entre les valeurs mesurées d'un instrument et les concentrations connues d'une substance dans des solutions étalons. Elle est utilisée pour déterminer la concentration d'une substance inconnue en mesurant une grandeur physique (comme l'absorbance ou la conductivité) et en la comparant à la courbe.

Pour tracer une courbe d'étalonnage, on doit suivre les étapes comme il est indiqué en dessous :

- **Préparation des solutions étalons:** On prépare une série de solutions de la substance à analyser, avec des concentrations connues et soigneusement mesurées.
- **Mesure des grandeurs physiques:** Pour chaque solution étalon, on mesure la grandeur physique qui varie en fonction de la concentration (par exemple, l'absorbance avec un spectrophotomètre).
- **Tracé de la courbe:** On trace un graphique où l'axe des abscisses représente les concentrations des solutions étalons, et l'axe des ordonnées représente les mesures de la grandeur physique correspondante.

- **Utilisation de la courbe:** Une fois la courbe tracée, on peut déterminer la concentration d'une solution inconnue en mesurant sa grandeur physique et en la reportant sur la courbe.

La courbe d'étalonnage doit être linéaire pour une plage de concentrations donnée. Il est important de s'assurer de la qualité des solutions étalons et de la précision des mesures pour garantir la fiabilité de la courbe d'étalonnage. Les courbes d'étalonnage doivent être vérifiées et étalonnées régulièrement pour maintenir leur précision.

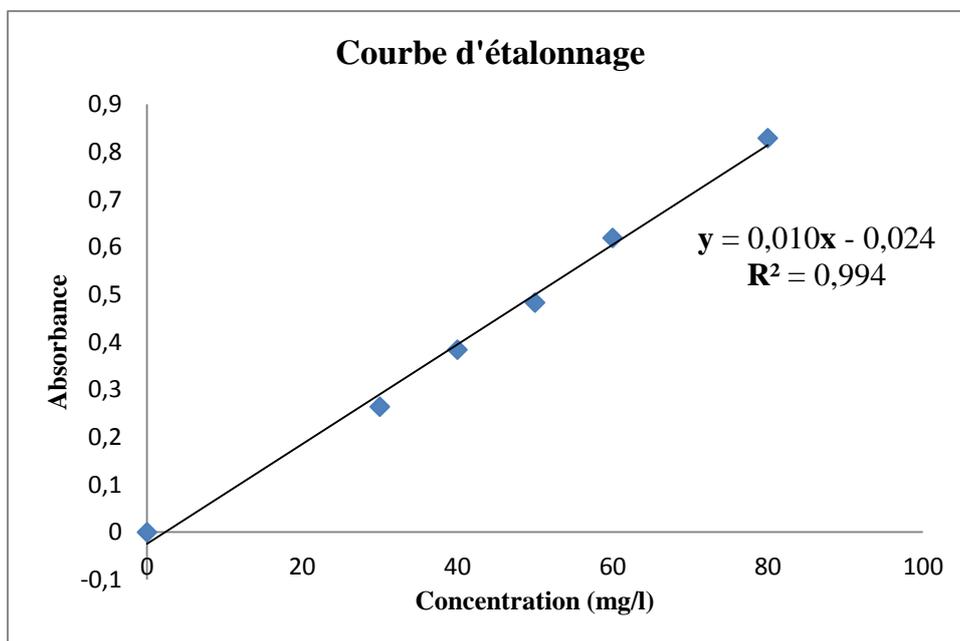


Figure V.1 : Courbe d'étalonnage de l'Aniline.

Afin de calculer la concentration du polluant correspondante à chaque absorbance mesurée, nous avons créé une série d'échantillons pour construire une courbe d'étalonnage. Pour ce faire, nous avons préparé des solutions filles (par dilution successive) à partir de la solution mère de l'Aniline de concentration allant de 20 à 100 mg/L. Les lectures des absorbances de chaque solution sont faites sur le spectrophotomètre UV-Vis à la longueur d'onde 281 nm.

V.2.2. Les paramètres affectant l'Oxydation Fenton de L'Aniline

Les principaux paramètres qui affectent la réaction de Fenton sont le pH, la concentration des réactifs (peroxyde d'hydrogène et ions ferreux), la température, la nature du polluant organique, et la présence d'autres composés inorganiques dans le milieu. L'ajustement de ces paramètres est crucial pour optimiser l'efficacité de la réaction de Fenton dans le traitement des eaux usées.

Les facteurs clés sont :

- **pH:** La réaction de Fenton est optimale en milieu acide, généralement entre pH 2,8 et 4. Un pH trop élevé (supérieur à 4) peut entraîner la précipitation des ions ferriques (Fe^{3+}) sous forme d'hydroxydes, réduisant ainsi l'efficacité du procédé.
- **Concentration en Fe^{2+} :** La concentration en ions ferreux catalytiques doit être optimisée. Un excès d'ions ferreux peut conduire à un épuisement rapide du peroxyde d'hydrogène et une diminution de la production de radicaux hydroxyles.
- **Concentration en H_2O_2 :** La concentration en peroxyde d'hydrogène doit être suffisante pour assurer une production adéquate de radicaux hydroxyles, mais un excès peut également entraîner un gaspillage et une inactivation des radicaux.
- **Température:** Bien que la réaction de Fenton puisse se produire à température ambiante, une légère augmentation de la température peut accélérer la réaction. Cependant, une température excessive peut décomposer le peroxyde d'hydrogène avant qu'il ne puisse réagir avec les ions ferreux.
- **Type de polluant:** La nature du polluant organique peut également influencer l'efficacité du procédé Fenton. Certains composés organiques peuvent être plus facilement dégradés que d'autres. [2]

En résumé, le pH, les concentrations de Fe^{2+} et H_2O_2 , la température et la nature du polluant sont les principaux paramètres à considérer pour optimiser l'oxydation de Fenton.

L'application de l'Oxydation Fenton est réalisée sur l'Aniline. Divers paramètres sont étudiés en vue de suivre leur influence sur l'oxydation chimique.

En premier lieu, nous avons étudié effet du temps de contact, et effet de la concentration initiale en polluant, la concentration de Fe^{2+} , la concentration de H_2O_2 , et effet du pH, et finalement effet de la température. Pour les différentes expériences. Le taux d'élimination est calculé par la relation suivante :

$$\% R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{V.2})$$

%R : Taux de contamination

C_0 : Concentration initiale

C_e : Concentration à l'équilibre

V.2.2.1. Effet de temps de contact

L'effet du temps de contact dans la réaction de Fenton est crucial pour l'efficacité de l'oxydation des contaminants organiques. Un temps de contact suffisant permet aux radicaux hydroxyles, générés par la réaction, d'interagir avec les polluants et de les dégrader. Cependant, un temps de contact trop long peut entraîner la décomposition du peroxyde d'hydrogène, réduisant l'efficacité de la réaction.

On note l'effet du temps de contact sur la réaction de Fenton comme suivant :

- **Temps de contact optimal:** Il existe un temps de contact optimal pour chaque système de réaction de Fenton, qui dépend de la nature des contaminants, de la concentration des réactifs (peroxyde d'hydrogène et ions ferreux/ferrique) et des conditions du milieu (pH, température, etc.).
- **Augmentation de l'élimination des contaminants:** En général, l'augmentation du temps de contact jusqu'à un certain point permet une élimination plus complète des contaminants, car les radicaux libres ont plus de temps pour réagir avec eux.
- **Dégradation du peroxyde d'hydrogène:** Après un certain temps, le peroxyde d'hydrogène peut commencer à se décomposer sans oxyder de polluants supplémentaires, ce qui réduit l'efficacité du processus.
- **Optimisation du temps de contact:** Pour optimiser la réaction de Fenton, il est nécessaire de déterminer expérimentalement le temps de contact idéal qui maximise

l'élimination des contaminants tout en minimisant la dégradation du peroxyde d'hydrogène.

- **Facteurs influençant le temps de contact:** Le temps de contact idéal peut être influencé par des facteurs tels que la nature du polluant, la concentration des réactifs, le pH, la température, et la présence d'autres substances dans le milieu.

L'effet du temps de contact sur la capacité d'élimination de l'Aniline par la procédé de Fenton est présenté à la (figure V.2). Les résultats ont montré une augmentation importante de la capacité de procédé Fenton au cours des première heures avec environ 90% de de d dégradation de l'Aniline à 25 min de temps. Par la suite, une diminution à été enregistrée après environ 35 min de temps de contact, un temps optimale de 35 min à été retenu pour l'aniline.

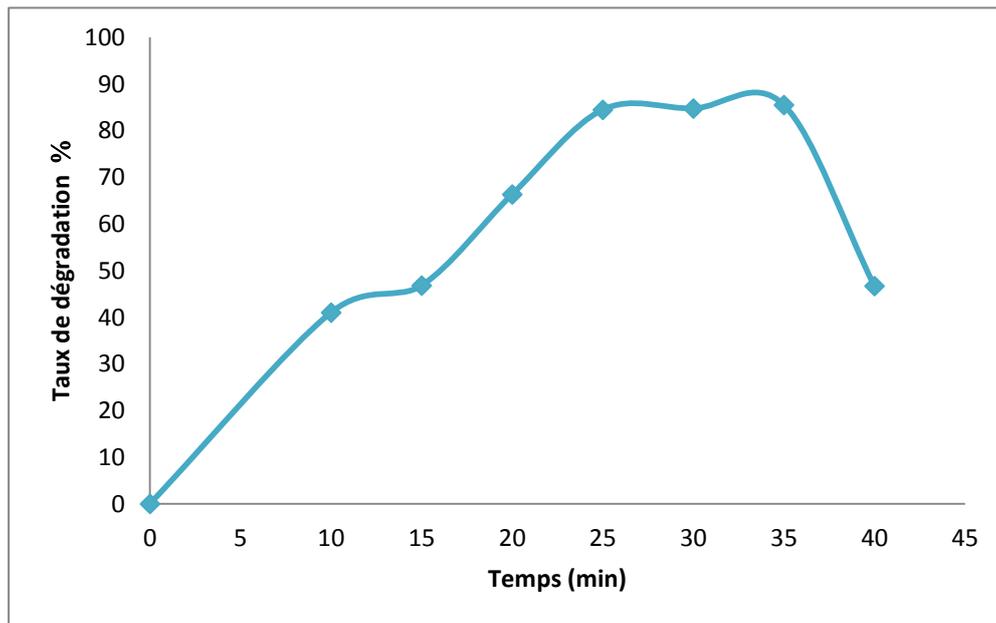


Figure V.2 : Taux de dégradation de l'Aniline en fonction du temps

V.2.2.2. Effet de la concentration initiale de l'Aniline

L'effet de la concentration initiale en réactifs, notamment le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le fer (Fe^{2+}) est crucial dans la réaction de Fenton. Une concentration optimale des réactifs est nécessaire pour maximiser la dégradation des composés organiques.

On note l'effet du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) :

- **Concentration insuffisante:** Une faible concentration de (H_2O_2) peut limiter la production de radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), réduisant l'efficacité de l'oxydation.
- **Concentration excessive:** Un excès de (H_2O_2) peut entraîner une réaction parasite avec les radicaux hydroxyles, diminuant leur disponibilité pour la dégradation du polluant. De plus, le peroxyde d'hydrogène peut être décomposé par les ions ferriques (Fe^{3+}) formés, ce qui n'est pas efficace pour la dégradation.
- **Rapport $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$:** Le rapport optimal entre le (H_2O_2) et le fer est souvent recherché pour maximiser l'efficacité de la réaction de Fenton.

En résumé, la concentration initiale des réactifs dans la réaction de Fenton est un facteur clé de son efficacité. Un équilibre doit être trouvé entre les concentrations de (H_2O_2) et de fer pour maximiser la production de radicaux hydroxyles et minimiser les réactions parasites qui diminuent l'efficacité de la dégradation des polluants.

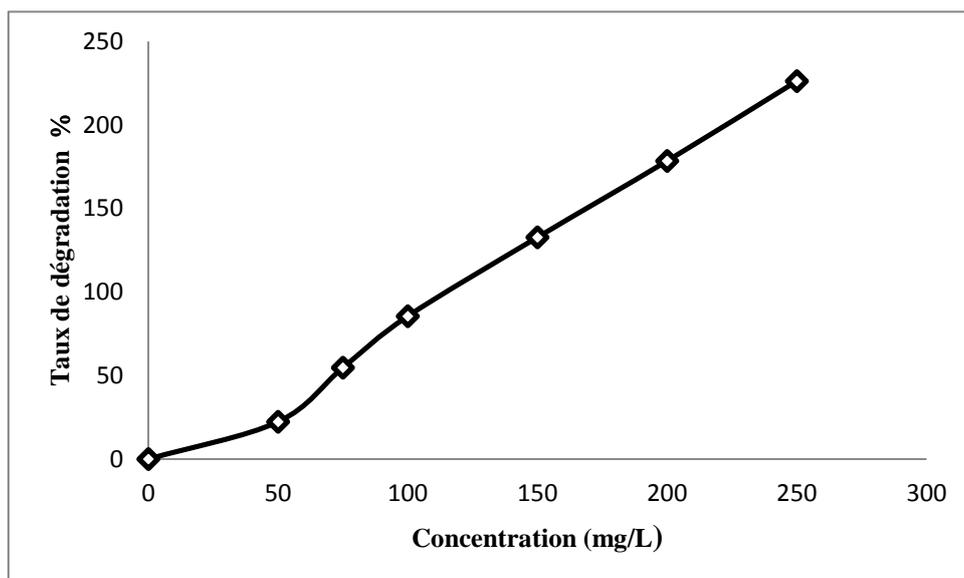


Figure V.3 : Effet de la concentration de l'Aniline par traitement Fenton

L'effet de la concentration initiale sur la capacité d'élimination de l'Aniline par la procédés de Fenton est présenté à la (figure V.3). La figure suivante exprime la variation du taux de dégradation en fonction de la concentration.

Les résultats ont indiqués que la capacité de procédés Fenton augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration initiale de polluant l'Aniline.

V.2.2.3. Effet de la concentration de Fe^{2+}

De même l'effet du fer (Fe^{2+} ou Fe^{3+}):

- **Concentration insuffisante:** Une faible concentration de fer peut limiter la production de radicaux hydroxyles, diminuant la vitesse d'oxydation.
- **Concentration excessive:** Un excès de fer, en particulier de fer ferreux (Fe^{2+}), peut entraîner une réaction parasite avec les radicaux hydroxyles réduisant l'efficacité de la dégradation. Il peut aussi y avoir une précipitation des hydroxydes de fer, ce qui diminue la disponibilité du fer catalytique.
- **Rapport $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2 \text{O}_2$:** Il est important de trouver le rapport optimal entre le fer et le (H_2O_2) pour maximiser l'efficacité de la réaction.

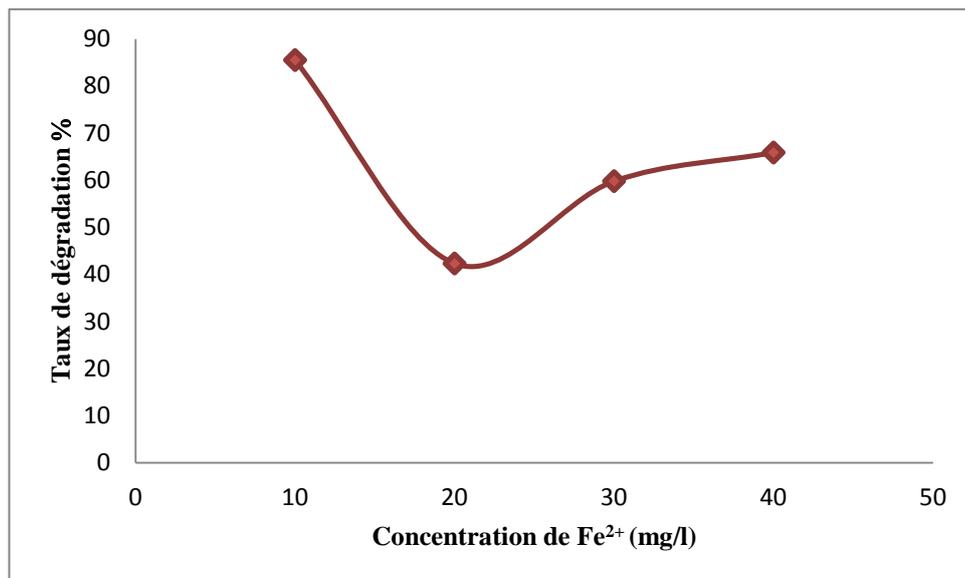


Figure V.4 : Effet de la concentration de Fe^{2+} de l'Aniline par traitement Fenton

L'effet de la concentration de Fe^{+2} sur la capacité d'élimination de l'Aniline par la procédés de Fenton est présenté à la (figure V.4). La figure suivante exprime la variation du taux de dégradation en fonction de la concentration.

Les résultats ont indiqués que la capacité de procédés Fenton a un optimum avec l'augmentation de la concentration des ions ferreux Fe^{+2} de polluant l'Aniline.

V.2.2.4. Effet de la concentration de H_2O_2

En chimie, et particulièrement dans la réaction de Fenton, la concentration de H_2O_2 (peroxyde d'hydrogène) a un effet significatif sur la production de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), qui sont les principaux agents oxydants responsables de la dégradation des composés organiques. Une concentration optimale de H_2O_2 est nécessaire pour une efficacité maximale, car un excès ou un manque de H_2O_2 peut nuire à la réaction.

Ainsi l'effet d'une augmentation de la concentration de H_2O_2 : [3]

- **Augmentation de la production de radicaux hydroxyles:** En général, une augmentation de la concentration de H_2O_2 conduit à une augmentation de la formation de radicaux hydroxyles, ce qui accélère la dégradation des polluants. [4]
- **Dégradation des composés organiques:** Les radicaux hydroxyles produits réagissent avec les composés organiques, les oxydant et les transformant en composés moins complexes ou en les minéralisant complètement.
- **Possible piégeage des radicaux:** Cependant, à des concentrations très élevées de H_2O_2 , les radicaux hydroxyles peuvent être piégés par le H_2O_2 lui-même, ce qui réduit leur efficacité dans la dégradation des composés organiques.
- **Inhibition de la réaction:** Un excès de H_2O_2 peut également réagir avec le fer ferrique (Fe^{3+}), le produit de la réaction de Fenton, le réduisant en fer ferreux (Fe^{2+}) et ralentissant ainsi la réaction de Fenton.

L'effet d'une diminution de la concentration de H_2O_2 :

- **Réduction de la production de radicaux hydroxyles:** Une concentration trop faible de H_2O_2 entraîne une diminution de la production de radicaux hydroxyles, ce qui réduit l'efficacité de la dégradation.

- **Incomplète dégradation:** Si la concentration de H_2O_2 est insuffisante, la dégradation des composés organiques peut être incomplète, laissant des sous-produits toxiques.

L'effet de la concentration du H_2O_2 sur la capacité d'élimination de l'Aniline par la procédés de Fenton est présenté à la (figure V.5). Les résultats ont montré un optimum majeur à 85 %, environ de la capacité de procédés Fenton lorsque la concentration en H_2O_2 atteint 20 mg/l. Les résultats ont indiqués que la capacité de procédés Fenton a un optimum avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 .

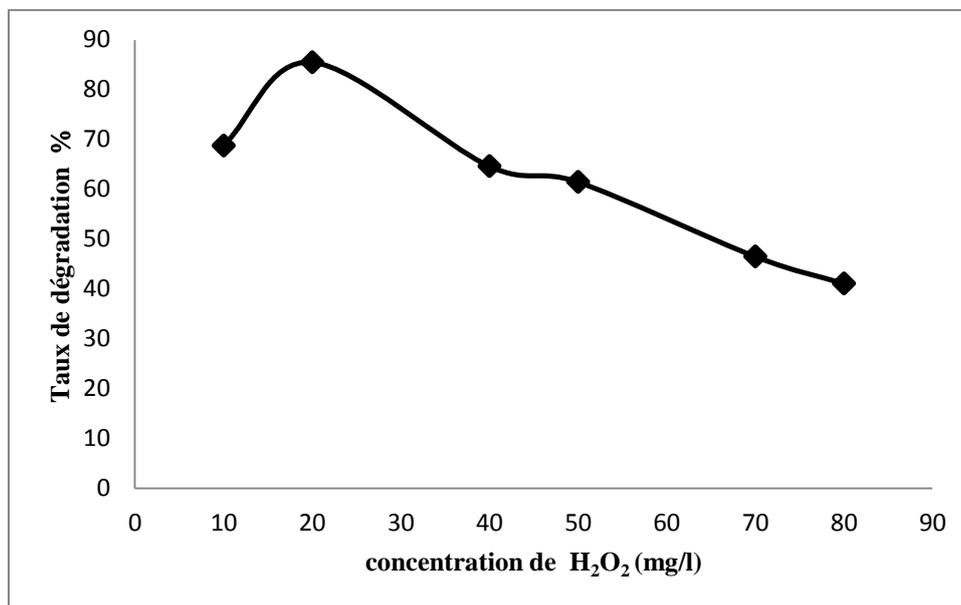


Figure V.5 : Effet de la concentration de H_2O_2 de l'Aniline par traitement Fenton

V.2.2.5. Effet du pH

L'effet du pH sur la réaction de Fenton est crucial pour son efficacité. Cette réaction, qui utilise le peroxyde d'hydrogène et un composé ferreux, produit des radicaux hydroxyles ($OH\bullet$) qui dégradent les matières organiques. Le pH optimal pour la réaction de Fenton se situe généralement entre 2 et 4, avec un optimum autour de 3,5, car un pH trop élevé peut entraîner la précipitation des ions fer, réduisant ainsi l'activité catalytique.

Un détail est donné sur l'effet du pH:

- **Milieu acide (pH 2-4):** La réaction de Fenton est optimale dans un milieu acide, car les ions ferriques (Fe^{3+}) sont plus facilement réduits en ions ferreux (Fe^{2+}) par le peroxyde d'hydrogène, ce qui favorise la formation des radicaux hydroxyle. [4]
- **Précipitation des ions fer:** Si le pH est trop élevé, les ions fer (Fe^{3+} et Fe^{2+}) précipitent sous forme d'hydroxydes, ce qui limite leur disponibilité pour la réaction et réduit l'efficacité de la dégradation des polluants.
- **pH optimal:** De nombreuses études ont montré que la plage de pH optimale pour la réaction de Fenton se situe entre 2 et 4, avec une dégradation plus rapide des substances organiques dans cette plage.

L'effet du pH sur la capacité d'élimination de l'Aniline par la procédés de Fenton est présenté à la (figure V.6). Les résultats ont montré une diminution lente du taux de dégradation en fonction du pH. Les résultats ont indiqués que la capacité de procédés Fenton qui est exprimé par le taux de dégradation du polluant à des valeurs de pH faibles.

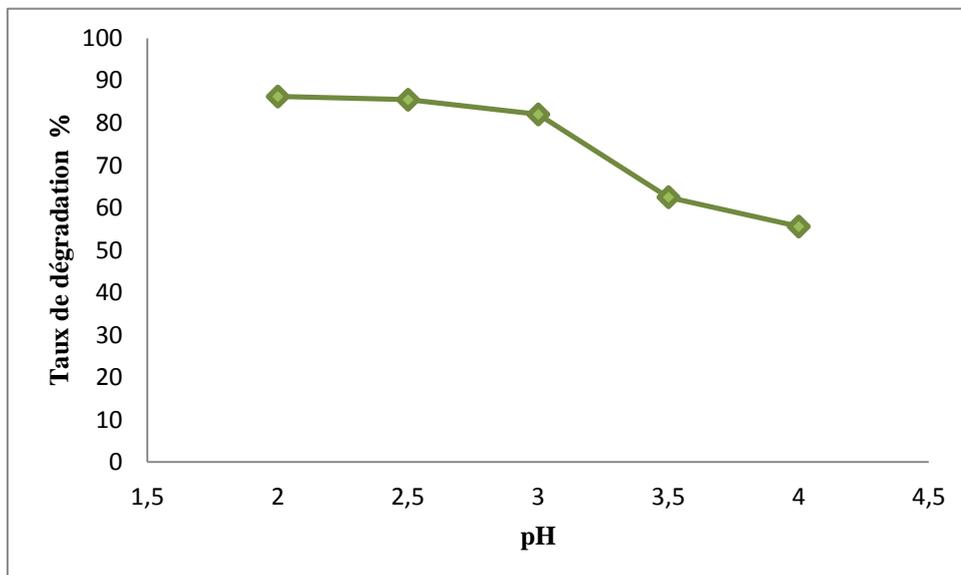


Figure V.6 : Effet du pH de l'Aniline par traitement Fenton

V.2.2.6. Effet de la température

L'effet de la température sur la réaction de Fenton est significatif. En général, l'augmentation de la température accélère la réaction, augmentant la vitesse de production des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et améliorant l'efficacité de l'oxydation des polluants. Cependant, une température trop élevée peut entraîner une décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en oxygène et en eau, réduisant ainsi la disponibilité des radicaux $\cdot\text{OH}$ et diminuant l'efficacité de la réaction. La température optimale pour la réaction de Fenton varie en fonction du type de polluant et des conditions du système.

En détail sur l'effet de la température, on note que :

- **Influence positive:** Une augmentation de la température augmente la vitesse de la réaction de Fenton, accélérant la génération des radicaux libres (en particulier les radicaux hydroxyles) et améliorant l'oxydation des contaminants organiques.
- **Influence négative:** Une température excessive peut provoquer une décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), réduisant sa disponibilité pour former des radicaux hydroxyles et diminuant l'efficacité de la réaction.
- **Température optimale:** Il n'existe pas de température universelle optimale pour la réaction de Fenton. Elle dépend de plusieurs facteurs, notamment le type de polluant, la concentration des réactifs et le pH.

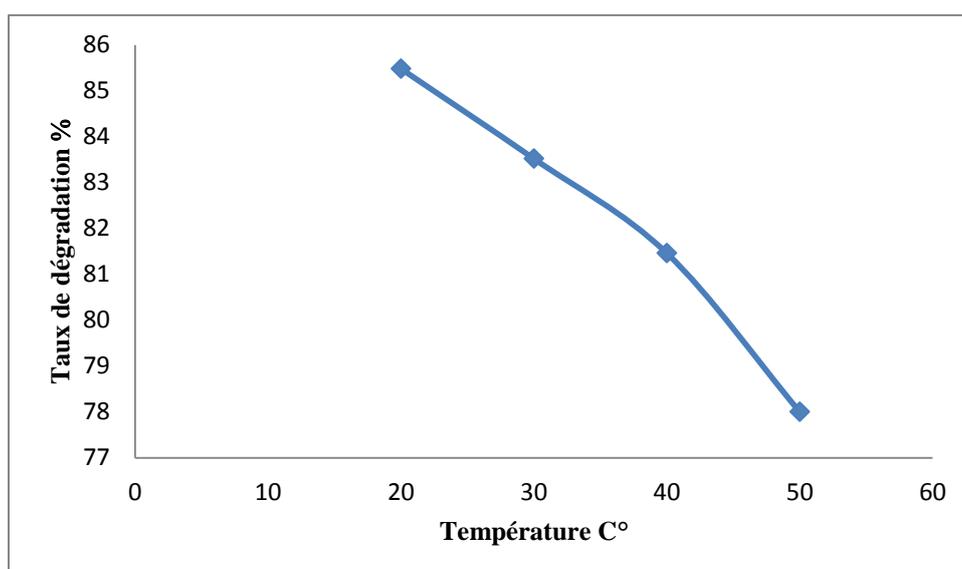


Figure V.7 : Effet de la température de l'Aniline par traitement Fenton

Un effet de la température sur la dégradation de l'Aniline par le traitement fenton a été observé sur (la figure V.7). D'après les résultats obtenus on remarque que le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la température.

V.2.3. Interprétation des résultats

L'efficacité de la réaction de Fenton est influencée par plusieurs paramètres, notamment le pH, la concentration en fer ferreux, et la concentration en peroxyde d'hydrogène. Une compréhension de ces effets est cruciale pour optimiser le processus d'oxydation avancée et améliorer la dégradation des contaminants organiques dans les eaux usées.

Concernant le pH :

- ✚ La réaction de Fenton est généralement efficace dans des conditions acides, avec un pH optimal souvent situé entre 2 et 4.
- ✚ Un pH trop élevé (alcalin) peut entraîner la précipitation du fer sous forme d'hydroxydes, réduisant ainsi sa disponibilité pour catalyser la réaction et diminuant l'efficacité du processus.
- ✚ Un pH trop bas (très acide) peut inhiber la formation de radicaux hydroxyles et donc réduire la capacité d'oxydation.

Par contre l'effet de la concentration en fer ferreux pourrait être présenté comme suivant :

- ✚ Le fer ferreux (Fe^{2+}) est un catalyseur essentiel dans la réaction de Fenton, car il permet la production de radicaux hydroxyles.
- ✚ Une concentration insuffisante en fer ferreux limite la production de radicaux hydroxyles et donc la vitesse de réaction.
- ✚ En revanche, une concentration excessive en fer ferreux peut conduire à une réaction secondaire où le fer ferreux réagit avec le peroxyde d'hydrogène pour former du fer ferrique, ce qui peut diminuer l'efficacité globale de la réaction.
- ✚ Il existe donc une concentration optimale de fer ferreux qui doit être déterminée pour chaque cas spécifique, en fonction de la nature du polluant et des conditions réactionnelles.

L'effet de la concentration en peroxyde d'hydrogène est résumé comme suivant :

- ✚ Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est le précurseur des radicaux hydroxyles.
- ✚ Une concentration insuffisante en peroxyde d'hydrogène limite la production de radicaux hydroxyles et donc la vitesse de réaction.
- ✚ Cependant, une concentration excessive en peroxyde d'hydrogène peut conduire à une consommation inutile de réactif et potentiellement à une inhibition de la réaction (par exemple, en oxydant le fer ferreux en fer ferrique plus rapidement qu'il ne peut être réduit).
- ✚ Il est donc crucial de déterminer la concentration optimale de peroxyde d'hydrogène pour chaque situation, en tenant compte des autres paramètres et des caractéristiques du polluant à traiter.

En résumé, avec le pH égal à 2 avec une température ambiante $20^\circ C$, la concentration en H_2O_2 rapporté 20 mg/l, et la concentration de Fe^{+2} 10 mg/l permette d'obtenir un taux de 90% de dégradation de l'Aniline. Une compréhension approfondie de l'influence de ces paramètres sur la réaction de Fenton est essentielle pour optimiser ce processus d'oxydation avancée et améliorer l'élimination des contaminants organiques dans les eaux usées.

L'efficacité du traitement Fenton vis-à-vis de la dégradation des polluants organique dans les usées, ils peuvent instantanément oxyder la plupart des composés organiques par des réactions d'oxydation fenton à pH acide avec des concentrations relativement élevées de H_2O_2 (10 à 12 mg H_2O_2 /L), le peroxyde d'hydrogène en présence de fer ferreux (10 à 30 mg Fe^{2+} /L) permettait d'obtenir des taux d'élimination de naphtalène de 99 % [4]

V.3. Etude de l'oxydation par permanganate de potassium KMnO_4

Le permanganate de potassium (KMnO_4) est un oxydant puissant utilisé dans le traitement des eaux pour éliminer le fer, le manganèse et les matières organiques. Il agit en oxydant ces contaminants, les transformant en particules solides qui peuvent ensuite être filtrées de l'eau. Le permanganate de potassium est également utilisé pour la désinfection et le contrôle de la prolifération d'algues.[5,6]

Le fonctionnement est divisé comme suivant :

- **Oxydation:** Le permanganate de potassium libère de l'oxygène naissant, qui réagit avec les contaminants et les transforme en composés insolubles.
- **Élimination:** Ces composés insolubles sont ensuite retirés de l'eau par filtration.
- **Désinfection:** Le permanganate de potassium peut également être utilisé comme désinfectant, tuant les bactéries et autres micro-organismes.

V.3.1. Protocole expérimental des paramètres

Les principaux paramètres qui affectent la réaction de permanganate de potassium sont effet du temps, la concentration de KMnO_4 , la température, L'ajustement de ces paramètres est crucial pour optimiser l'efficacité de la réaction de permanganate de potassium dans le traitement des eaux usées.

Les facteurs clés sont :

- **Oxydation des contaminants:** Le KMnO_4 agit comme un oxydant puissant, réagissant avec les matières organiques, le fer et le manganèse dissous, entre autres, pour les transformer en formes moins solubles ou en produits moins nuisibles.
- **Cinétique de réaction:** La vitesse de ces réactions d'oxydation dépend du temps de contact, du pH, et de la concentration de KMnO_4 . Un temps de contact adéquat permet aux réactions de se dérouler jusqu'à leur terme.
- **Contrôle du pH:** Dans certains cas, comme pour les eaux peu minéralisées, il peut être nécessaire de contrôler le pH avant ou pendant l'ajout de KMnO_4 pour optimiser l'efficacité de l'oxydation.

- **Prévention de la coloration:** Un temps de contact trop long avec un excès de KMnO_4 peut entraîner une coloration rose de l'eau traitée, due à la présence de Mn(VII) soluble. Un temps de contact bien contrôlé permet d'éviter cet effet indésirable.

Aniline

V.3.1.1. Effet de temps de contact

Le temps de contact lors du traitement des eaux par permanganate de potassium (KMnO_4) est un facteur crucial pour l'efficacité de l'oxydation des contaminants. Un temps de contact suffisant permet au permanganate de réagir avec les substances indésirables, les transformant en formes plus faciles à éliminer par la suite. Un temps de contact trop court peut entraîner une oxydation incomplète, tandis qu'un temps trop long peut ne pas être nécessaire et potentiellement entraîner des coûts supplémentaires.

L'effet du temps de contact sur la capacité d'élimination de l'Aniline par la KMnO_4 est présenté à la (figure V.8). Cette figure montre qu'il existe toujours deux étapes, une étape rapide suivie par une étape lente. Les résultats ont montré une augmentation importante de la capacité de cette technique au cours des 60 premières minutes jusqu'à environ 55 % d'élimination de l'Aniline. Par la suite, une stabilisation du taux de dégradation a été enregistrée à environ 60 min de temps de contact, dont le taux de dégradation a dépassé les 60%.

En comparant les résultats que nous avons obtenus avec les résultats qui déjà réalisé. Nous pouvons constater que l'élimination des polluants organique susceptible par le KMnO_4 avec un temps assez longue puisque les cinétiques semblent comporter une étape lente jusqu'à 24 heures de réaction. [7]

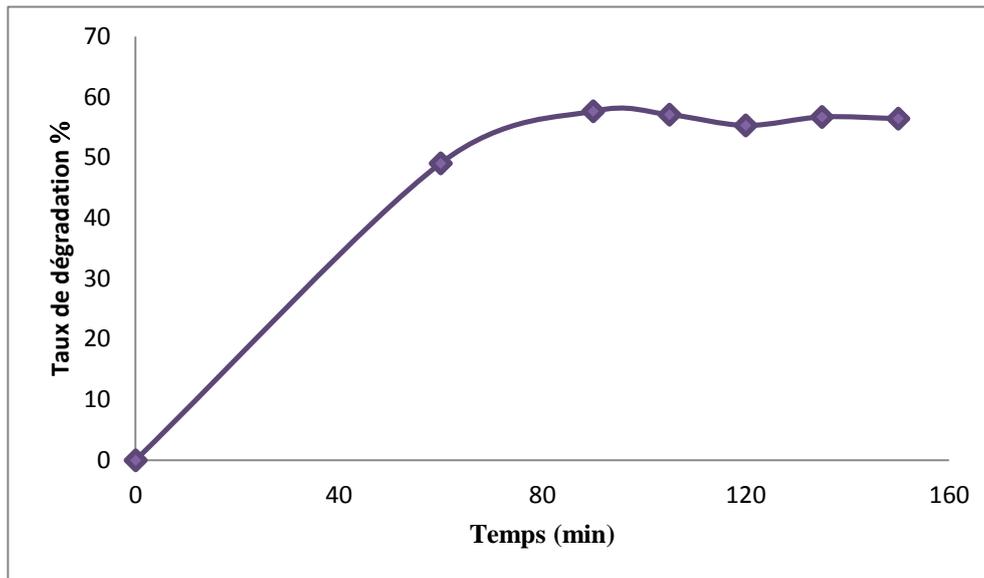


Figure V.8 : Effet de temps de l'Aniline par traitement de KMnO_4

V.3.1.2. Effet de la concentration de KMnO_4

Le permanganate de potassium (KMnO_4) est un agent oxydant puissant utilisé dans le traitement des eaux pour éliminer le fer, le manganèse, et certains composés organiques. La concentration de KMnO_4 est cruciale pour son efficacité et doit être ajustée en fonction de la composition de l'eau à traiter. Un excès de KMnO_4 peut entraîner une coloration rose de l'eau traitée. [8]

Les effets de la concentration de KMnO_4 sont comme suivant :

- **Élimination du fer et du manganèse:** Une concentration adéquate de KMnO_4 permet d'oxyder le fer et le manganèse en des formes insolubles, facilitant leur élimination par filtration.
- **Élimination des composés organiques:** KMnO_4 peut oxyder et éliminer divers composés organiques responsables de mauvais goûts, odeurs, et couleurs dans l'eau.
- **Prévention de la croissance d'algues:** KMnO_4 peut être utilisé pour contrôler la croissance d'algues dans les réservoirs d'eau brute.

- **Peroxydation:** KMnO_4 peut être utilisé comme peroxydant pour améliorer l'efficacité des étapes de coagulation-floculation lors du traitement des eaux de surface.
- **Coloration de l'eau:** Un excès de KMnO_4 peut entraîner une coloration rose de l'eau en raison de la présence d'ions permanganate Mn(VII) solubles.

L'effet de la concentration en KMnO_4 sur la capacité d'élimination de l'Aniline par le procédé KMnO_4 est présenté à la (figure V.9). Les résultats ont montré un optimum majeur à 60%, environ de la capacité de ce procédé lorsque la concentration en KMnO_4 atteint 20 mg/l.

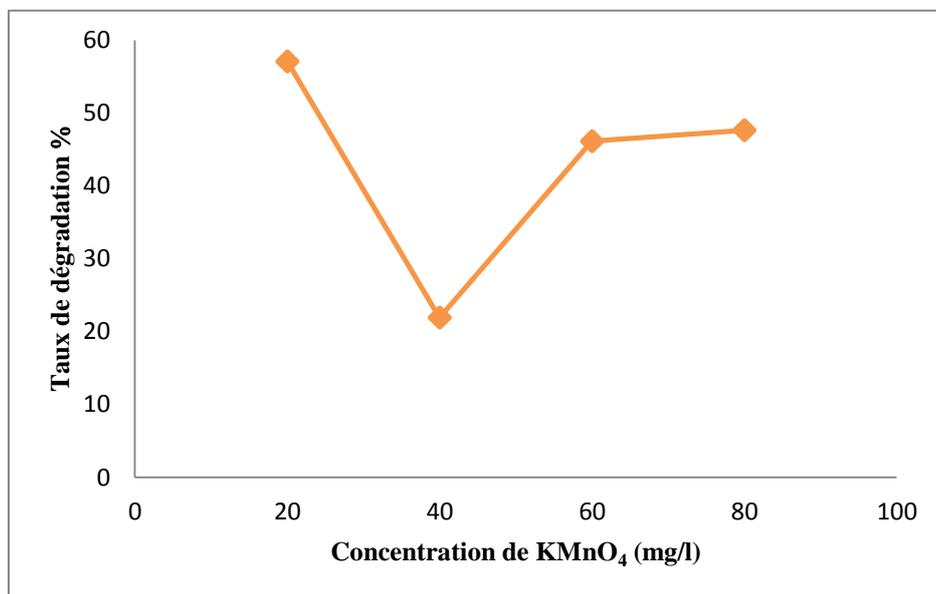


Figure V.9 : Effet de la concentration de KMnO_4 sur l'Aniline

L'oxydation par le KMnO_4 est favorisée pour les forts taux d'oxydant [7]. Dans notre cas on remarque une courbe avec un optimale de taux de dégradation de 60 %, enregistré à concentration 20 mg/l, et au fort concentration de KMnO_4 on observe un taux de 45 % d'élimination de l'aniline par procédés d'oxydation de permanganate de potassium.

V.3.1.3. Effet de la température

La température affecte l'efficacité du traitement de l'eau par le permanganate de potassium (KMnO_4). En général, une température plus élevée favorise la réaction d'oxydation du permanganate, mais elle peut aussi entraîner sa décomposition thermique. Il est donc important de trouver un équilibre et de contrôler la température pour optimiser le processus.

L'effet de la température sur le traitement au permanganate de potassium est résumé comme suivant :

- **Réaction d'oxydation:** Le permanganate de potassium est un agent oxydant puissant utilisé dans le traitement de l'eau pour éliminer les matières organiques, le fer et le manganèse, et pour contrôler la croissance des algues. La vitesse de ces réactions d'oxydation est généralement augmentée par la température.
- **Décomposition thermique:** Le permanganate de potassium solide se décompose lorsqu'il est chauffé à des températures élevées, formant du manganate de potassium, du dioxyde de manganèse et de l'oxygène gazeux. La décomposition thermique se produit à environ 240°C (513 K).
- **Équilibre entre oxydation et décomposition:** Il est donc crucial de contrôler la température lors de l'utilisation du permanganate de potassium. Si la température est trop basse, les réactions d'oxydation peuvent être lentes, tandis que si elle est trop élevée, le permanganate peut se décomposer, réduisant son efficacité.

L'effet de la température sur la capacité d'élimination de l'Aniline par le procédé KMnO_4 est présenté dans la (figure V.10). Les résultats ont montré une augmentation rapide de la capacité de ce procédé lorsque la température s'augmente de 40°C à 100°C . On observe un taux d'élimination environ 60% à température 100°C , cela on à présenté comme température optimale dans notre étude de l'élimination de l'Aniline.

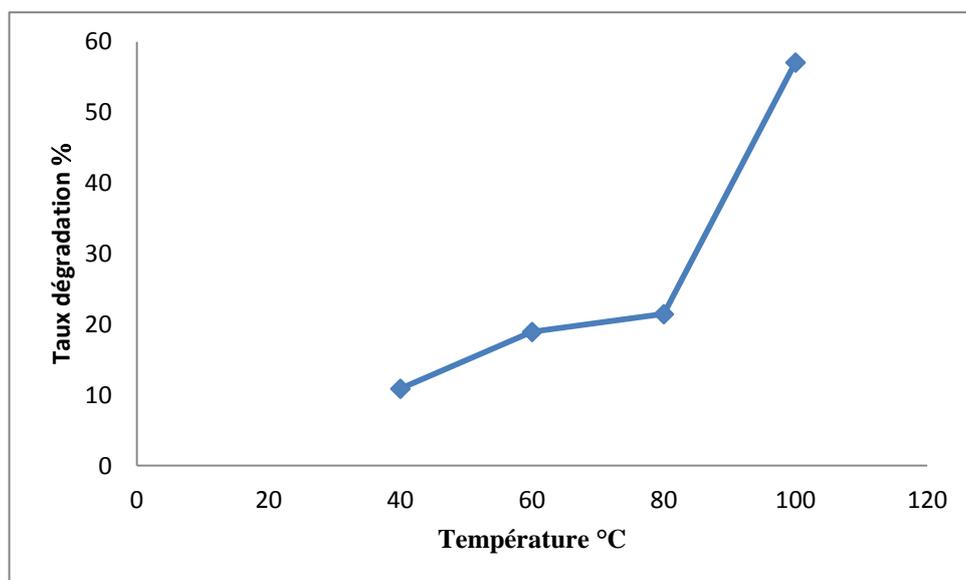


Figure V.10 : Effet de la Température de l'Aniline par traitement de KMnO_4

Selon la courbe tracée, on remarque le taux de dégradation de l'aniline monte légèrement en fonction de la température. Plus la température augmente plus la dégradation est meilleure.

Le permanganate de potassium solide se décompose lorsqu'il est chauffé à des températures élevées, formant du manganate de potassium, du dioxyde de manganèse et de l'oxygène gazeux. L'efficacité du traitement lorsque le permanganate est combiné à un préchauffage à 90°C. [9]

*Pyridine***V.3.1.4. Effet de temps de contact**

Le temps de contact dans le traitement de l'eau par permanganate de potassium (KMnO_4) est un facteur crucial pour l'efficacité de l'oxydation des contaminants. Un temps de contact insuffisant ne permettra pas une réaction complète, tandis qu'un temps excessif peut entraîner des problèmes comme la coloration de l'eau.

L'effet du temps de contact sur la capacité d'élimination de la Pyridine par le procédé KMnO_4 est présenté à la (figure V.11). Les résultats ont montré une augmentation importante de la capacité de ce procédé au cours de tout le temps donné à cette expérience avec environ 50 % de dégradation de la Pyridine. Un temps d'équilibre de 120min a été retenu pour la pyridine.

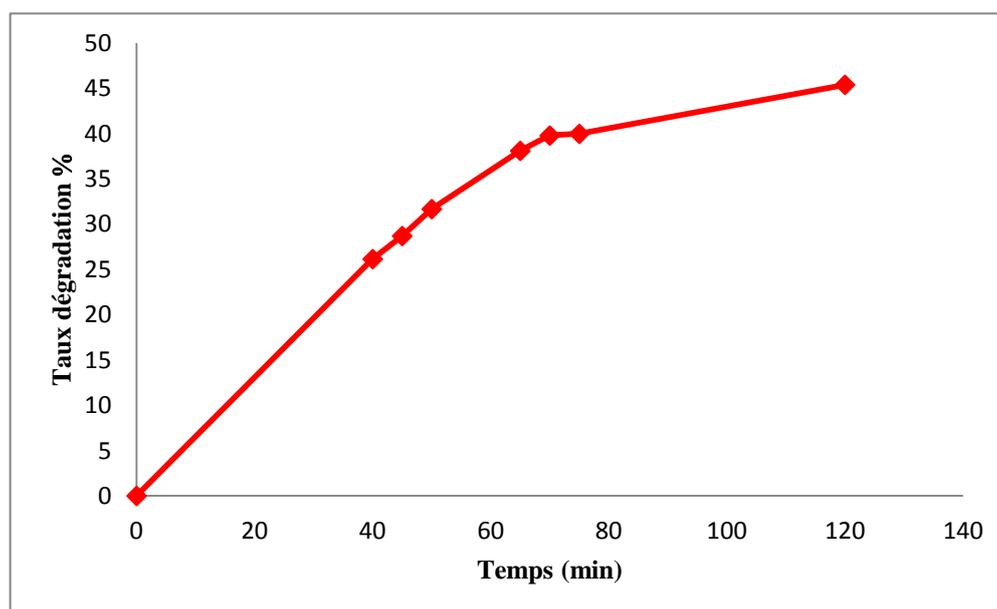


Figure V.11 : Effet de temps de Pyridine par traitement de KMnO_4

En résumé, le temps de contact dans le traitement de l'eau par permanganate de potassium doit être soigneusement contrôlé et ajusté en fonction des caractéristiques spécifiques de l'eau à traiter pour obtenir les meilleurs résultats.

V.3.1.5. Effet de la concentration de KMnO_4

Le traitement de l'eau par le permanganate de potassium (KMnO_4) utilise ses propriétés oxydantes pour éliminer les matières organiques, le fer et le manganèse dissous. Une concentration adéquate de KMnO_4 permet une oxydation efficace des contaminants, améliorant ainsi la qualité de l'eau. Cependant, un excès de permanganate peut entraîner une coloration rose de l'eau, indiquant une surdose.

Des études de terrain ont confirmé l'efficacité du KMnO_4 pour réduire le manganèse dissous dans les eaux potables à des concentrations inférieures à 0,02 mg/L, respectant les normes sanitaires internationales [10].

L'influence de la concentration en permanganate de potassium (KMnO_4) sur l'efficacité d'élimination de la pyridine a été examinée, comme présenté à (la figure V.12). Les résultats expérimentaux indiquent qu'une concentration de 20 mg/L en KMnO_4 permet d'atteindre un taux d'élimination d'environ 50 %. Suit, une augmentation de la concentration jusqu'à 40 mg/L entraîne une diminution progressive de l'efficacité du procédé, celle-ci chutant à près de 30 %, suggérant ainsi une possible inhibition ou saturation du mécanisme d'oxydation au-delà d'un certain seuil de concentration.

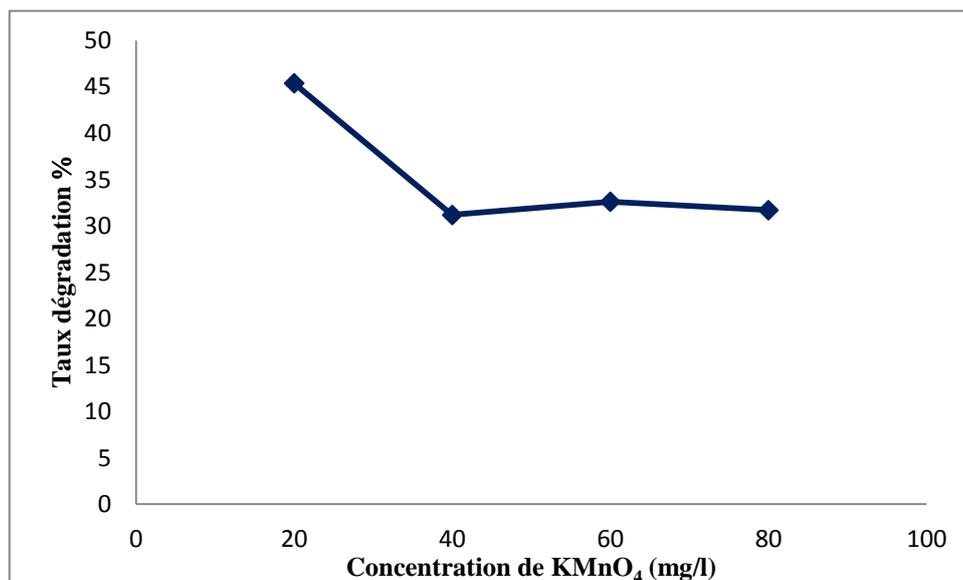


Figure V.12 : Effet de la concentration de KMnO_4 de Pyridine

V.3.1.6. Effet de la température

L'effet de la température sur le traitement de l'eau par permanganate de potassium (KMnO_4) est significatif, car la température influence la vitesse de réaction et l'efficacité du processus d'oxydation. En général, une température plus élevée favorise une oxydation plus rapide et plus complète des matières organiques et des contaminants. Cependant, il est important de noter que la décomposition thermique du KMnO_4 peut se produire à des températures élevées (environ 240°C). [11]

L'influence de la température sur la capacité d'élimination de la pyridine par le procédé d'oxydation au permanganate de potassium (KMnO_4) est présentée à la figure V.13. Les résultats obtenus indiquent une légère amélioration de l'efficacité du procédé à 40°C , avec un taux de dégradation atteignant 25 %. En outre, une augmentation significative de la capacité d'oxydation a été observée à 100°C , atteignant environ 50 %.

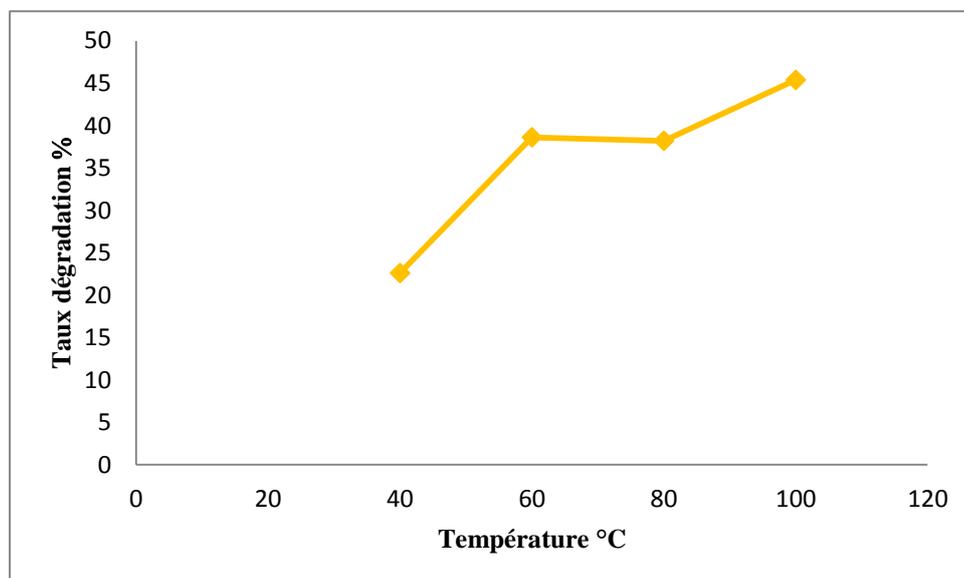


Figure V.13 : Effet de la Température de Pyridine par traitement de KMnO_4

Selon la courbe tracée, on remarque le taux de dégradation de la Pyridine comme l'aniline, on constate une légère montée en fonction de la température. Plus la température augmente plus la dégradation est meilleur.

V.3.2. Interprétation des résultats

Le traitement de l'eau par le permanganate de potassium (KMnO_4) implique plusieurs paramètres clés pour son efficacité et sa sécurité. L'oxydation du fer, du manganèse et des matières organiques sont les principales réactions obtenues avec le permanganate. Les paramètres importants à considérer sont la concentration en permanganate, le pH, le temps de contact, et la température. Le dosage dépend de la qualité de l'eau et du niveau de traitement souhaité, généralement entre 1 et 3 grammes par 1000 litres d'eau. L'oxydation est favorisée par un pH basique et un temps de contact adéquat.

Les paramètres clés et leur interprétation est comme suivant :

1. Concentration en permanganate de potassium:

Une concentration trop faible ne permettra pas une oxydation complète des contaminants. Aussi, une concentration trop élevée peut entraîner la coloration de l'eau en rose, un excès de manganèse dissous et des sous-produits indésirables. Le dosage doit être ajusté en fonction de la qualité de l'eau et des contaminants présents. Comme on a obtenue dans notre cas des polluants tels que l'Aniline et la Pyridine, une concentration de permanganate de potassium égale 20 mg/L.

2. Temps de contact:

Un temps de contact suffisant est nécessaire pour permettre aux réactions d'oxydation de se produire. Le temps de contact peut varier en fonction de la concentration en permanganate, du pH et des contaminants présents. Dans notre étude on a une optimisation de temps à l'équilibre environ 120min pour les deux polluants.

3. Effet de la température:

Une température élevée peut accélérer les réactions d'oxydation. Comme le montre notre résultat une température optimale environ 100°C.

En résumé, le traitement de l'eau par le permanganate de potassium est une méthode efficace pour l'oxydation de certains contaminants, mais il est important de contrôler les paramètres clés pour garantir son efficacité et sa sécurité. L'ajustement de la concentration, du pH, du temps de contact et de la température est essentiel pour obtenir des résultats optimaux.

V.4. Conclusion

L'élimination chimique des composés organique nitrés peut être évaluée par différents processus tels que : l'Oxydation, réduction, ou par réaction avec d'autres composés chimiques. Dans notre travail, nous avons obtenue des résultats de la dégradation des polluants (Aniline et la Pyridine), par traitement par les procédés d'Oxydation chimiques (Traitement Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et par permanganate de potassium KMnO_4).

En traitement des eaux, le procédé de Fenton et l'oxydation par KMnO_4 présentent des avantages et des inconvénients distincts. Le Fenton est efficace pour la dégradation de composés organiques, mais nécessite un contrôle du pH strict (acide) et peut être affecté par la présence de certains ions. Le KMnO_4 , quant à lui, est un oxydant puissant qui peut traiter une large gamme de polluants [12], mais il peut générer des sous-produits indésirables et nécessite une gestion des boues formées. Le choix du procédé dépendra des caractéristiques spécifiques de l'eau à traiter et des contraintes environnementales et économiques.

Commençant par le procédé de Fenton. Les avantages sont :

Tableau V.1 : Les avantages et les incovénients de procédé de Fenton

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Peut être combiné avec d'autres procédés (biologiques, membranaires) pour une meilleure efficacité. - Dégradation efficace de nombreux composés organiques. - Faible investissement initial (dans le cas de l'électro-Fenton). 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessité d'un pH acide (3-4) pour fonctionner correctement, ce qui peut nécessiter une neutralisation préalable. - Peut être sensible à la présence d'inhibiteurs (ions sulfate, chlorure). - Génération de boues contenant des ions fer.

Par contre les avantages et inconvénients du procédé KMnO_4 est comme suivant :

Tableau V.2 : Les avantages et inconvénients du procédé KMnO_4 [13]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">- Oxydant puissant, efficace sur une large gamme de polluants.- Peut être utilisé dans un large intervalle de pH.	<ul style="list-style-type: none">- Génère des sous-produits de manganèse qui peuvent être toxiques.- Nécessite une gestion des boues formées (précipitation du manganèse).- Coût potentiellement plus élevé que le Fenton, en particulier si des quantités importantes de KMnO_4 sont nécessaires.

Le choix entre le procédé de Fenton et l'oxydation par KMnO_4 dépendra des caractéristiques spécifiques de l'eau à traiter. Le Fenton est particulièrement adapté pour les eaux contenant des composés organiques récalcitrants et peut être une option économique si le pH peut être facilement contrôlé. Le KMnO_4 est une option plus polyvalente, mais nécessite une gestion attentive des sous-produits et des boues. Dans certains cas, une combinaison des deux procédés peut être envisagée pour optimiser l'efficacité du traitement.

V. Références

- [1] I.Kyu Kim. S.Young Jung, «Degradation of aniline by liquid ferrate(VI),» Science Direct, vol. 136, pp. 245-251, 2018.
- [2] D. Karin, «« Oxydation chimique - Peroxyde (Réactif de Fenton) - ex situ » publié dans le guide de l'orientation pour la sélection de technologies,, 2009.
- [3] B. Pivetz, Scott G. Huling, «In-Situ Chemical Oxidation,» 2006.
- [4] P. Drogui, G. Mercier, J. François Blais, F. Zaviska, «Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires,» vol. 22, n° % 14, 2009.
- [5] Carlson, Adriano, D. «Environmental impacts of arsenic in soils and groundwater,» Review of Environmental Contamination and Toxicology.
- [6] R.P, Wiley, Schwarzenbach, «Environmental Organic Chemistry.».
- [7] S. S.Guergazi, «Action oxydative du permanganate de potassium sur la matiere organique des eaux naturelles,» n° % 16, pp. 53-59.
- [8] M. Draga, «Procédé de traitement d'une pollution aux composés,» 2009.
- [9] B. Ranc, «Oxydation chimique in situde la zone non saturée de sols contaminés par du goudron de houille : du laboratoire au terrain,» 2017.
- [10] Who, «Guidelines for Drinking-water Quality 4th Edition,» World Health Organization, 2017.
- [11] Neil. R, Thomson, James. F, Barker, Steven P. Forsey a, «Oxidation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons by permanganate,» p. 628–636, 2010.
- [12] M. Crimi, Neil R. Thomson, Wilson. S, Clayton, Michael. C, Marley, Robert L. Siegrist, «IN SITU Chemical Oxidation,» p. 253–305, 2014.
- [13] «Toxicité du permaganate de potassium,» 2023.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion et perspectives

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de deux thématiques : traitement par voie physique (processus d'adsorption) et traitement par voie chimique (processus d'oxydation).

L'objectif principal de cette thèse et de l'élimination des composés organique nitrés soluble dans les eaux usées. Les composés organiques nitrés, tels que l'Aniline et la Pyridine, se distinguent par leur toxicité, leur faible biodégradabilité et leur récurrence dans les rejets industriels. Face aux limites des procédés conventionnels de traitement, des technologies alternatives comme l'adsorption et l'oxydation chimique avancée (Fenton, permanganate de potassium) offrent des perspectives prometteuses.

Dans un premier temps, une étude de l'adsorption, notamment sur des matériaux d'origine résiduelle, allie efficacité, économie et durabilité. Une caractérisation physico-chimique approfondie des boues a été menée pour d'évaluer le potentiel de valorisation de boues primaires issues du traitement des lixiviats d'une décharge de Mascara (Algérie), en tant que matériau adsorbant pour l'élimination de composés organiques nitrés (Aniline et Pyridine). Les analyses par diffraction des rayons X ont révélé la présence de phases cristallines et amorphes. Le matériau présente une structure mésoporeuse avec une taille moyenne de pores de 3,85 nm et une surface spécifique de 7,38 m²/g, valeur modérée comparée à d'autres types de boues d'alun rapportées dans la littérature. Le point de zéro charge (pH_{pzc}) a été déterminé à 4,9, ce qui permet de prédire le comportement de la surface selon le pH du milieu, élément clé dans les mécanismes d'adsorption.

L'étude de l'adsorption de l'Aniline et de la Pyridine a permis d'optimiser les conditions expérimentales (pH, masse d'adsorbant, temps de contact, température). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un pH égale 5 et un temps de contact d'une heure pour l'Aniline, et un pH égale 3 avec un temps de 30 min pour la Pyridine. Les données d'adsorption de l'Aniline s'ajustent bien au modèle isotherme de Freundlich, suggérant un processus multicouche, tandis que celles de la Pyridine sont mieux décrites par le modèle de Dubinin-Radushkevich, indiquant une adsorption physique. Dans les deux cas, la cinétique est bien décrite par le modèle de pseudo deuxième-ordre (PSO). L'analyse thermodynamique a confirmé que l'adsorption de l'Aniline est spontanée et endothermique, alors que celle de la Pyridine, bien qu'endothermique, n'est pas spontanée aux températures testées.

En deuxième temps, un traitement chimique par oxydation Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et le permanganate de potassium KMnO_4 a été réalisé. Le procédé de Fenton a montré une bonne efficacité pour la dégradation de l'Aniline, mais nécessite un pH strictement acide, avec une température ambiante permet d'obtenir un taux de 90% de dégradation de l'Aniline. Le procédé par le KMnO_4 , est plus simple à manipuler, s'est révélé efficace dans une plage de pH basique avec une température élevée, permet d'obtenir un taux environ 60% d'élimination. Le choix entre ces deux procédés dépend fortement de la nature des polluants, des conditions opératoires et des contraintes économiques et environnementales. Une combinaison des deux peut également être envisagée pour améliorer l'efficacité du traitement.

Ces travaux montrent que les procédés d'adsorption et d'oxydation chimique étudiés, offrent des solutions complémentaires pour la dépollution des effluents contenant des composés organiques nitrés dans les eaux usées.

Les résultats encourageants de ce travail ouvrent plusieurs perspectives prometteuses pour la poursuite des recherches :

- ✚ Optimiser les paramètres opératoires (pH, dose d'adsorbant, température, temps de contact) pour chaque polluant, dans le but d'affiner les conditions de traitement et d'atteindre une efficacité maximale à moindre coût.
- ✚ Études complémentaires sur la structure de surface de la boue après traitement, pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption et de dégradation.
- ✚ Approche combinée : développement de systèmes hybrides combinant adsorption et oxydation chimique en séquence ou en réacteur unique afin d'optimiser la cinétique de décontamination et la dégradation totale des polluants.
- ✚ Étudier la stabilité et la durabilité de l'adsorbant, notamment à travers des tests de réutilisation ou de recyclage, afin de déterminer sa capacité à maintenir ses propriétés après plusieurs cycles de traitement.
- ✚ Analyser les sous-produits issus des procédés d'oxydation, en particulier ceux générés par le traitement Fenton ou le permanganate de potassium, pour s'assurer de l'absence de dérivés toxiques ou réfractaires dans l'eau traitée.
- ✚ Étendre le protocole expérimental à d'autres polluants organiques azotés, présentant des structures ou des propriétés similaires à l'aniline et à la pyridine, afin d'évaluer la polyvalence du système développé.

- ✚ Comparer la performance de la boue valorisée à d'autres adsorbants économiques, tels que les charbons activés issus de déchets agricoles ou industriels, en vue de positionner le matériau étudié dans un contexte plus large de solutions accessibles et durables.